

Nanoporöse Metalloxid-Spinelle
Synthese, Charakterisierung und Verwendung als
Gas-Sensoren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Fakultät der Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegt von

Patrick Schnippering

Paderborn, Oktober 2021

Vorwort

Diese Dissertation entstand im Zeitraum 02.03.2015 bis 31.08.2019 im Arbeitskreis von
Prof. Dr. Michael Tiemann an der Universität Paderborn.

Gutachter: Prof. Dr. Michael Tiemann
 PD. Dr. Hans Egold

Tag der Disputation: 17.01.2022

Vorwort

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass mir die geltende Promotionsordnung bekannt ist und ich die vorliegende Arbeit eigenständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe.

Ich habe an keiner anderen Stelle eine Eröffnung des Promotionsverfahrens beantragt und die vorliegende Dissertation wurde von keinem anderen Fachbereich bzw. keiner anderen Fakultät abgewiesen

Weiterhin erklärt der Autor, dass kein persönliches finanzielles Interesse an der Veröffentlichung dieser Arbeit vorliegt.

Paderborn, den 28.10.2021

A handwritten signature in black ink, reading "P. Schnippering". The signature is written in a cursive style with a horizontal line underneath the name.

Unterschrift

Mündliche Präsentation

“Mesoporous Metal Oxide Spinel by Various Synthesis Routes”

P. Schnippering, M. Tiemann; 30. *Deutsche Zeolith Tagung*; Kiel; 03/2018.

Posterpräsentationen

“Synthesis of Metal Ferrits by Nanocasting”

P. Schnippering, S. Amrehn, S. Haffer, R. Marschall, M. Tiemann; 27. *Deutsche Zeolith Tagung*; Oldenburg; 02/2015.

“Covalent Functionalisation of Mesoporous SiO₂ with Phosphonic Acids”

P. Schnippering, M. Schmitz, T. Heckel, C. Weinberger, H. Marsmann, M. Tiemann, R. Wilhelm; 27. *Deutsche Zeolith Tagung*; Oldenburg; 02/2015.

“Synthesis of Mesoporous Magnesium Ferrite (MgFe₂O₄) via Nanocasting Route”

P. Schnippering, M. Tiemann; 28. *Deutsche Zeolith Tagung*; Gießen; 03/2016.

“Synthesis of Mesoporous Cobalt Oxide (Co₃O₄) Using a Simplified Nanocasting Technique”

P. Schnippering, M. Tiemann; 29. *Deutsche Zeolith Tagung*; Frankfurt; 03/2017.

“Influence of the Synthesis Atmosphere on the Gas Sensing Properties of mesoporous Cobalt Oxide (Co₃O₄)”

P. Schnippering, M. Tiemann; 31. *Deutsche Zeolith Tagung*; Dresden; 03/2019.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Menschen herzlich bedanken, die mich bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Bei Prof. Dr. Michael Tiemann bedanke ich mich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das in mir gelegte Vertrauen und der Hilfestellung bei sämtlichen Fragen rund um die Arbeit.

Den Mitgliedern der Prüfungskommission danke ich für die Annahme der Arbeit und damit der Möglichkeit zur Promotion.

Ein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern der Arbeitskreise von Prof. Dr. Michael Tiemann und Dr. Thorsten Wagner. Ich fühlte mich vom ersten Tag dort gut aufgehoben und auch die Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeit waren mir stets eine große Freude. Insbesondere möchte ich mich dabei bei Marc Hartmann für die zwei abwechslungsreichen Wochen in China bedanken.

Dr. Thorsten Wagner und Andrej Paul danke ich für die Unterstützung bei Fragen rund um die sensorischen Messungen.

Dr. Theresa de los Arcos, Gisela Jünneemann-Held und Stefan Knust (Arbeitskreis Prof. Dr. Guido Grundmeier) danke ich für die Messungen im Bereich der Raman-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie und die Unterstützung bei der korrekten Interpretation der Spektren.

Manuel Traut und Nadine Buitkamp (Arbeitskreis Prof. Dr. Wolfgang Bremser) danke ich für die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie und den thermogravimetrischen Messungen.

Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus (Universität Halle) möchte ich für die magnetische Charakterisierung der Proben danken und Prof. Dr. Roland Marschall (ehemals Universität Gießen; jetzt Bayreuth) danke ich für die Aufnahmen der Transmissionselektronenspektroskopie sowie der Unterstützung bei Fragestellungen rund um die Synthese des Magnesiumferrits.

Bei meinen Studenten David Becker, Josefin Boche (Universität Marburg), Sebastian Fricke, Lu Liu und Yuyin Zhang danke ich sehr für die Unterstützung in der Laborarbeit. Besonderen Dank möchte ich dabei dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) aussprechen, der mir im Rahmen des RISE-Programms die Zusammenarbeit mit den internationalen Studenten Kelly Nietro (Texas A&M University; Houston; USA) und Nicola Ede (University of Oxford; GB) ermöglicht hat.

Abschließend danke ich besonders herzlich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung besonders in den manchmal nicht einfachen Zeiten während der Anfertigung dieser Dissertation.

Für meine Freunde und Familie

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I-II
Tagungsbeiträge	III
Danksagung	IV
Inhaltsverzeichnis	VI-VIII
Abkürzungsverzeichnis	IX-X
Kurzfassung	1
Abstract	2
1. Einleitung	3-4
2. Theoretische Grundlagen	
2.1. Synthese nanoporöser Materialien	5
2.1.1. "Soft-Templat" Verfahren	6-9
2.1.2. "Hard-Templat"-Verfahren	10-13
2.2. Metalloxide mit <i>Spinell</i> -Struktur	14-16
2.3. Magnetische Eigenschaften von Metalloxiden mit <i>Spinell</i> -Struktur	17-19
2.4. Elektronische Eigenschaften von Metalloxiden mit <i>Spinell</i> -Struktur	20
2.5. Cobalt(II,III)oxid als resistiver Sensor für Kohlenmonoxid (CO)	
2.5.1. Grundlagen resistiver Gas-Sensoren	21-26
2.5.2. Cobalt(II,III)oxid als Gas-Sensor für Kohlenmonoxid	27-28
3. Charakterisierungsmethoden	
3.1. Grundlagen der Röntgenpulverdiffraktometrie	29-31
3.2. Grundlagen der N ₂ -Physisorption	32-35
4. Experimenteller Teil	
4.1. Verwendete Geräte	36-41
4.2. Synthesevorschriften	
4.2.1. Synthese von nanoporösem Siliziumdioxid (<i>SBA-15</i> und <i>KIT-6</i>)	42
4.2.2. Synthese von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid in einem <i>KIT-6</i>	42

Inhaltsverzeichnis

4.2.3. Synthese von Cobalt(II,III)oxid	
modifiziert mit Nickel(II)/Eisen(II)/Eisen(III)	43
4.2.4. Synthese von porösem Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Eisen(II)	43
4.2.5. Entfernen der Strukturmatrix	43
4.3. Synthese von porösem Magnesiumferrit (MgFe_2O_4)	
4.3.1. Synthese von <i>bulk</i> -Magnesiumferrit als Referenzmaterial	44
4.3.2. "Wet-Impregnation"-Methode	44
4.3.3. "Two-Solvent"-Methode	44
4.3.4. Kombination von "Two-Solvent" und Schmelzimpregnierung	44
4.3.5. Entfernen der Strukturmatrix	44
4.3.6. Fällungsmethode	44
4.3.7. "Sol-Gel"-Verfahren	45
4.3.8. Kombination von "Wet-Impregnation" und "Sol-Gel"	45-46
5. Ergebnisse und Diskussion	
5.1. Charakterisierung des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (Co_3O_4)	
5.1.1. Eigenschaften des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids	47-50
5.1.2. Einfluss der Syntheseatmosphäre auf die strukturellen Eigenschaften von Cobalt(II,III)oxid	51-56
5.2. Einfluss von Nickel(II) auf die Struktur von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid	57-60
5.3. Einfluss von Eisen auf die Struktur von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid	61-65
5.3.1. Einfluss der Syntheseparameter auf die strukturellen Eigenschaften des mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxids	66-68
5.3.2. Variation der Strukturmatrix	68-69
5.3.3. Einfluss des Eisen(II)-Gehaltes auf die Struktur des Cobalt(II,III)oxids	70-71

Inhaltsverzeichnis

5.4. Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid als Halbleiter-Sensor für Kohlenmonoxid (CO)	
5.4.1. Einstellung der Messparameter	72-74
5.4.2. Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid	75-82
5.4.3. Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid (N ₂)	83-87
5.4.4. Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Nickel(II)	88-91
5.5. Synthese von nanoporösem Magnesiumferrit (MgFe ₂ O ₄)	
5.5.1. Zersetzung des Präkursor-Gemisches gelöst in Wasser oder Ethanol	92-95
5.5.2. Charakterisierung des Magnesiumferrits aus einem <i>SBA-15</i>	96-101
5.5.3. Eigenschaften des Magnesiumferrits aus der Fällungsmethode	102-104
5.5.4. Eigenschaften des Magnesiumferrits aus dem "Sol-Gel"-Verfahren	106-107
5.5.5. Kombination der "Wet-Impregnation"-Methode mit dem "Sol-Gel"-Verfahren	108-114
5.6. Magnetische und elektrische Charakterisierung der Magnesiumferrit-Nanopartikel	115-119
6. Zusammenfassung	120-122
7. Ausblick	123
8. Quellenverzeichnis	124-131
9. Abbildungsverzeichnis	132-140
10. Tabellenverzeichnis	141-142
Anhang A1: Charakterisierung der Strukturmatrix	A1-A2
Anhang A2: Thermogravimetrische Analyse des Cobalt(II)nitrats	A3-A5
Anhang A3: Wachstum des Cobalt(II,III)oxids in den Poren des <i>KIT-6</i>	A6-A8
Anhang A4: Tabellarische Auswertung der Gasmessungen	A9-A14
Anhang A5: Chemikalienverzeichnis	A15-A18
Anhang A6: Verwendete Proben für diese Arbeit	A19-A21

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

α	Belegungsgrad [/]
A_{BET}	Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
β	Integralsbreite [/]
B	Magnetische Flussdichte [T]
BET	<u>B</u> runnauer, <u>E</u> mmett, <u>T</u> eller
BJH	<u>B</u> arrett, <u>J</u> oyner, <u>H</u> alenda
γ	Oberflächenspannung [N/m]
c_M	Kritische Mizellenkonzentration (mol/L)
2δ	Dicke Verarmungsrandschicht [nm]
D	Kristallitgröße [nm]
D_P	Porendurchmesser [nm]
$D_{P,BJH}$	Porendurchmesser aus BJH-Model [nm]
$D_{P,NLDFT}$	Porendurchmesser aus NLDFT [nm]
DC	Gleichstrom (" <u>D</u> irect <u>C</u> urrent") [A]
DTA	Differenziale Thermoanalyse
DTG	Differenziale Thermogravimetrie
E	Photonen-Energie [eV]
EDX	<u>E</u> nergie <u>d</u> ispersive <u>R</u> öntgen-Spektroskopie
EO/E	(Poly-)ethylenoxid
FWHM	Halbhöhenbreite (<u>F</u> ull <u>W</u> idth at <u>H</u> alf <u>M</u> aximum)
G	Leitfähigkeit [S]
H	Magnetfeldstärke [Oe (= $80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$)]
H_C	Koerzitivfeldstärke [$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$]
IZ	<u>I</u> mprägnierungs <u>z</u> yklen [/]
JCPDS	<u>J</u> oint <u>C</u> ommittee on <u>P</u> ower <u>D</u> iffraction <u>S</u> tandards
k	Scherrer-Konstante [/]
KIT	<u>K</u> orean <u>I</u> nstitute of <u>T</u> echnology
LFSE	<u>L</u> iganden <u>f</u> eld <u>s</u> tabilisierungs <u>e</u> nergie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
μ	Magnetische Permittivität [$\text{J} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^2$]
μ_0	Magnetische Permittivität im Vakuum [$4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^2$]
M	Magnetisierung [$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$]
M_S	Sättigungsmagnetisierung [$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$]
m_{AK}	Maximale Arbeitsplatzkonzentration [ppm]
n_m	Stoffmenge des Adsorptivs in der Monolage [mol]

Abkürzungsverzeichnis

ϕ	Austrittsarbeit Elektronen [eV]
p_o	Außendruck [bar]
p_p	Druck innerhalb der Pore [bar]
PO/P	(Poly-)propylenoxd
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<u>P</u> owder <u>X</u> - <u>R</u> ay- <u>D</u> iffraction)
$\theta / 2\theta$	Einfallswinkel Röntgenstrahl [°]
Θ	Belegungsgrad Adsorptiv [/]
Θ_{ges}	Gesamter Belegungsgrad Adsorptiv [/]
ϕ	Kritischer Randwinkel [°]
r_K	Kelvinradius [nm]
r_p	Porenradius [nm]
SBA	<i>University of California; <u>S</u>anta <u>B</u>arbara</i>
SDA	struktur <u>d</u> irigierendes <u>A</u> gens
T_B	Blocktemperatur
T_H	Messtemperatur [K]
t_p	Dicke Porenwand [nm]
TEOS	<u>T</u> etra <u>e</u> thyl <u>o</u> rtho <u>s</u> ilicat
TGA	<u>T</u> hermogravimetrische <u>A</u> nalys <u>e</u>
TIC	Totaler Ionenstrom (<u>T</u> otal <u>I</u> on- <u>C</u> urrent) [A]
ν	Wellenzahl [cm ⁻¹]
V_{N_2}	Adsobiertes Volumen an Stickstoff [cm ³ ·g ⁻¹]
$V_O^{\bullet\bullet} / V_{Co}^{(8/3)^{\bullet}}$	Sauerstoff-Fehlstelle
V_p	Porenvolumen [cm ³ ·g ⁻¹]
χ	Magnetische Suszeptibilität
x	Inversionsgrad [/]
XPS	<u>X</u> -Ray- <u>P</u> hotoelectron- <u>S</u> pectroscopy

Kurzfassung

Seit der Entwicklung geordnet-nanoporöser Strukturen (*MCM*-Serie) im Jahr 1992, hat sich das "*Nanocasting*"-Verfahren für die Synthese nanostrukturierter Funktionsmaterialien etabliert. Dabei wird eine Vorläuferverbindung (z.B. Metallsalz) in einer Strukturmatrix (z.B. Siliziumdioxid) thermisch umgesetzt. Die poröse Struktur des so hergestellten Metalloxids stellt den negativen Abdruck der Strukturmatrix ("*Replika*") dar.

Diese Methode wird in dieser Arbeit für die Synthese von Cobalt(II,III)oxid (Co_3O_4) und Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) verwendet.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Charakterisierung (u.a. Röntgenpulverdiffraktometrie; N_2 -Physisorption; Elektronenmikroskopie) des nanoporösen Co_3O_4 vorgestellt.

Der Einfluss der Syntheseatmosphäre sowie des Einbaus von Eisen/Nickel auf die strukturellen Eigenschaften des Co_3O_4 wird diskutiert.

Der Fokus dieses Abschnitts liegt in der Verwendung des Materials als Halbleiter-Sensor für Kohlenmonoxid. Der Einfluss der Syntheseatmosphäre sowie des Einbaus von Nickel auf die sensorischen Eigenschaften von Co_3O_4 wird dargestellt.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt die Charakterisierung des nanoporösen MgFe_2O_4 .

Es wird eine bisher nicht in der Literatur beschriebene Synthese (Kombination einer "*Nanocasting*"-Methode mit einem "*Sol-Gel*"-Verfahren) vorgestellt. Dabei findet eine interessante Änderung des Wachstumsmechanismus des Metalloxids in den Poren der Strukturmatrix statt.

Weiterhin werden die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der MgFe_2O_4 -Nanopartikel untersucht. Aufgrund ihrer günstigen elektronischen Bandlücke ($\sim 2\text{eV}$) stellen sie ein interessantes Material für photokatalytische Anwendungen dar.

Abstract

Since the development of ordered-nanoporous structures (*MCM-Series*) in 1992 the so called “*Nanocasting*”-method has been established for the synthesis of nanostructured functional materials.

There a precursor (i.e., metal salt) is thermally converted inside the pores of a structure matrix (i.e., SiO_2). The porous structure of the resulting metal oxide is the negative replica of the structure matrix.

In this work it is used for the synthesis of porous cobalt(II,III)oxide (Co_3O_4) and magnesium ferrite (MgFe_2O_4).

The thesis is divided into two parts:

First the characterisation (Powder X-Ray Diffraction; N_2 -Physisorption; Electron microscopy) of the nanoporous cobalt(II,III)oxide is presented. There the influence on the structural parameters of the material by variation of the atmosphere during the thermal treatment and the introduction of Nickel and iron into the cobalt(II,III)oxide is discussed.

The main focus of this part is cobalt(II,III)oxide as semiconducting sensor material for carbon monoxide. The influence of variation of the atmosphere during the thermal treatment and the introduction of nickel into the structure on the sensorily properties of the cobalt(II,III)oxide is presented.

The second part deals with the characterisation of the nanoporous magnesium ferrite.

This includes a new synthesis approach by combining “*Nanocasting*” with a “*Sol-Gel*”-method. Here an interesting change of the growth mechanism of the metal oxide inside the pores of the structure matrix is observed.

Furthermore, the magnesium ferrite nanoparticles are characterised regarding their magnetically and electrical properties. Because of a favourable electrical band gap around 2 eV, it is a promising material for photocatalytic reactions.

1. Einleitung

1. Einleitung

In den letzten Jahren sind nanostrukturierte Materialien (Größenordnung 10^{-9} m bis 10^{-7} m) in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses geraten. Der Grund dafür besteht unter anderen in ihren interessanten elektronischen und magnetischen Eigenschaften die sich aus deren geringer Größe ergeben (*quantum size effects*, z.B. Superparamagnetismus (vgl. **Abschnitt 2.3**). In der Natur können Materialien mit geordneter Struktur im Bereich von Mikro-/Nanometer bei vielen Organismen gefunden werden. So verdankt zum Beispiel das Blatt der Lotusblume (*Nelumbo nucifera*) seiner Mikrostruktur einen wasser- und schmutzabweisenden Charakter.^[1]

Auch bei den männlichen Individuen des Pfau (*Pavo cristatus*), wird durch Lichtbrechung an nanoskalierten Melanin-Einheiten (**Abbildung 1**) der charakteristisch blau-schimmernde Effekt des Federkleides erzeugt.^[2,3]

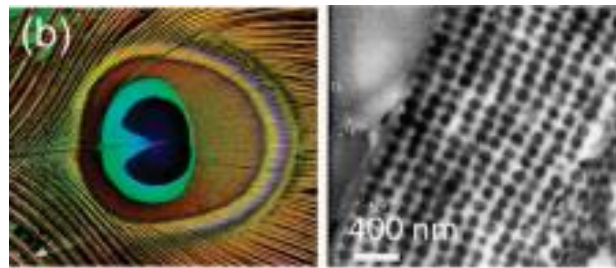


Abbildung 1: Photonischer Effekt der Pfauenfeder (linke Seite) durch eine geordnete Nano-Struktur von Melanin-Einheiten (rechte Seite).^[3]

Für technische Anwendungen spielen poröse Materialien eine wichtige Rolle. Dies sind Festkörper, die Vertiefungen auf der Oberfläche aufweisen, die über Kanäle miteinander verknüpft sind. Dadurch können Stoffe (z.B. Gasteilchen) über eine deutlich höhere Oberfläche im Vergleich zum nicht porösen *bulk*-Material verteilt oder hindurchgeleitet werden.^[4] Dies hat eine signifikante Erhöhung der katalytischen Aktivität des Materials zur Folge. Aus diesem Grund werden diese Materialien in vielen Anwendungsgebieten bereits erfolgreich eingesetzt, z.B. als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien^[5–7]; in der (Photo-)Katalyse^[8–14] oder in der Gas Sensorik.^[15–19] Die Charakterisierung nanoporöser Materialien ist in **Abbildung 2** anhand eines zweidimensionalen hexagonalen Porensystems dargestellt.

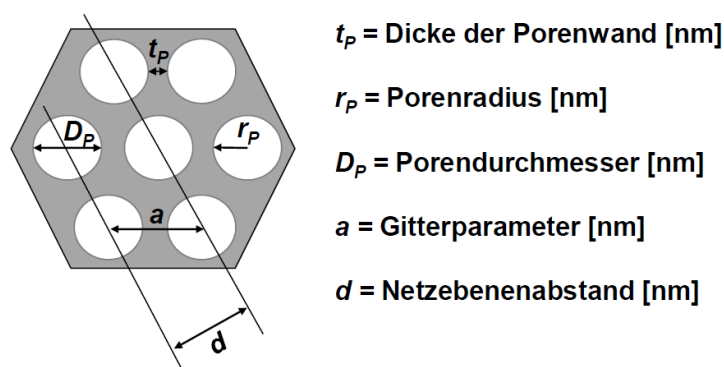


Abbildung 2: Wichtige Kenngrößen geordnet-nanoporöser Materialien am Beispiel eines hexagonalen Porensystems.(varierte Darstellung aus Referenz^[20])

1. Einleitung

Ein wichtiger Parameter ist der Porenradius r_p bzw. der Porendurchmesser D_p (im weiteren Verlauf als Porengröße bezeichnet) des Materials. Gemäß der Definition von IUPAC werden poröse Materialien entsprechend des Durchmessers D_p ihrer Poren eingeteilt.^[21,22]

Im Fall von $D_p \leq 2$ nm handelt es sich um ein mikroporöses Material. Es weist aufgrund der hohen Dichte an Poren eine besonders hohe Oberfläche auf. Allerdings verfügen die Poren über ein entsprechend geringes Volumen und größere Moleküle können nicht in die Poren gelangen, was die Aktivität in katalytischen Reaktionen verringert.^[23,24]

Bei einem Porendurchmesser D_p von 2 nm - 50 nm handelt es sich um nanoporöse Materialien, die in dieser Arbeit aufgrund ihrer günstigen Stofftransporteigenschaften^[25] in Kombination mit einer hohen aktiven Oberfläche verwendet werden.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit nanoporösem Cobalt(II,III)oxid.

Neben der Charakterisierung des Materials (N_2 -Physisorption; Röntgenpulverdiffraktometrie; Rasterelektronenmikroskopie), werden die veränderten Oberflächeneigenschaften des Materials durch variierte Synthesebedingungen und Einbau von Fremdmetallen (Eisen/Nickel) mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie untersucht.

Der Fokus dieses Abschnitts liegt in den Auswirkungen, die diese Änderungen auf die sensorischen Eigenschaften des Materials bei der Detektion von Kohlenmonoxid (CO) haben. Im zweiten Teil der Arbeit soll in der Weiterführung der vorangegangenen Abschlussarbeit die Synthese von nanoporösem Magnesiumferrit in einer Siliziumdioxid-Matrix untersucht werden. Nach Kenntnis des Autors ist die erfolgreiche Replikation der Strukturmatrix in diesem Fall noch nicht erfolgreich durchgeführt worden.

Es wird zunächst mit bekannten Methoden ("Two-Solvent"; Fällungsmethode und "Sol-Gel") Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt und hinsichtlich seiner porösen Eigenschaften (N_2 -Physisorption; Rasterelektronenmikroskopie) sowie der Phasenreinheit (Raman-Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie) charakterisiert.

Anschließend wird eine in der Literatur noch nicht beschriebene Kombination von "Wet-Impregnation"- und "Sol-Gel"-Methode angewendet und der Erfolg der Methode hinsichtlich der Phasenreinheit und der porösen Eigenschaften des Magnesiumferrites diskutiert.

Die magnetischen und elektronischen Eigenschaften des chemisch ähnlichen Zinkferrits sind in der Literatur bereits untersucht worden.^[26] Es konnte in diesem Fall kein Zusammenhang zwischen den strukturellen (Inversionsgrad) und den elektronischen Eigenschaften hergestellt werden.^[26] Eine magnetische und elektronische (diffuse UV-VIS-Spektroskopie) Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten phasenreinen Magnesiumferrite soll einen Beitrag zur Klärung der Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Struktur des Materials leisten.

2. Theoretische Grundlagen

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Synthese nanoporöser Materialien

Für die Synthese von porösen Materialien wird zunächst eine -zumeist anorganische- Vorläuferverbindung benötigt, die im weiteren Verlauf als **Präkursor** bezeichnet wird.

Die einfachste Methode zur Synthese poröser Materialien stellt die Fällungsmethode dar. Dabei wird der Präkursor (in der Regel ein Metallsalz) aus einer wässrigen Lösung z.B. durch langsame Erhöhung des pH-Wertes gefällt und die so entstandenen Metallhydroxide thermisch umgesetzt. Dadurch wird das Material in Form eines feinen Pulvers mit hoher spezifischer Oberfläche erhalten.^[27,28] Durch organische Zusätze (zum Beispiel Oxalat) ist zudem eine Steuerung der Form und Größe der gebildeten Partikel und damit der Kristallinität sowie der porösen Eigenschaften des Metalloxids möglich.^[28,29]

Eine weitere Methode zur Synthese poröser Metalloxide stellt das „*Sol-Gel*“ Verfahren dar. Dort werden zumeist Alkohlolate verwendet, die in wässriger Lösung mittels Kondensationsreaktion Kluster ausbilden (Bildung einer Dispersion; „*Sol*“).^[30] Diese Kluster werden, z.B. bei erhöhter Temperatur und/oder Verdampfung des Lösungsmittels, in ein Gel überführt, das mittels thermischer Behandlung in das gewünschte Material überführt wird.^[31] Einen Sonderfall des *Sol-Gel* Verfahrens stellt der sogenannte Pecchini-Prozess^[32] dar (**Abbildung 3**).

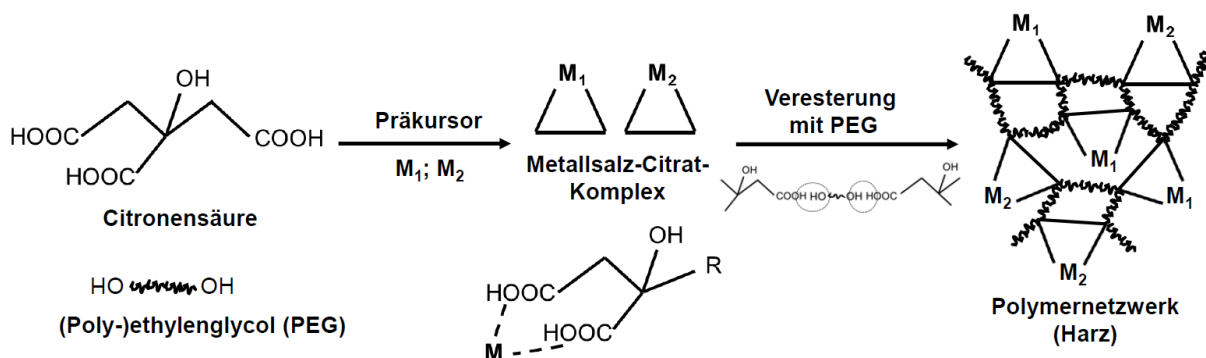


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Pecchini-Prozesses.^[31]

Zunächst wird die wässrige Metallsalz-Lösung mit einer äquimolaren Menge Citronensäure versetzt.

Aufgrund dessen Struktur ist Citronensäure in der Lage mit den Metall-Kationen eine Chelat-Bindung einzugehen. Durch die Polykondensationsreaktion (Veresterung) bildet sich ein Polymernetzwerk aus, in dem die chelatisierten Metallionen gleichmäßig verteilt vorliegen.^[33] Die thermische Zersetzung des so erhaltenen Polymerschaums führt zur Bildung von gleichmäßig geformten Nanopartikeln. Diese Synthese ist aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Ionen besonders interessant für ternäre Metalloxide wie dem in der Arbeit behandelten MgFe_2O_4 .^[34,35]

Nachteil dieser Methode stellt die geringe Kristallinität des Materials dar, da die poröse Struktur bei zu hoher Temperatur bei der Umsetzung durch Sinterprozesse zerstört wird.^[36,37]

2. Theoretische Grundlagen

2.1.1 „Soft-Templat“ Verfahren

Um geordnet-nanoporöse Materialien herzustellen, wird in der Regel ein periodisch angeordneter Vorläufer als strukturdirigierendes Agens (kurz: SDA) eingesetzt.

Bei dem „Soft-Templat“-Verfahren werden amphiphile Moleküle als SDA verwendet, um die sich der Präkursor anbindet und zumeist durch eine (hydro-)thermale Behandlung in das gewünschte nanoporöse Material überführt wird.

Als strukturdirigierendes Agens werden dabei Tenside oder Block-Copolymere verwendet, die sowohl einen hydrophoben und einen hydrophilen Anteil aufweisen.^[38]

Abhängig von der Tensidkonzentration können wiederum zwei Fälle unterschieden werden.

Wird die kritische Mizellenkonzentration $c_{M,C}$ überschritten, erfolgt die Bildung von Mizellen durch Anlagern der amphiphilen Moleküle entsprechend ihrer Polarität. Die periodische Selbstordnung dieser Mizellen führt zur Bildung einer lyotropen Phase.^[38,39]

Beim „True Liquid-Crystal-Templating“-Verfahren wird diese lyotrope Phase als strukturdirigierendes Agens verwendet.^[38]

Unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration $c_{M,C}$ lagert sich der Präkursor um die in der Lösung befindlichen amphiphilen Moleküle an und durch eine Polykondensationsreaktion erfolgt die Bildung der nanoporösen Struktur des Materials. Dieses Verfahren wird aufgrund der Einbeziehung des Präkursors als „Cooperative Self-Assembly“ bezeichnet.^[38]

In dieser Arbeit dient dieses Verfahren zur Herstellung von nanoporösem Siliziumdioxid.

Als SDA dient in diesem Fall das amphiphile Block-Copolymer Pluronic P-123[®], das abwechselnd aus Polyethylenoxid (EO)- bzw. Polypropylenoxid (PO)-Einheiten aufgebaut ist (Summenformel: $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$; mittlere Molmasse $M_{av} = 5800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[38]

In **Abbildung 4** ist das Phasendiagramm des ternären Systems Pluronic P-123[®]; Wasser und n-Butanol dargestellt.

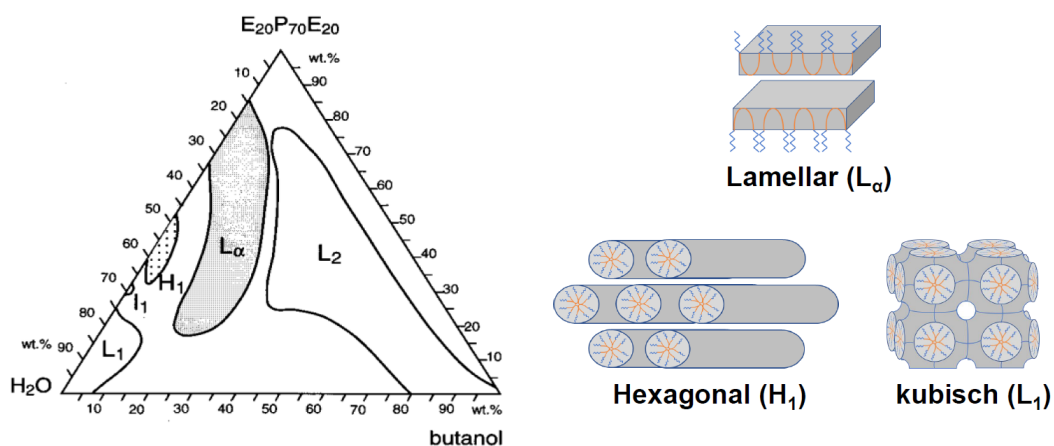


Abbildung 4: Linke Seite: Phasendiagramm des ternären Gemisches Wasser; n-Butanol und Pluronic P-123[®] (Summenformel $\text{E}_{20}\text{P}_{70}\text{E}_{20}$) bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$.^[39] Rechte Seite: Schematische Darstellung der auftretenden lyotropen Phasen (variiert aus Referenz^[40]).

2. Theoretische Grundlagen

Es sind in diesem Diagramm insgesamt fünf verschiedene lyotrope Phasen zu erkennen (**Abbildung 4**; rechte Seite): die primitiv kubische Anordnung der Mizellen I_1 ; die lamellare Phase L_α ; die hexagonale Phase H_1 sowie die kubischen Phasen L_1 und L_2 .^[39]

Für die Synthese des nanoporösen Siliziumdioxids wird in die angesäuerte Pluronic-Lösung ein Alkylester der Orthokieselsäure (zum Beispiel Tetraethylorthosilikat (TEOS)) gegeben. Durch die säurekatalysierte Polykondensation des Präkursors wird als Produkt Siliziumdioxid (SiO_2) erhalten.^[31,41]

Die periodische Selbstanordnung der Mizellen in dem so gebildeten Siliziumdioxid-Polymer-Komposit wird durch die Wahl des Massenverhältnisses Wasser:Lösungsmittel:Polymer und/oder der Zugabe eines polaren organischen Lösungsmittels (z.B. n-Butanol) beeinflusst.^[39,42–44]

Dadurch ist die Herstellung eines Siliziumdioxids mit einem zweidimensionalen Porensystem aus der hexagonalen lyotropen Phase H_1 (*SBA-15*; *University of California*; *Santa Barbara*) oder mit einem dreidimensionalen Porensystem aus der kubischen Phase L_1 (*KIT-6*; *Korean Institute of Technology*) möglich.^[38]

Das Siliziumdioxid-Polymer-Komposit wird anschließend hydrothermal behandelt.

Dadurch findet eine weitergehende Kondensation der innerhalb der Struktur des Siliziumdioxids befindlichen (interne) Hydroxid-Ionen statt. Somit wird die Dichte des Materials erhöht und die Strukturabformung des Templates verbessert.^[45]

Durch die Wahl der Temperatur der hydrothermalen Behandlung wird auch die Porengröße im Material beeinflusst:

Zunächst ($T = 35^\circ\text{C}$) liegt eine stabile kolloidale Lösung vor und die Mizellengröße hängt hauptsächlich von der Anzahl der beteiligten Moleküle und dem Verhältnis zwischen der hydrophoben Kette (PPO) und den hydrophilen Kopfgruppen (PEO) ab.^[46]

Bei Erhöhung der Temperatur ($T > 80^\circ\text{C}$) nimmt die Hydrophilie der Polyethylenoxid-Einheiten ab und entsprechend wird die Löslichkeit des Block-Copolymers in Wasser verringert und die zuvor kolloidale Lösung nähert sich ihren "Trübungspunkt", wo das Tensid beginnt auszufallen.^[47]

Durch Erhöhung des hydrophoben Anteils nimmt das Volumen der Mizellen zu und der Abstand zwischen den Mizellen verringert sich entsprechend. Aus diesem Grund wird bei einer höheren Temperatur der hydrothermalen Behandlung ein Siliziumdioxid mit größeren Mesoporen und einer geringen Wandstärke erhalten.^[47]

Die verringerte Hydrophilie des Polyethylenoxid führt auch zu einer verringerten Interaktion des Polymers mit dem Siliziumdioxid. Dadurch steigt die Interaktion der vergrößerten Mizellen untereinander und es bilden sich zusätzliche Kanäle innerhalb Porenwand des Siliziumdioxides aus.^[47]

2. Theoretische Grundlagen

Die Größe dieser interkonnektiven Poren steigt ebenfalls mit der Temperatur der hydrothermalen Behandlung, wie am Beispiel des SBA-15 deutlich wird (**Abbildung 5**).

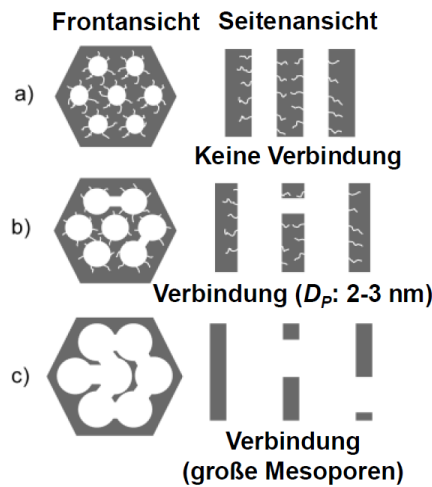


Abbildung 5: SBA-15 Silica mit hexagonaler Porenstruktur in Vorderansicht (links) und im Querschnitt (rechts) für drei Fälle der hydrothermalen Behandlung (variierte Darstellung aus Referenz^[48]): a) niedriger Temperaturbereich (35 °C – 60 °C) b) mittlerer Temperaturbereich (80 °C - 100 °C) und c) hoher Temperaturbereich (>120 °C).

Abschließend muss aus dem erhaltenen Material das als Templat dienende Block-Copolymer entfernt werden.

Eine Möglichkeit stellt ein zum Ionenaustausch geeigneten Extraktionsmittel (zum Beispiel einer Mischung von HCl (4%) und Ethanol) dar.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Porosität und Oberflächeneigenschaften (Polarität) des Siliziumdioxids (**Abbildung 6**) aufgrund der sanften Reaktionsbedingungen kaum verändert werden.^[20]

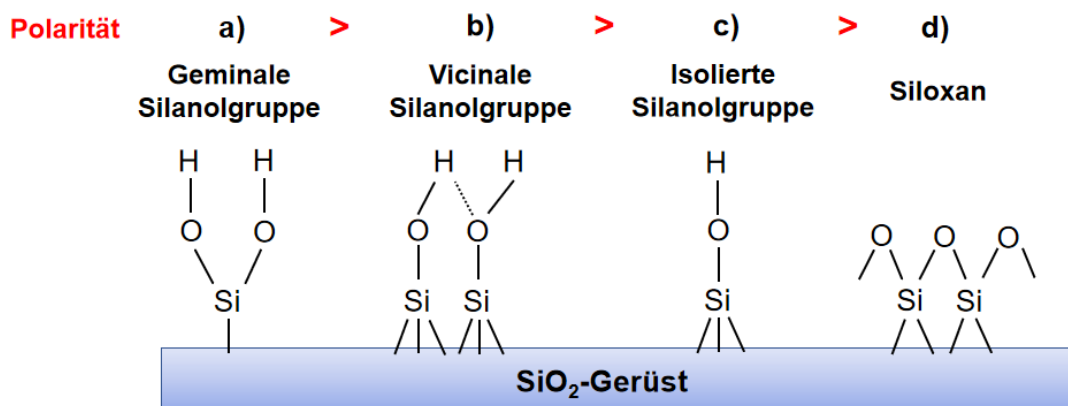


Abbildung 6: Darstellung der möglichen Anordnungen der Silanol-Gruppen auf der Oberfläche des Siliziumdioxids (variierte Darstellung aus Referenz^[49]), die entscheidend für dessen Polarität sind. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt

2. Theoretische Grundlagen

Jedoch wird das Polymer bei dieser Methode nicht vollständig (maximal 95%) entfernt.^[50,51]

Eine weitere Möglichkeit stellt die Nutzung stark oxidierend wirkender anorganischer Säuren wie Schwefel- oder Salpetersäure dar. Durch eine erhöhte Temperatur wird die Aktivität dieser Säuren zusätzlich erhöht und das organischen Templat auf diese Weise vollständig entfernt. Aus der großen Anzahl an geminalen und vicinalen Silanolgruppen (**Abbildung 6**) resultiert zusätzlich eine hohe Polarität der Oberfläche.^[52]

Eine weitere Methode ist die thermische Zersetzung des Polymers bei einer Temperatur von 550 °C. Damit wird eine vollständige Entfernung des Templates bei einem vergleichsweise geringem Zeitaufwand erreicht.^[50,53]

Der Nachteil besteht jedoch in der Kondensation der vicinalen sowie geminalen Silanolgruppen an der Oberfläche im Temperaturbereich zwischen 200 °C bis 600 °C^[54], was zu veränderten porösen Eigenschaften des Siliziumdioxids und einer verringerten Polarität der Oberfläche führt.^[55,56]

2. Theoretische Grundlagen

2.1.2 "Hard-Templat"-Verfahren

Bei dem "Hard-Templat"-Verfahren, im weiteren Verlauf der Arbeit als "**Nanocasting**" bezeichnet, wird ein geordnet-poröses Material als Strukturmatrix verwendet, in dessen Poren der Präkursor durch thermische Umsetzung in das gewünschte Produkt überführt wird.

Der Vorteil dieser Methode ist im Fall von Metalloxiden neben einer hohen Kristallinität wegen der höher möglichen Synthesetemperatur besonders die hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und ihre Vielfalt in puncto poröser Eigenschaften.^[37]

Für die Synthese muss das als Strukturmatrix dienende geordnet-nanoporöse Material thermisch stabil und inert gegenüber dem verwendeten Präkursor und dem Produkt sein.^[57,58]

Nanoporöses Siliciumdioxid (*SBA-15* oder *KIT-6*) erfüllt diese Bedingungen für Metalloxide und wird aus diesem Grund in dieser Arbeit als Strukturmatrix eingesetzt. Dabei spielt auch die Porengröße D_P und besonders die Interkonnektivität des Porensystems für die Verteilung des Präkursors in den Poren der Strukturmatrix eine wichtige Rolle. Bei Metalloxiden aus bei höherer Temperatur hydrothermal behandelte Siliziumdioxid wird aufgrund durch die höhere Porengröße die Verteilung des Präkursors in den Poren und die Strukturabformung verbessert.^[59] Zusätzlich ergibt sich eine stabilere Struktur des abgeformten Materials aufgrund der stärkeren Verbindungen die sich aus den Kanälen im Porensystem der Strukturmatrix ergeben (vgl. **Abbildung 5**).^[60] Daher wird in dieser Arbeit bevorzugt mit Siliziumdioxid gearbeitet, das bei 140 °C hydrothermal behandelt wurde. Als Präkursoren für das Metalloxid dienen überwiegend die Metallsalz-Nitrate (z.B. Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat). Sie weisen eine geringe Zersetzungstemperatur auf und die gasförmigen Nebenprodukte wirken sich nicht störend auf die Bildung der Metalloxide aus.^[58]

Der Ablauf der Synthese ist in **Abbildung 7** schematisch dargestellt.

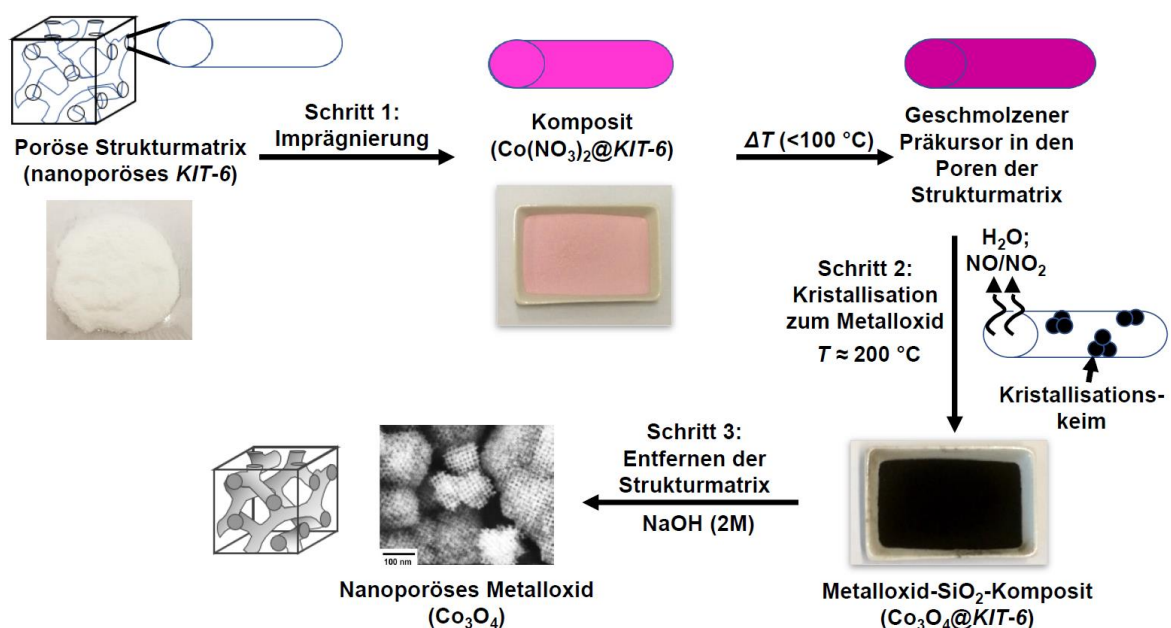


Abbildung 7: Synthese von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid in einem KIT-6 mit dem "Hard-Templat"-Verfahren.

2. Theoretische Grundlagen

Um die Poren der Strukturmatrix mit dem Präkursor zu imprägnieren (Schritt 1 in **Abbildung 7**), sind verschiedene Verfahren entwickelt worden.

Bei der „*Solid-State-Grinding*“-Methode^[61] wird ein fester Präkursor, z.B: ein Metallsalz, und die Strukturmatrix direkt miteinander vermischt und während der thermischen Umsetzung füllt Schmelze die Poren der Strukturmatrix und der Präkursor wird anschließend *in situ* zu dem gewünschten Material umgesetzt. Bei der sogenannten Schmelzimidprägnierung wird statt dem festen Metallsalz direkt der Präkursor bei dessen entsprechenden Schmelztemperatur mit der Strukturmatrix vermengt.^[62]

Der Vorteil dieser Methode(n) liegt in der hohen Beladung der Strukturmatrix mit dem Präkursor. Jedoch ist diese Methode auf eine geringe Anzahl an Metalloxiden begrenzt. Denn damit die Schmelze in die Poren gelangt, ist ein hoher Wasseranteil des als Präkursors dienenden Metallsalzes notwendig. Darüber hinaus muss der Temperaturabstand zwischen Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt des Präkursors ausreichend weit voneinander entfernt liegen, um eine Bildung von nicht porösem *bulk*-Material an der Außenseite der Strukturmatrix zu verhindern.

Anstatt des festen Präkursors wird bei der „*Incipient-Wetness*“-Methode^[63] eine gesättigte Lösung zur Imprägnierung der Strukturmatrix verwendet. Als Lösungsmittel dienen dabei bevorzugt Wasser oder Ethanol, da die polaren Metallsalze eine hohe Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln aufweisen und eine gleichmäßige Verteilung auf der ebenfalls polaren Oberfläche des Siliziumdioxid begünstigt wird.^[64]

Wird anstatt einer gesättigten, eine konzentrierte Lösung verwendet, wird dies als „*Wet-Imprægation*“-Verfahren bezeichnet. Diese Methode erlaubt eine präzise Einstellung des Verhältnisses der Metall-Kationen im Metalloxid und wird daher in dieser Arbeit bevorzugt bei ternären Metalloxiden (Fe modifiziertes Cobalt(II,III)-oxid und Magnesiumferrit) eingesetzt. Der Nachteil dieser Methode ist die im Vergleich zu „*Incipient-Wetness*“ erhöhte Anzahl von Imprägnierungszyklen, um eine ausreichende Beladung der Strukturmatrix zu erreichen.^[64]

Wird die Strukturmatrix mit polarer Oberfläche, wie ein nanoporöses Siliziumdioxid, zunächst in einem unpolaren Lösungsmittel (zum Beispiel n-Hexan) dispergiert und anschließend eine wässrige Präkursor-Lösung hinzugegeben, handelt es sich um die „*Two-Solvent*“-Methode. Hier resultiert die Interaktion der Oberfläche des Siliziumdioxids mit dem unpolaren Dispersionsmittel in einer erhöhten Anzahl an freier Silanolgruppen wie J. VAN DE MEER *et al.*^[65] in ihrer Arbeit zeigen konnten.

Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung der Präkursor-Lösung in den Poren der Strukturmatrix erreicht.^[66]

2. Theoretische Grundlagen

Nach Verdampfen von überschüssigem Wasser setzt das Schmelzen des Präkursors gemäß dessen Schmelzpunkt ein. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur (Schritt 2 in **Abbildung 7**) erfolgt die Bildung von Kristallisationskeimen des Metalloxides aus der Schmelze unter Freisetzung der gasförmigen Nebenprodukte (zum Beispiel Stickoxide; NO_x) sowie (Kristall-)Wasser.^[67,68]

Durch mehrmaliges Wiederholen der Imprägnierung und thermischen Umsetzung, im weiteren Verlauf als Imprägnierungszyklen (IZ) bezeichnet, konnte am Beispiel von Indium(III)oxid (In_2O_3) gezeigt werden, dass dabei das Metalloxid eher um bereits bestehendes Material anwächst als neue Kristallisationskeime zu bilden.^[69]

Eine wichtige Rolle bei der Bildung der Kristallisationskeime und damit für die Größe und Form der Metalloxid-Partikel innerhalb der Poren der Strukturmatrix spielt weiterhin die Syntheseatmosphäre wie X. SUN *et al.*^[70] am Beispiel von Eisen(III)oxid und M. G. BAKKER *et al.*^[71] am Beispiel von Cobalt(II,III)oxid in den Poren eines Siliziumdioxid-Monolithen nachgewiesen haben.

Daneben spielt die Beladung der Strukturmatrix mit dem Material eine wesentliche Rolle bei der Verteilung des Präkursors auf der Oberfläche. Die Interaktion des Präkursors erfolgt dabei hauptsächlich über die auf der Oberfläche des Siliziumdioxids befindlichen geminalen und vicinalen Hydroxid-Ionen (vgl. **Abbildung 6**), die durch die Methode zur Templatentfernung des Siliziumdioxid-Polymer-Komposits variiert werden können.

F. SCHÜTH *et al.*^[52] führten die Synthese hohler nanoporöser Zirkoniumoxid-Nanoröhren in einem SBA-15 aus. Durch die Templatentfernung in einem Gemisch aus Salpetersäure und Wasserstoff-Peroxid weist das nanoporöse Siliziumdioxid einen besonders hohen Anteil an geminalen Silanolgruppen auf und das Wachstum des Metalloxids entlang der Porenwand der Strukturmatrix wird dadurch begünstigt.^[52]

Um eine möglichst gleichmäßige Füllung der Poren und damit eine erfolgreiche Reproduktion des Porensystems sicherzustellen, sollte eine ausreichend hohe Beladung gewählt werden. Diese beträgt bei den untersuchten Metalloxiden zwischen 10%-20% des Porenvolumens der Strukturmatrix, was im Fall des Cobalt(II,III)oxid 40 w% entspricht.^[58]

Für ein Wachstum des Materials entlang der Porenachse der Strukturmatrix darf die Interaktion von Präkursor und der Oberfläche der Strukturmatrix nicht zu hoch sein.^[66]

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit für die Templat-Entfernung des nanoporösen Siliziumdioxids die thermische Umsetzung bei 550°C gewählt, da in diesem Fall die Anzahl der Silanolgruppen und damit die Polarität der Oberfläche reduziert wird (vgl. **Abschnitt 2.1.1**).

2. Theoretische Grundlagen

In **Tabelle 1** sind beispielhaft Materialien aufgeführt, die bereits mit den vorgestellten Methoden zur Imprägnierung der jeweiligen Strukturmatrix hergestellt wurden.

Tabelle 1: Nanoporöse Metalloxide hergestellt mit dem „*Hard-Templat*“-Verfahren

Methode	Strukturmatrix	Material
„ <i>Solid-State-Grinding</i> “	SBA-15	$\text{SnO}_2^{[72]}$; $\text{Co}_3\text{O}_4^{[58,61]}$
„ <i>Incipient-Wetness</i> “	KIT-6	MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}^{[73]}$; $\text{Mg}^{[74]}$; $\text{Ni}^{[75]}$); $\text{Co}_3\text{O}_4^{[73]}$; $\text{In}_2\text{O}_3^{[69,76]}$
	SBA-15	$\text{Co}_3\text{O}_4^{[65,77-79]}$
„ <i>Wet-Imregnation</i> “	KIT-6	(Fe modifiziertes ^[80-82]) $\text{Co}_3\text{O}_4^{[59,65,77]}$; MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Cu}^{[83]}$; $\text{Co}^{[84]}$)
	SBA-15	$\text{Co}_3\text{O}_4^{[65]}$; $\text{NiCo}_2\text{O}_4^{[85]}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3^{[70]}$; $\text{MgFe}_2\text{O}_4^{[86]}$
„ <i>Two-Solvent</i> “	KIT-6	$\text{CuFe}_2\text{O}_4^{[87,88]}$

Die erzielten Oberflächen liegen bei den vorgestellten Metalloxiden im Bereich von **50 m²·g⁻¹ - 200 m²·g⁻¹**.^[89,90]

In dieser Einführung können nicht alle Aspekte der „*Nanocasting*“-Methode detailliert betrachtet werden. Deswegen sei an dieser Stelle auf vertiefende Übersichtsartikel hingewiesen.^[23,37,62,64,91-93]

Um aus dem Komposit das gewünschte Material zu erhalten, muss die Strukturmatrix entfernt werden.

Im Fall des nanoporösen Siliziumdioxids wird dazu eine Behandlung des Komposites in (verdünnter) Flusssäure durchgeführt.



Für den Fall, dass das Material (z.B. Magnesiumferrit) nicht säurestabil ist oder aufgrund des hohen Gefahrenpotentials auf Flusssäure verzichtet werden soll, ist alternativ die Behandlung des Komposites in konzentrierter Lauge bei erhöhter Temperatur möglich.^[58]



2. Theoretische Grundlagen

2.2 Metalloxide mit *Spinel*-Struktur

Die in dieser Arbeit behandelten Metalloxide weisen die allgemeine Summenformel $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$ auf. Sie kristallisieren in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit der Raumgruppe $Fd3m$ (**Abbildung 8**).^[94] Die Elementarzelle dieser Struktur besteht aus 56 Atomen: Die 32 Oxid-Anionen liegen in der dichtesten Kugelpackung vor. Von den 24 Metall-Kationen (A^{2+} und B^{3+}) sind 16 Metall-Kationen oktaedrisch und 8 Metall-Kationen tetraedrisch von den Oxid-Anionen umgeben.^[94–96]

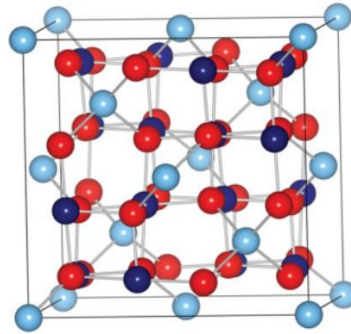


Abbildung 8: *Spinel*-Struktur im Kugelmodell:^[97] Die Sauerstoffatome (rot) bilden eine dichteste Kugelpackung aus, in deren Tetraeder- und Oktaederplätzen die Metallkationen A^{2+} (hellblau) und B^{3+} (dunkelblau) verteilt sind.

Je nach Verteilung der einzelnen Metall-Kation-Spezies (A^{2+} oder B^{3+}) in den Lücken der dichtesten Kugelpackung der Oxid-Anionen wird zwischen normaler und inverser *Spinel*-Struktur unterschieden.

Im Fall der normalen *Spinel*-Struktur besetzt das Metall-Kation A^{2+} $\frac{1}{8}$ der Tetraederplätze und das Metall-Kation B^{3+} besetzt entsprechend $\frac{1}{2}$ der Oktaederplätze. Beispiele für die normale *Spinel*-Struktur sind Cobalt(II,III)oxid (Co_3O_4) und Zinkferrit ($ZnFe_2O_4$).^[98,99]

Bei der inversen *Spinel*-Struktur besetzt das Metall-Kation A^{2+} $\frac{1}{4}$ der Oktaederplätze während das B^{3+} -Kation auf $\frac{1}{8}$ der Tetraeder- und $\frac{1}{4}$ Oktaederplätze verteilt vorliegt.^[99]

Sollte die Verteilung der Metall-Kationen von diesen beiden Fällen abweichen, wird dies als partiell inverse *Spinel*-Struktur bezeichnet. Der Grad der daraus resultierenden Fehlordnung wird mit dem Inversionsfaktor x ausgedrückt, der Werte zwischen 0 (normale *Spinel*-Struktur) und 1 (inverse *Spinel*-Struktur) annehmen kann.^[96] Ein Beispiel dafür ist das in dieser Arbeit behandelte Magnesiumferrit ($MgFe_2O_4$; $x \approx 0,9$ ^[100]).

Für die Verteilung der Metall-Kationen in den Lücken der dichtesten Kugelpackung der Oxid-Anionen spielt neben dessen Größe und Ladung die aus der unterschiedlichen Koordination mit Oxid-Anionen in den Tetraeder- bzw. Oktaederplätzen resultierende Ligandenfeldstabilisierungsenergie (*LFSE*) eine entscheidende Rolle.^[96,99]

2. Theoretische Grundlagen

Durch die elektrostatische Abstoßung der Oxid-Anionen erfolgt gemäß der Symmetrie der oktaedrischen bzw. tetraedrischen Koordination eine Aufspaltung der d-Orbitale der Metall-Kationen (**Abbildung 9**) um den Energiebetrag Δ (10 Dq).^[96,99]

Im Vergleich zu dem entarteten Zustand im kugelsymmetrischen Ligandenfeld wird im Fall der oktaedrischen Koordination die mittlere Energie der Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} um den Betrag $-0,4\Delta_{Okt.}$ (-4 Dq) abgesenkt (t_{2g} -Niveau) und die mittlere Energie der Orbitale d_{z^2} sowie $d_{x^2-y^2}$ um den Betrag $0,6\Delta_{Okt.}$ (6 Dq) angehoben (e_g -Niveau).^[96]

Bei der tetraedrischen Koordination wird die mittlere Energie der Orbitale d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ um den Betrag $-0,6\Delta_{Tetr.}$ abgesenkt (e -Niveau) und die mittlere Energie der Orbitale d_{xy} , d_{xz} sowie d_{yz} um den Betrag $0,4\Delta_{Tetr.}$ angehoben (t_2 -Niveau). Die Größe der Aufspaltung $\Delta_{Tetr.}$ entspricht dabei $\frac{4}{9} \Delta_{Okt.}$ ($\sim 4,4$ Dq).^[96]

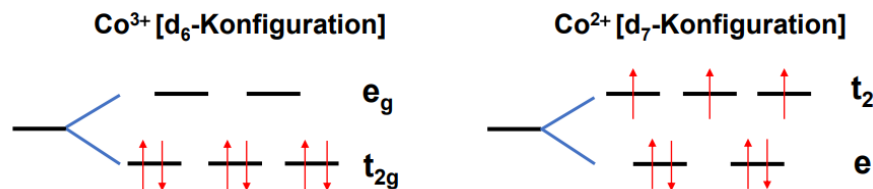


Abbildung 9: Aufspaltung der d-Orbitale des Co^{3+} -Ions im oktaedrischen Ligandenfeld (linke Seite) und des Co^{2+} -Ions im tetraedrischen Ligandenfeld (rechte Seite).^[97]

Für die Besetzung der so gebildeten Orbitale t_{2g}/e_g bzw. e/t_2 spielt die Größe der Aufspaltung Δ eine entscheidende Rolle.

Bei dem Co^{3+} -Ion mit dessen d_6 -Konfiguration ist der Energiegewinn durch die Besetzung des energetisch günstigeren t_{2g} -Niveaus mit 6 Elektronen (**Abbildung 9**; linke Seite) größer als die dafür benötigte Spinpaarungsenergie P . Aus diesem Grund liegen diese Ionen im *low-Spin*-Zustand vor, während die Besetzung im Fall der anderen in diesem Abschnitt betrachteten Übergangsmetall-Kationen (Co^{2+} ; $Fe^{2+/3+}$; Ni^{2+}) gemäß der Hund'schen Regel erfolgt und diese daher im *high-Spin* Zustand vorliegen.^[96]

Zur Bestimmung der Ligandenfeldstabilisierungsenergie werden die Beiträge der Elektronen in den energetisch höher liegenden (und damit für das System ungünstigen) Orbitale von den Energiebeiträgen der tiefer liegenden Orbitalen abgezogen.^[101]

Daraus folgt für die Energie der jeweiligen Koordination $LFSE_{Okt.}$ bzw. $LFSE_{Tetr.}$.^[96,99]

$$LFSE_{Okt.} = -(n \cdot 4 \text{ Dq}) + (n \cdot 6 \text{ Dq}) \quad (3)$$

$$LFSE_{Tetr.} = -(n \cdot 0,6\Delta_{Tetr.}) + (n \cdot 0,4\Delta_{Tetr.}) \quad (4)$$

n steht dabei für die Anzahl der Elektronen in den jeweiligen Energieniveaus.

2. Theoretische Grundlagen

Im Fall des Cobalt(II,III)oxids folgt aus Gleichung (3) für das Co^{3+} -Ion in der oktaedrischen Koordination im *low-Spin* Zustand ($t_{2g}^6 e_g^0$) eine $LFSE_{\text{Oktr.}}$ von -24 Dq .^[99]

Demgegenüber tritt in der tetraedrischen Konfiguration aufgrund des geringeren Energiegewinns der *high-Spin*-Zustand ($e^3 t_2^3$) auf und die $LFSE_{\text{Tetr.}}$ (Gleichung (4)) beträgt $0,6\Delta_{\text{Tetr.}}$, was $-2,7 \text{ Dq}$ entspricht.^[99]

Beim Co^{2+} -Ion ergibt sich für den *high-Spin*-Zustand ($t_{2g}^5 e_g^2$; **Abbildung 9**; rechte Seite) im Fall der oktaedrischen Koordination ein $LFSE_{\text{Oktr.}}$ von 8 Dq und bei der tetraedrischen Koordination ($e^4 t_2^3$) von $-1,2\Delta_{\text{Tetr.}} \approx -5,3 \text{ Dq}$.

Aus dieser Differenz der Energiebeiträge $LFSE_{\text{Oktr.}}$ und $LFSE_{\text{Tetr.}}$ ist es möglich, die Oktaederplatzpräferenzenergie (*OPSE* von *O*ctahedral *S*ite *P*reference *E*nergy) abzuleiten.^[96,102]

$$OPSE = LFSE_{\text{Oktr.}} - LFSE_{\text{Tetr.}} \quad (5)$$

Aufgrund der deutlich höheren *OPSE* der Co^{3+} -Ionen ($-21,3 \text{ Dq}$ zu $-2,7 \text{ Dq}$) befinden sich beim Cobalt(II,III)oxid diese ausschließlich auf den Oktaederplätzen und folglich liegt die normale *Spinell*-Struktur vor.

Tabelle 2: Konfiguration der in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetall-Kationen in der oktaedrischen (Oktr.) bzw. tetraedrischen (Tetr.) Koordination mit der entsprechenden Ligandenfeldstabilisierungsenergie $LFSE_{\text{Oktr.}}$ bzw. $LFSE_{\text{Tetr.}}$ (aus Referenz^[99]) und der daraus gemäß Gleichung (5) berechnete Oktaederplatzpräferenzenergie (*OPSE*).

Metall	Ox.- Stufe	Konfiguration ^[99]		$LFSE_{\text{Oktr.}}$ ^[99]	$LFSE_{\text{Tetr.}}$ ^[99]	<i>OPSE</i>
		Oktr.	Tetr.	/ Dq	/ Dq	/ Dq
Eisen	+II	$t_{2g}^4 e_g^2 (h-S)^a$	$e^3 t_2^3 (h-S)$	$-4,0$	$-2,7$	$-1,3$
	+III	$t_{2g}^3 e_g^2 (h-S)$	$e^2 t_2^3 (h-S)$	0	0	0
Cobalt	+II	$t_{2g}^5 e_g^2 (h-S)$	$e^4 t_2^3 (h-S)$	$-8,0$	$-5,3$	$-2,7$
	+III	$t_{2g}^6 e_g^0 (l-S)$	$e^3 t_2^3 (h-S)$	$-24,0 (+ 2 \cdot P)^b$	$-2,7$	$-21,3 (+ 2 \cdot P)$
Nickel	+II	$t_{2g}^6 e_g^2 (h-S)$	$e^4 t_2^4 (h-S)$	$-12,0$	$-3,6$	$-8,4$

^a Spin-Zustand ($(h-S)$ für *high-Spin* und $(l-S)$ für *low-Spin*)

^b *P* steht für die Spinpaarungsenergie, die beim *low-Spin*-Zustand überwunden werden muss.^[99]

2. Theoretische Grundlagen

2.3 Magnetische Eigenschaften von Metalloxiden mit *Spinel*-Struktur

Wird ein äußeres Magnetfeld der Stärke H an einen Festkörper angelegt, so erfolgt eine Polarisierung des Materials, die als Magnetisierung M bezeichnet wird und wie folgt mit der Feldstärke des Magnetfeldes H zusammenhängt:^[103]

$$M = \chi \cdot H \quad (6)$$

Der Proportionalitätsfaktor χ in Gleichung (4) wird als magnetische Suszeptibilität bezeichnet. Die in das Material eindringenden magnetischen Feldlinien werden mit der Flussdichte B ausgedrückt:^[103,104]

$$B = \mu_0 \cdot (1 + \chi) \cdot H = \mu_0 \cdot \mu \cdot H \quad (7)$$

Der Faktor μ wird als relative Permittivität des Materials bezeichnet und die Konstante μ_0 stellt die Vakuumpermeabilität ($4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^2$)^[103] dar. Die Dichte der Feldlinien können im Vergleich zum äußeren Feld je nach Material abhängig von der Magnetisierung verstärkt ($\chi > 0$; Paramagnet) oder verringert werden ($\chi < 0$; Diamagnet).^[103]

Ein Sonderfall stellen bei Standardbedingungen die Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel dar. Dort erfolgt eine starke Magnetisierung des Materials, die auch nach Abschalten des äußeren Feldes nicht vollständig verschwindet. Dieser charakteristische Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit der Feldstärke H wird als Ferromagnetismus (**Abbildung 10**, blaue Kurve) bezeichnet.^[104]

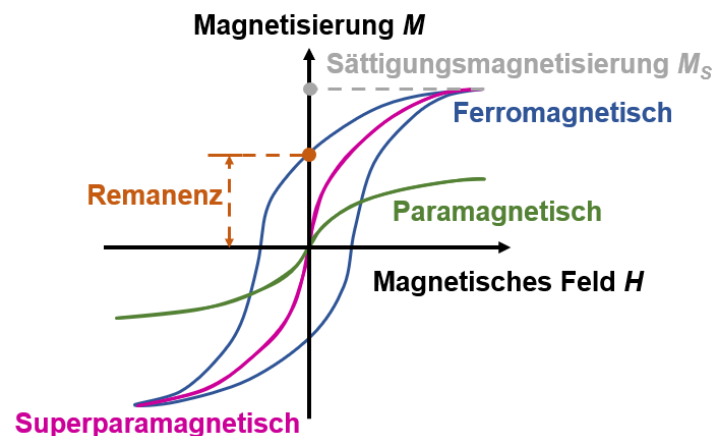


Abbildung 10: Durch das äußere Magnetfeld H induzierte Magnetisierung M eines ferromagnetischen (blau) superparamagnetischen (violett) und paramagnetischen (grün) Materials [variierte Darstellung aus Referenz^[105]]

Der in Gleichung (7) dargestellte Zusammenhang gilt in diesem Fall nur für kleine Magnetfelder. Bei höheren Feldstärken tritt keine weitere Änderung der Magnetisierung aufgrund der Sättigung aller magnetischen Momente auf. Dieser für das jeweilige Material charakteristische Wert wird als Sättigungsmagnetisierung M_s bezeichnet.

Die im Material nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes verbliebende Magnetisierung wird als Remanenz bezeichnet (oranger Punkt in **Abbildung 10**).

2. Theoretische Grundlagen

Die magnetische Feldstärke, die benötigt wird, um diese induzierte Magnetisierung aufzuheben, wird Koerzitivfeldstärke H_C (engl. "Coercivity") genannt.^[104]

Der Grund für dieses Verhalten liegt in der parallelen Anordnung der magnetischen Momente innerhalb der Weiß'schen Bezirke im Material (**Abbildung 11**).^[104]

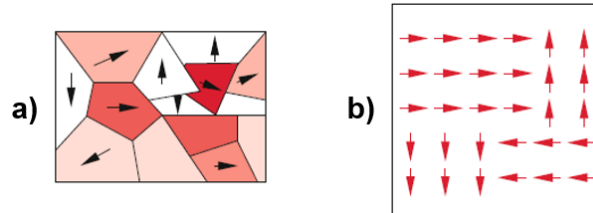


Abbildung 11: a) Schematische Darstellung der Weiß'schen Bezirke in einem polykristallinen Material.^[104]

b) Anordnung der magnetischen Momente bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes.^[104]

In einem polykristallinen Material können diese Weiß'schen Bezirke unterschiedlich angeordnet sein und somit den Wert der Magnetisierung des Materials beeinflussen (**Abbildung 11 b**). Liegt die Teilchengröße jedoch in derselben Größenordnung wie die der Weiß'schen Bezirke, kann der gesamte Nanopartikel als eine magnetische Domäne ("Single Domain") betrachtet werden (**Abbildung 12**).^[106,107]

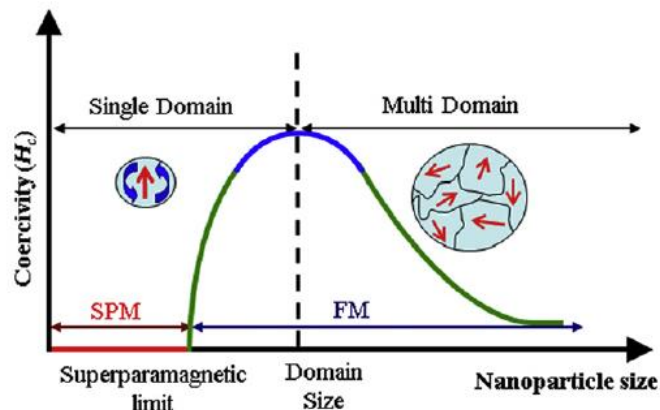


Abbildung 12: Koerzitivfeldstärke H_C in Abhängigkeit zur Größe des magnetischen Nanopartikels.

Die rote Linie zeigt den Bereich der Partikelgröße, in der Superparamagnetismus (SPM) im Gegensatz zu Ferromagnetismus (FM) auftritt.^[107]

Im Fall eines angelegten Magnetfeldes wird die für das Material charakteristische Sättigungsmagnetisierung M_S erhalten. Da jedoch die Energie für die Umkehr der Magnetisierung geringer ist als die der thermischen Bewegung, wechseln die Partikel und damit die magnetischen Momente zufällig ihre Richtung und es wird deswegen nach Ausschalten des Magnetfeldes keine Magnetisierung des Materials induziert und die Koerzitivfeldstärke ist $H_C = 0$.^[106,107] Dieser Effekt wird als Superparamagnetismus (**Abbildung 10**; violette Kurve und **Abbildung 12**; rote Linie) bezeichnet. Aufgrund dieser Eigenschaft sind nanoskalierte magnetische Materialien interessant für Anwendungen in umwelttechnischen^[105] oder medizinischen Applikationen ("Drug-Delivery"^[108,109]).

2. Theoretische Grundlagen

In der *Spinell*-Struktur führt die Verteilung der Metall-Kationen in den Tetraeder- bzw. Oktaederplätzen der dichtesten Kugelpackung der Oxid-Anionen zu einer Aufteilung der magnetischen Momente der Metall-Kationen in zwei Teilgitter, die antiparallel zueinander angeordnet sind (**Abbildung 12a**). Je nach Stärke der magnetischen Momente in den Teilgittern werden diese Materialien bei gleicher Stärke innerhalb der beiden Teilgitter als Antiferromagnet (**Abbildung 12b**/ii) oder im Fall ungleich starker magnetischer Momente in den Teilgittern als Ferrimagnete (**Abbildung 12b**/iii) bezeichnet.^[96]

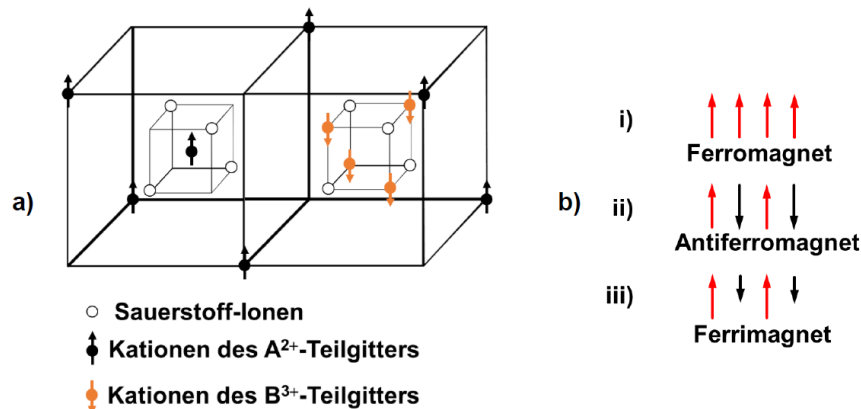


Abbildung 13: a) Anordnung der magnetischen Momente der Metall-Kationen A²⁺ und B³⁺ in den Teilgittern der *Spinell*-Struktur.

b) Kopplung der magnetischen Momente im i) Ferromagnet; ii) Antiferromagnet; iii) Ferrimagnet.

Bei ferrimagnetischen Materialien ergibt sich antiparallelen Anordnung der Teilgitter eine Abschwächung des aus der Anordnung der Spins resultierenden magnetischen Momentes. Dies führt zu einem Absinken der Neel-Temperatur T_N , die den Übergang von ferromagnetischem zu paramagnetischem Verhalten aufgrund der thermischen Bewegung der Metall-Kationen und der daraus zunehmende Unordnung der Spins beschreibt.^[104]

Unterhalb der Neel-Temperatur T_N ist bei diesen Materialien ein ferromagnetisches Verhalten zu beobachten, jedoch ist die Sättigungsmagnetisierung und die Remanenz aufgrund der Abschwächung durch die antiparallel ausgerichteten Spins in den beiden Teilgittern der *Spinell*-Struktur deutlich geringer ausgeprägt.^[96,104]

Beim in dieser Arbeit behandelten Magnesiumferrit zeigt das Teilgitter A (diamagnetische Mg²⁺-Ionen) aufgrund der gepaarten Elektronen kein magnetisches Moment. Die Kopplung der Spins der Fe³⁺-Ionen ist jedoch stark genug um ein ferrimagnetisches Verhalten zu zeigen.^[98] Dabei hängt besonders die Größe der Sättigungsmagnetisierung von dem Inversionsgrad x ab, da das magnetische Moment der Eisen(III)-Ionen in den Tetraeder- bzw. Oktaederplätzen unterschiedlich hoch ist.^[26,100,110]

Ein wichtiger Faktor für den Inversionsgrad stellt die Synthesetemperatur dar, da bei höherer Temperatur auch die Abweichung von der idealen inversen Spinell-Struktur größer ist.

Daraus ergibt sich eine entsprechend höhere Sättigungsmagnetisierung des Materials.^[111,112]

2. Theoretische Grundlagen

2.4 Elektronische Eigenschaften von Metalloxiden mit *Spinell*-Struktur

Die in dieser Arbeit untersuchten Metalloxide Magnesiumferrit und Cobalt(II,III)oxid sind Halbleiter.

Damit werden Materialien bezeichnet, deren Leitungsband (von Elektronen unbesetzte Elektronenzustände) von dem Valenzband (besetzte Elektronenzustände) durch eine Energielücke E im Bereich 0,5 eV bis 3 eV getrennt ist. Da durch thermische Anregung das Material elektrisch leitfähig wird, werden sie auch als Heißleiter bezeichnet.^[104,113]

Je nach Bandstruktur wird zwischen zwei Typen von Halbleitern unterschieden (**Abbildung 14**).

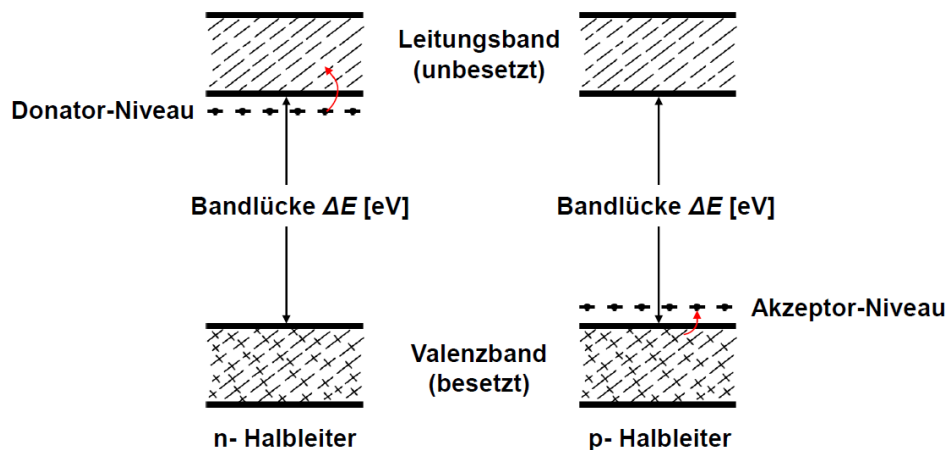


Abbildung 14: Bandschema eines n -Halbleiters (linke Seite) und p -Halbleiters (rechte Seite).^[113]

Bei dem Magnesiumferrit sorgen unter dem Leitungsband befindliche Energie-Niveaus (Donatoren) für einen Transfer der Elektronen in das Leitungsband. Diese Art wird als n-Halbleiter (**Abbildung 14**; linke Seite) bezeichnet.

Sowohl beim Zinkferrit als auch dem Magnesiumferrit liegt energetische Bandlücke im Bereich von 2 eV und das Material kann mit Licht der Wellenlänge des Lichtes 530 nm elektronisch angeregt werden.^[114]

Aus diesem Grund werden diese Materialien in der Photokatalyse verwendet.^[115–118]

Im Fall des Cobalt(II,III)oxids, hingegen, erfolgt durch über dem Valenzband befindliche Energie-Niveaus (Akzeptoren) eine Leitfähigkeit über eine Veränderung der Elektronendichte ("Löcher") im Valenzband (**Abbildung 14**; rechte Seite). Diese Art wird als p-Halbleiter bezeichnet.^[113]

2. Theoretische Grundlagen

2.5 Cobalt(II,III)oxid als resistiver Sensor für Kohlenmonoxid (CO)

2.5.1 Grundlagen resistiver Gas-Sensoren

Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas, das bei Verbrennungsprozessen entsteht. Eine längere Exposition bereits einer sehr geringen Konzentration (m_{AK} : 20 ppm)^[119] dieses Stoffes ist mit einer hohen Gefahr für die Gesundheit verbunden, da es sich an das Eisen im Hämoglobin bindet und somit den Sauerstofftransport im Körper behindert.^[120]

Die Detektion von Kohlenmonoxid ist durch gravimetrische Methoden (Änderung der Masse des Sensormaterials durch Adsorption des Gases) oder thermochemische Sensoren (exo- bzw. endothermen Reaktion des Gases an der Sensoroberfläche) möglich.^[121]

Die exakteste Methode zur Detektion von Gasen stellt die elektrochemische Zelle dar (**Abbildung 15**).^[121]

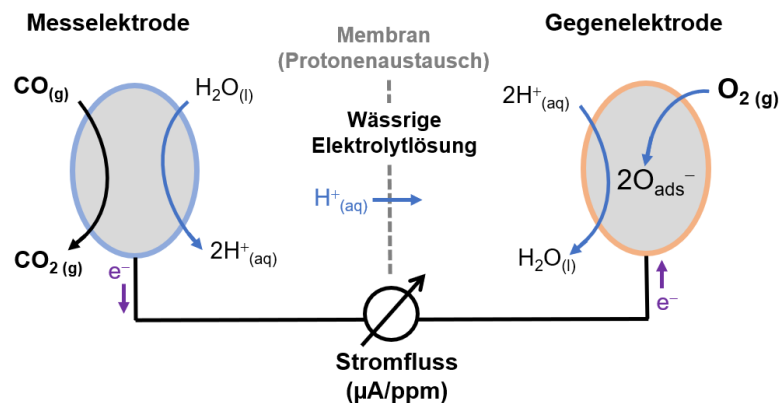


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Vorgänge in einer einfachen elektrochemischen Zelle.

Dabei findet im Fall des Kohlenmonoxids an der Messelektrode folgende Oxidationsreaktion statt:^[122]



An der Gegenelektrode wird zunächst molekularer Sauerstoff aus der Luft an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, der anschließend an der Gegenelektrode die an der Messelektrode gebildeten Protonen bindet.^[121]

Diese Art der elektrochemischen Zelle wird in dieser Arbeit zur Kontrolle der eingestellten Konzentration des Kohlenmonoxids eingesetzt.

Von besonderen wissenschaftlichen Interesse für das Detektieren von Gasen ist der Einsatz von Metalloxiden als Halbleiter-Sensoren aufgrund ihrer höheren Selektivität bezüglich einzelner Gasspezies (im weiteren Verlauf als *Target-Gas* bezeichnet)^[123] und dem geringeren Zeitintervall zwischen Adsorption des Gases und Änderung des Leitwertes (im Folgenden als Ansprechzeit t_{90} bezeichnet).^[124]

2. Theoretische Grundlagen

Da Metalloxide in der Regel keinen zusammenhängenden Film bilden, sondern aus Partikeln zusammengesetzt sind, werden zur Messung der elektrochemischen Aktivität des Sensormaterials (im Folgenden als Sensorantwort (R/R_0) bezeichnet) spezielle Sensorsubstrate (**Abbildung 16**) verwendet.

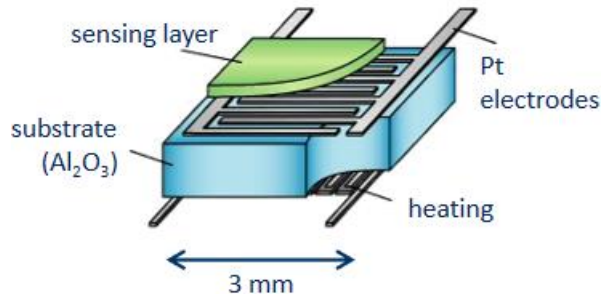


Abbildung 16: Aufbau eines Sensorsubstrates zur Widerstandsmessung von Metalloxid-Partikel-Filmen.^[125]

Die Probe wird dabei auf Interdigitalelektroden aufgetragen. Wegen der großen Kontaktfläche der Elektroden zu den Partikeln des Metalloxid-Filmes, ist in dieser Anordnung eine präzise Messung der durch die Gasreaktion hervorgerufenen Widerstandsänderung des Materials möglich. Zusätzlich ist in dem Sensorsubstrat zur Einstellung der Messtemperatur T_H (bei Metalloxiden in der Regel zwischen 200 °C-500 °C^[126]) ein Heizelement integriert, das mittels eines isolierenden Materials (z.B. Aluminium(III)oxid) von den Messelektroden getrennt sind.^[126]

Für die komplexen Wechselwirkungen von Gasen auf der Oberfläche von Metalloxid-Partikeln werden zurzeit zwei Modelle diskutiert, die jedoch beide die experimentellen Befunde nicht vollständig erklären können.^[127,128]

Beim Ionosorptions-Modell wird an der Oberfläche der Metalloxid-Partikel Sauerstoff chemisorbiert. Dies führt zu einer Verringerung der Elektronendichte und dadurch bildet sich eine Schicht um die Partikel herum aus, die eine entsprechend verminderte Ladungsträgerkonzentration aufweist.^[123,129]

In dem anderen Modell spielen die Sauerstoff-Fehlstellen (V_O^{**}) auf der Metalloxid-Oberfläche eine entscheidende Rolle, da diese als Elektronen-Donoren dienen und damit ebenfalls Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration im Material nehmen.^[127]

Die Konzentration an Sauerstoff-Fehlstellen wird an der Oberfläche durch die Gasreaktion verändert, wodurch die veränderte Ladungsträgerverteilung zwischen der von der Gasreaktion nicht beeinflussten *bulk*-Phase und Oberfläche erklärt werden kann.^[129]

2. Theoretische Grundlagen

Mathematisch lassen sich die Änderung der Ladungsträgerverteilung an der Oberfläche durch die Änderung der Austrittsarbeit der Elektronen Φ ausdrücken, die die Differenz des Fermi-Niveaus E_F und dem Vakuumlevel E_v angibt (**Abbildung 17**).^[130]

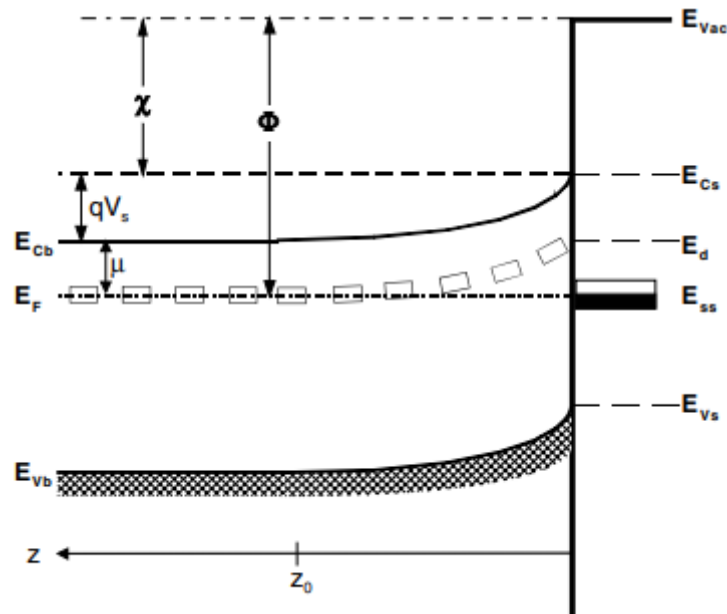


Abbildung 17: Bandstruktur eines n-Typ Halbleiters bei Exposition eines oxidierenden Gases (CO) mit den Abstand z von der Oberfläche ($z=0$; rechte Seite) zur Mitte des Partikels (linke Seite).^[130]

Die Änderung der Ladungsträgerkonzentration führt zu einer Verschiebung der Energieniveaus ("band-bending"; qV_s) sowohl des Valenzbandes E_{CB} und Leitungsbandes E_C , die zu einer Bildung einer sogenannten Verarmungsschicht 2δ ("Depletion Layer") an der Oberfläche der Metalloxid-Partikel führt (**Abbildung 18**).^[123,130]

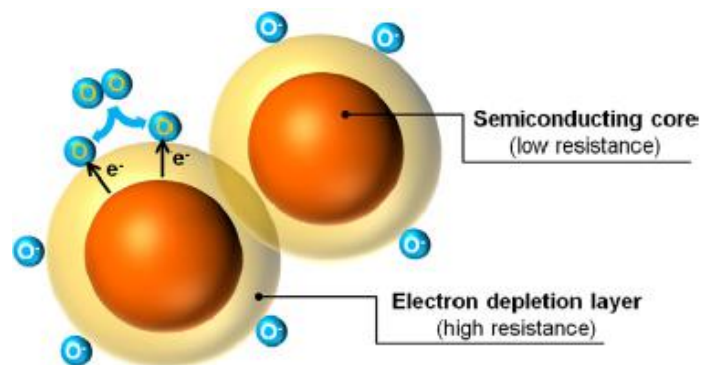


Abbildung 18: Linke Seite: Schematische Darstellung der Veränderung der Ladungsträgerverteilung innerhalb von Metalloxid-Partikeln (n-Typ-Halbleiter) bei Kontakt mit Luft (Ionosorptionsmodell). Die blauen Kugeln an der Oberfläche stellen chemisorbierte Sauerstoff-Moleküle dar.^[123]

2. Theoretische Grundlagen

Da bei einem p-Halbleiter die positiv geladenen Ladungsträger die Leitfähigkeit des Materials bewirken, führt dies im Fall eines als Oxidationsmittel wirkenden Gases (z.B. Sauerstoff) zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit an der Oberfläche im Vergleich zur *bulk*-Phase (**Abbildung 19**; linke Seite). Ein genau umgekehrtes Verhalten tritt im Fall eines als Reduktionsmittel wirkenden Gases wie Kohlenmonoxid auf (**Abbildung 19**; rechte Seite).^[123]

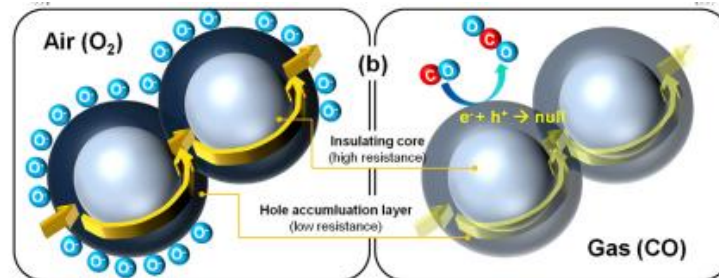


Abbildung 19: Linke Seite: Schematische Darstellung der Veränderung der Ladungsträgerverteilung innerhalb von Metalloxid-Partikeln (p-Typ-Halbleiter) bei Kontakt mit Luft (Ionosorptionsmodell).

Die blauen Kugeln an der Oberfläche stellen chemisorbierte Sauerstoff-Moleküle dar.

Rechte Seite: Veränderung der Leitfähigkeit von Metalloxid-Partikeln (p-Typ-Halbleiter) durch Rekombination (gelber Pfeil) der Ladungsträger im Fall der Reaktion mit Kohlenmonoxid (CO).^[123]

Die Sensorantwort eines Metalloxid-Films hängt stark von der Größe der gebildeten Verarmungsschicht und den Kontakt der Partikel untereinander ab (**Abbildung 20**).

Der Transport der Ladungsträger erfolgt zwischen den Metalloxid-Partikeln in der *bulk*-Phase mittels dem "Hopping"-Mechanismus. Dort spielen Tunneleffekte und Diffusion der Ladungsträger eine entscheidende Rolle.^[131]

Bei Gaskontakt führt die gebildete Verarmungsschicht zur Ausbildung einer Potentialbarriere zwischen den Partikeln (**Abbildung 20** unten).^[132]

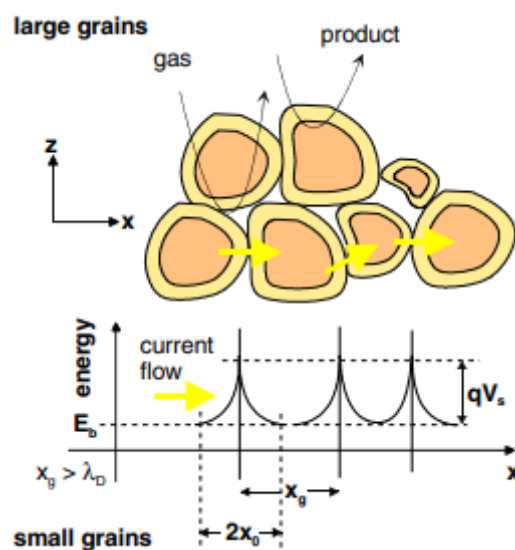


Abbildung 20: Oben: Zweidimensionale Darstellung (x-z-Ebene) eines Metalloxid-Films bei Exposition eines Gases. Die gelben Pfeile geben die Richtung des Gasflusses an.^[132]

Unten: Entsprechende Bandstruktur der einzelnen Partikel in x-Richtung

2. Theoretische Grundlagen

Die Veränderung der Ladungsträgerverteilung hängt stark von der Partikelgröße D des Metalloxides und der Dicke der Verarmungsschicht 2δ ab.

C. Xu *et al.*^[133] entwickelte auf Basis von Zinn(IV)oxid (SnO_2) dazu ein semiquantitatives Modell (**Abbildung 21**).

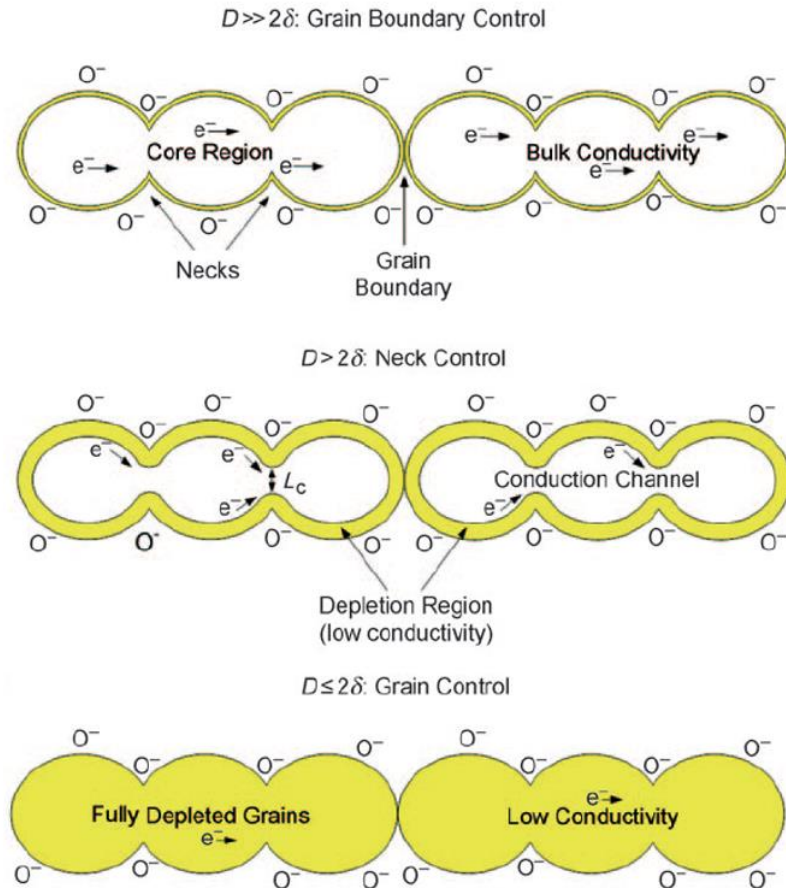


Abbildung 21: Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften eines Metalloxid-Films (n-Typ-Halbleiter) von dessen Partikelgröße D bei Kontakt mit Luft (Ionisorptionsmodell):^[129]

Oben: Partikelgröße D deutlich größer als Breite der durch Gaskontakt gebildeten Verarmungsschicht 2δ

Mitte: Partikelgröße D größer als Breite der durch Gaskontakt gebildeten Verarmungsschicht 2δ

Unten: Partikelgröße D kleiner als Breite der durch Gaskontakt gebildeten Verarmungsschicht 2δ .

Bei einer großen Partikelgröße D spielt die an der Oberfläche gebildete Schicht aufgrund des niedrigen Oberfläche:Volumen-Verhältnis der Partikel keine entscheidende Rolle und die Leitfähigkeit wird ausschließlich durch den Ladungsträgertransport innerhalb der *bulk*-Phase bestimmt ("Grain Boundary Control" **Abbildung 21**, oben).^[133,134]

Ist die Partikelgröße D größer als die Dicke der Verarmungsschicht 2δ , findet hauptsächlich der Elektronentransport noch immer über die *bulk*-Phase statt. Allerdings beeinflusst die in der Verarmungsschicht gebildete Potentialbarriere bereits signifikant die Leitfähigkeit des Partikelfilms ("Neck Control" **Abbildung 21**, Mitte).^[133,134]

2. Theoretische Grundlagen

Bei Partikelgröße D in der Größenordnung der Dicke der Verarmungsschicht 2δ , wird die Leitfähigkeit des Films ausschließlich durch die Veränderung der Ladungsträgerkonzentration durch die Gasreaktion bestimmt (**Abbildung 21**, unten).^[133,134]

Im Fall des Zinn(IV)oxids liegt diese kritische Partikelgröße D im Bereich 5 nm bis 15 nm.^[133] Bei nanoporösen Materialien gelangen die Moleküle des Target-Gases über die Knudsen-Diffusion tief in die Partikel hinein.^[135]

$$D_K = \frac{4D_p}{3\sqrt{\frac{2RT}{\pi \cdot M}}} \quad (9)$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante; T die Temperatur und M die molare Masse der Gasspezies.

Dadurch ist auch bei höheren Partikelgrößen D eine vollständige Ausbildung der Verarmungsschicht 2δ entlang des gesamten Metalloxid-Partikelfilms möglich.^[135]

2. Theoretische Grundlagen

2.5.3 Cobalt(II,III)oxid als Gas-Sensor für Kohlenmonoxid

Aufgrund seiner hohen katalytischen Aktivität in Oxidation von Kohlenmonoxid bereits bei Temperaturen unter 200 °C^[136–139] ist Cobalt(II,III)oxid (Co₃O₄) ein interessantes Sensormaterial.

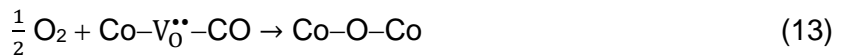
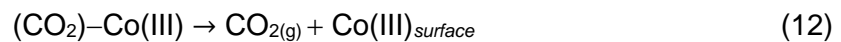
Die Oxidation von Kohlenmonoxid an der Cobalt(II,III)oxid-Oberfläche wird durch den MARS-VAN-KREVELEN-Mechanismus^[140] beschrieben. Dabei lagert sich das CO-Molekül an das katalytisch aktive Zentrum (im Fall des Cobalt(II,III)oxids das Co³⁺-Ion) an.



Anschließend erfolgt die Oxidation des adsorbierten CO zu CO₂, wobei ein Gittersauerstoff von Cobalt(II,III)oxid reagiert und die Oberfläche entsprechend unter Bildung einer Sauerstoff-Fehlstelle (V_O^{••}) reduziert wird.^[137,141]



Den Abschluss der Reaktion stellt die Desorption des CO₂ sowie die Reoxidierung der Cobalt(II,III)oxid-Oberfläche durch Adsorption von Luftsauerstoff dar.^[137]



Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid wurde bereits erfolgreich als Sensormaterial verwendet.

C.-Y. LIU *et al.*^[142] untersuchten Cobalt(II,III)oxid-Filme, dessen Partikel mittels „*Nanocasting*“ aus einem SBA-15 hergestellt wurden und haben beobachtet, dass Filme aus Partikeln mit hoher interkonnektiver Porenstruktur (höhere Temperatur der hydrothermalen Behandlung) eine 1,5fach höhere Sensorantwort aufweisen.^[142]

S.VETTER *et al.*^[143] nutzen ebenfalls mittels „*Nanocasting*“ hergestelltes nanoporöses Cobalt(II,III)oxid (aus einem KIT-6) und führten sensorische Messungen im Bereich der Kohlenmonoxid-Konzentration von 1 ppm - 25 ppm bei verschiedenen Temperaturen (200 °C und 390 °C) durch. Dabei wurde eine Änderung des Mechanismus abhängig von der Messtemperatur beobachtet. Bei niedriger Temperatur (200 °C) wird die Sensorantwort durch das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht von Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid bestimmt. Bei hoher Temperatur bestimmt jedoch die Sauerstoffdiffusion in das Material hinein die sensorische Aktivität.^[143]

M.RUMYANTSEVA *et al.*^[144] untersuchte die Sensoraktivität von Cobalt(II,III)oxid hergestellt mittels einer Fällungsmethode im Temperaturbereich von 150°C bis 300°C bei verschiedener Luftfeuchtigkeit (0%; 20%; 60%) bei unterschiedlichen Konzentrationen (c(CO): 6,7ppm; 10ppm; 20ppm). Auch hier zeigen die Ergebnisse, dass die Luftfeuchtigkeit bei höherer Temperatur (>200°C) stark auf die Sensorantwort (R/R₀) auswirkt.^[144]

Die Querempfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit, erschwert die praktische Nutzung des Cobalt(II,III)oxid als Sensormaterial.^[145–148]

2. Theoretische Grundlagen

X. XIE *et al.*^[149] konnten zeigen, dass durch Verwendung von Co_3O_4 -Nanoröhrchen der inhibierende Effekt von Wasser auf die Aktivität in der katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid verringert wird. Dieser Umstand wurde mit den im Vergleich zu dem *bulk*-Material unterschiedlich exponierten Kristallflächen und damit einem höheren Anteil an Co^{2+} -Ionen auf der Oberfläche der Nanoröhren erklärt, die so anstatt der katalytisch aktiven Co^{3+} -Ionen das Wasser aufnehmen.^[149]

Einen anderen Ansatz verfolgten G. LI *et al.*^[28]. Dort wurde mit Eisen(II) modifiziertes Cobalt(II,III)oxid in der Oxidation von Kohlenmonoxid eingesetzt.

Durch die Anbindung von Wasser an die Fe^{2+} -Ionen und damit den Schutz der aktiven Zentren im Material konnte die katalytische Effizienz bei höherer Feuchtigkeit verbessert werden.^[28] Allerdings könnte dies auch auf die durch den Einbau von Eisen bedingten veränderten Eigenschaften des Materials zurückzuführen sein, besonders dessen deutlich höhere aktive Oberfläche abhängig vom Gehalt an Eisen(II) im Material ($130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ - $206 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[28].

P. KOUOTOU *et al.*^[150] stellen in ihrer Arbeit heraus, dass die Änderung der Morphologie von Eisen(III) modifizierten Cobalt(II,III)oxid einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität in der Oxidation von Kohlenmonoxid hat.^[150]

Um den Einfluss des Einbaus von Fremdmetallen in Cobalt(II,III)oxid auf die sensorischen Eigenschaften besser verstehen zu können, ist es daher notwendig, ein Material herzustellen, dessen strukturellen Eigenschaften (Oberfläche; Porosität; Kristallitgröße) sich nicht signifikant vom reinen Material unterscheidet.

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit mit Nickel(II) modifiziertes nanoporöses Cobalt(II,III)oxid mittels der „*Nanocasting*“-Methode hergestellt und dessen sensorische Eigenschaften gemessen und mit dem des nicht modifizierten Cobalt(II,III)oxid verglichen.

3. Charakterisierungsmethoden

3. Charakterisierungsmethoden

3.1 Grundlagen der Röntgenpulverdiffraktometrie

Atome in einem Kristallgitter spannen aufgrund ihrer regelmäßig wiederkehrenden periodischen Anordnung Netzebenen mit dem Abstand d auf, die mit den Miller-Indizes **hkl** bezeichnet werden.^[96] Die in dieser Arbeit hergestellten Materialien sind polykristallin. Deswegen wird zur Charakterisierung der Proben die Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD von Powder-X-Ray-Diffraction) verwendet.

Röntgenstrahlung, mit einer Wellenlänge deren Energie im Bereich der Atomabstände (z.B. Cu-K α Strahlung) liegt, wird an den Hüllen der Atome gebeugt und durch deren regelmäßige Anordnung tritt Interferenz der gebeugten Strahlung auf, wobei die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls verstärkt (konstruktive Interferenz) oder abgeschwächt (destruktive Interferenz) wird. Das bedeutet, dass aus der gemessenen Intensität der eingestrahlten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit zum Einfallswinkel **2θ** Rückschlüsse über die Beschaffenheit des Materials gezogen werden können.^[151]

Der Messaufbau für die Röntgenpulverdiffraktometrie ist in **Abbildung 22** dargestellt.

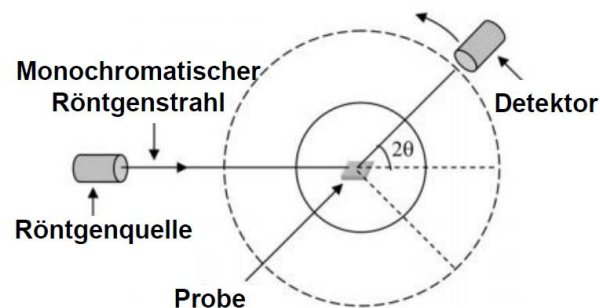


Abbildung 22: Schematischer Aufbau für die Röntgenpulverdiffraktometrie (übersetzt aus Referenz^[152]).

Der Röntgenstrahl trifft auf die Probe und mithilfe des auf einem Goniometer befestigten Detektors wird die Intensität der an den Atomen gebeugten Röntgenstrahlen im Bereich des Einfallswinkels von 0° bis 90° gemessen.

3. Charakterisierungsmethoden

Konstruktive Interferenz der an den Netzebenen des Kristalls gebeugten Röntgenstrahlen tritt dabei nur auf, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ des einfallenden Strahles entspricht (**Abbildung 23**).

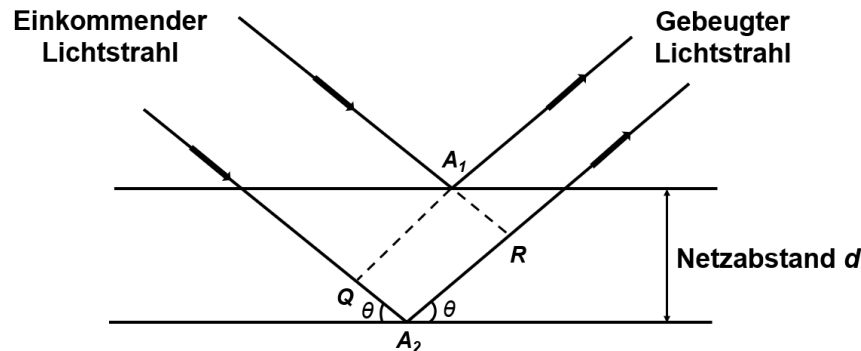


Abbildung 23: Röntgenbeugung an den Atomen A_1 und A_2 eines Kristallgitters mit den Netzebenenabstand d (varierte Darstellung aus Referenz^[151]). θ bezeichnet den Einfallswinkel des Strahls. Die Punkte Q und R stellen eine gedachte Verlängerung des einfallenden bzw. gebeugten Röntgenstrahles dar.

Dieser Zusammenhang wird durch die Bragg-Bedingung ausgedrückt.^[151]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \sin \theta \quad (14)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, n eine ganze Zahl (Ordnung der Bragg-Reflektion; für Messungen gilt $n = 1$), θ ist der Einfallswinkel und d der Netzebenenabstand.^[151]

Je nach Größe des Einfallswinkels wird zwischen zwei Fällen unterschieden. In einem kleinen Bereich zwischen $0,55^\circ$ und 5° zeigen Reflexe ein geordnetes Porensystem des Materials an. Liegt eine periodische Anordnung der Poren vor, so spannen diese eine Schar von Netzebenen mit dem Abstand d auf. Sie werden mit den Miller-Indizes (**hk**) im Fall des zweidimensionalen hexagonalen Systems und (**hkl**) im Fall des dreidimensionalen kubischen Systems gemäß ihrer Ausrichtung im Raum versehen.^[96,151]

Der Abstand zwischen den Poren wird in diesem Fall mit der Seitenlänge der Elementarzelle, zukünftig reduziert auf die Gitterkonstante a , angegeben. Zwischen dem Netzebenenabstand d aus **Gleichung 14** und den Seitenlängen der Elementarzelle a , b und c besteht folgender Zusammenhang:^[151]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (15)$$

Bei der kubischen Symmetrie, wie beim *KIT-6* mit der Raumgruppe $la\bar{3}d$ ^[38], sind die Gitterkonstanten a , b und c gleich groß.^[96]

Gleichsetzen der Gitterkonstanten und Umstellen nach dem Zellparameter a ergibt:^[151]

$$a = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot d} \quad (16)$$

3. Charakterisierungsmethoden

In dieser Arbeit wird für die Berechnung der Gitterkonstanten a ausschließlich der **211**-Reflex verwendet, weil er im Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials den intensivsten Reflex darstellt.

$$a = \sqrt{(2^2 + 1^2 + 1^2)} \cdot d_{211} = \sqrt{6} \cdot d_{211} \quad (17)$$

Anders als beim kubischen *KIT-6* weist das *SBA-15* eine zweidimensionale, hexagonale Struktur auf. Die Gitterparameter a und b sind in diesem Fall gleich groß.^[96]

Weiterhin gilt für den Miller-Index $l = 0$. Damit ergibt sich für den Gitterparameter a :^[151]

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + \frac{l^2}{c^2})} \cdot d \quad (18)$$

Im Röntgenpulverdiffraktogramm des *SBA-15* ist der **10**-Reflex am intensivsten. Somit wird aus dem Netzebenenabstand d_{10} die Gitterkonstante a gemäß folgender Formel bestimmt:

$$a = \frac{2 \cdot d_{10}}{\sqrt{3}} \quad (19)$$

Bei einem Bereich des Eintrittswinkels zwischen 20° bis 80° sind über die charakteristische Signatur der auftretenden Reflexe Aussagen über die im Material auftretenden Kristallphasen möglich. In diesem Winkelbereich wird darüber hinaus mithilfe der Scherrer-Gleichung^[153] die Größe der Kristallite D bestimmt werden.^[154]

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (20)$$

Dabei ist D die mittlere Kristallitgröße, k die "Scherrer-Konstante" (für die kubische Spinell-Struktur gilt $k = 0,9$)^[155], die von der Form des Kristallits sowie der Verteilung der Kristallitgrößen abhängt, und β ist die Integralsbreite des Bragg-Reflexes. In dieser Arbeit wird für β die aus den Messdaten bestimmte Halbhöhenbreite (Full-width-at-half-maximum; FWHM) des Bragg-Reflexes verwendet.^[151,155]

3. Charakterisierungsmethoden

3.2 Grundlagen der N₂-Physisorption

Die Physisorption wird in dieser Arbeit zur Bestimmung der porösen Eigenschaften (Oberfläche; Porenvolumen sowie -größe) der hergestellten Materialien verwendet.

Allgemein wird bei dieser Messmethode ein inertes Gas (hier Stickstoff; N₂) verwendet. Dabei wird zunächst aus dem Quotienten des Referenzdruckes p_0 und gemessenen Gasdruck p der Relativdruck (p/p_0) bestimmt. Gegen diesen Relativdruck wird anschließend die mithilfe der berechneten Druckdifferenz ermittelte Stoffmenge an adsorbiertem Gas aufgetragen.^[156]

Das N₂-Molekül in der Gasphase wird dabei als Adsorptiv bezeichnet. Es gelangt mittels freier Diffusion an die Grenzfläche der Probe, dem sogenannten Adsorbens, und dadurch kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Das so vom Festkörper adsorbierte Adsorptiv wird anschließend als Adsorbat bezeichnet.^[156]

Das Ablösen eines Gasteilchens vom Adsorbaten, wird entsprechend Desorption genannt.

Im Falle der Physisorption stellen die Adsorption eines Adsorptivs an ein Adsorbens und die Desorption eine Gleichgewichtsreaktion dar und diese hängt hauptsächlich von den Parametern Temperatur und (Relativ-)Druck ab.^[156]

Zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes wird standardmäßig eine Isotherme ($T = \text{konst.}$), in dieser Arbeit flüssiger Stickstoff ($T = 77\text{K}$), verwendet.^[156,157]

Die Form der erhaltenen Isotherme hängt stark von der Oberflächenstruktur des untersuchten Festkörpers ab.

Gemäß der IUPAC-Definition werden zwischen sechs Arten von Isothermen unterschieden (**Abbildung 24**).^[22]

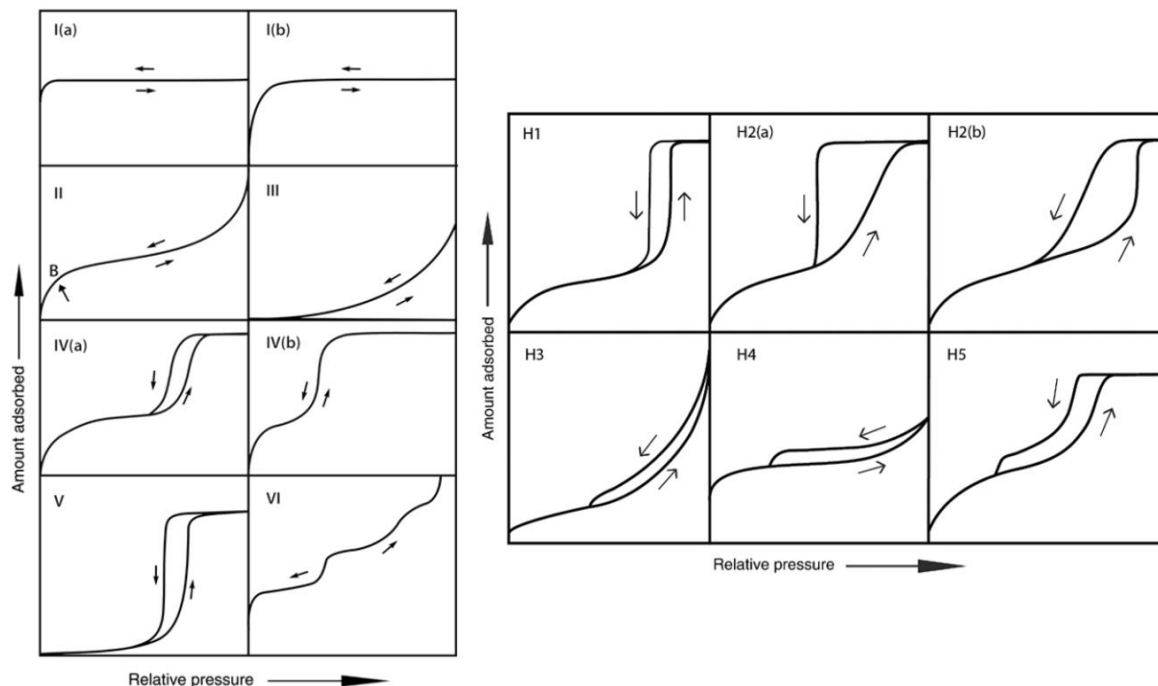


Abbildung 24: Einteilung der sechs Arten von Physisorptionsisothermen (links) und die fünf Formen der Hysterese (rechts). Der Punkt **B** in der Physisorptionsisotherme des **Typs II** bezeichnet die Ausbildung der Monolage.^[158]

3. Charakterisierungsmethoden

Die Physisorptionsisotherme des Typs **Ia** und **Ib** ist typisch für mikroporöse Festkörper, wo aufgrund der geringen Größe die Poren schon bei geringem Druck vollständig mit dem Adsorbat gefüllt sind. Der Unterschied zwischen den Isothermen **Ia** und **Ib** liegt in der Porengrößenverteilung der Mikroporen. So tritt die Isotherme **Ia** bei Festkörpern mit schmale Mikroporen ($D_p \leq 1 \text{ nm}$) auf, während die Isotherme **Ib** bei Materialien mit größeren Mikroporen bis hin zu schmalen Mesoporen auftritt.^[158]

Die Isothermen des Typs **II** und **III** sind charakteristisch für makroporöse oder nicht poröse Stoffe. Die Typ **III**-Isotherme stellt dabei den Spezialfall einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Adsorbens dar.^[156] Für nanoporöse Materialien sind die Isothermen des Typs **IV** und **V** von Bedeutung. Gemäß der Porengröße kann weiterhin zwischen den Typ **IVa** und **IVb** unterschieden werden. Bei Mesoporen ($D_p > 4 \text{ nm}$) wird die Isotherme **IVa** erhalten, während bei einem geringeren Durchmesser oder einer Verengung der Poren die reversible Isotherme **IVb** ohne Hysterese erhalten wird.^[158]

Die Typ **V**-Isotherme stellt erneut den Spezialfall einer schwachen Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens dar. Typisch für die beiden Isothermen **IVa** und **V** ist das Auftreten der Hysterese. Das bedeutet, dass die Gasteilchen bei einem geringeren Druck aus den Poren austreten als sie durch die Kapillarkondensation hineingelangt sind. Dies ist durch die Oberflächenspannung des gebildeten Adsorbatfilms zu erklären.^[156,159]

Die Isotherme **VI** schließlich tritt bei Materialien auf, bei denen die Adsorption des Adsorptivs stufenweise stattfindet.^[158] Die Hysterese ist abhängig von der Geometrie der Poren, da diese die Form und damit die Stärke des Adsorbat-Films beeinflussen. Daher wird, abhängig von der Porensymmetrie des nanoporösen Festkörpers, zwischen fünf verschiedenen Formen der Hysterese unterschieden.^[158] Die Hysterese der Form **H1** tritt bei zylindrisch, offenen Poren auf. Die Hysterese **H2** ist charakteristisch für ein komplexes Porennetzwerk aus unterschiedlich geformten Poren. In diesem Fall ist eine Blockierung von Poren und/oder das Auftreten von Kavitationseffekten wahrscheinlich. Daher wird zwischen der Hysterese **H2a**, die bei einer starken Verengung der Poren auftritt, und der Hysterese **H2b** für den Fall einer geringeren Verengung der Poren im Material, unterschieden. Eine Mischung aus blockierten und offenen Poren, werden durch die Hysterese des Typs **H5** angezeigt.^[158] Die Hysterese **H3** tritt bei schlitzförmigen Mesoporen auf und die Hysterese **H4** deutet auf schlitzförmige Mikroporen hin.^[157]

Das Verhältnis zwischen den noch freien und den mit dem Gasmolekülen belegten Plätzen am Feststoff wird mittels des Beladungsgrades Θ dargestellt. Sollte das Adsorbat aus mehreren Schichten des Adsorptives bestehen, erfolgt die Berechnung der Gesamtbeladung Θ_{ges} mithilfe der **BET** (Brunnauer, Emmet, Teller)-Isotherme.^[160]

$$\Theta_{\text{ges}} = \frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C-1}{n_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (21)$$

3. Charakterisierungsmethoden

Dabei ist p_0 der Referenzdruck und p der gemessene Druck während der Adsorption. n ist die Stoffmenge des adsorbierten Gases. C eine empirisch ermittelte, Materialkonstante und n_m die Stoffmenge des Adsorptivs im Fall einer Monolage.^[160]

Mithilfe dieses Zusammenhanges wird die aktive Oberfläche A_{BET} eines Festkörpers ermittelt werden.^[156]

Bei porösen Festkörpern wächst mit steigendem Druck des Messgases die Schichten des Adsorbats an den Porenwänden stetig an bis sich die an den Porenwänden aufgebauten Filme des Adsorbates in der Mitte der Pore berühren. Dann ziehen Kapillarkräfte das Adsorbat in die Pore hinein und diese wird dadurch plötzlich vollständig gefüllt. Dieser Vorgang wird als Kapillarkondensation bezeichnet.^[158] Bei der Desorption kommt es aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen zur Ausbildung eines Meniskus des Adsorbates.^[156] Der Dampfdruck eines Flüssigkeitsfilms mit gekrümmter Oberfläche lässt sich mit der *Kelvin*-Gleichung bestimmen.^[103,161]

$$\ln\left(\frac{p^*}{p_0}\right) = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m \cdot \cos\theta_K}{R \cdot T \cdot r_m} \quad (22)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, p_0 der Gleichgewichtsdruck, p^* der Druck innerhalb der Pore, γ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, V_m das molare Volumen [L], und r_m [nm] ist der Radius, der den Grad der Krümmung mit dem Kontaktwinkel θ_K des Flüssigkeitsfilmes angibt. Es ist jedoch zu beachten, dass dieser Zusammenhang nur für die Annahme von zylindrischen Poren im Gleichgewichtszustand gilt.^[161]

Mithilfe der Kelvin-Gleichung wird die Verteilung der Porengrößen eines nanoporösen Festkörpers ermittelt. Aus der Physisorptions-Isotherme wird das Verhältnis des molaren Volumens des Gases V_m zu einem festgelegten Radius der Pore r_P gebildet. Die so erhaltene Dichteverteilung gibt dann die Porengrößenverteilung im Festkörper wieder.^[161] Dieses aus der Thermodynamik hergeleitete Verfahren wird als *BJH*-(*Barrett, Joyner, Halenda*)^[162]-Modell bezeichnet. Es berücksichtigt allerdings nicht mögliche Änderungen der Oberflächenspannung oder die unterschiedliche Dicke des Adsorbat-Films auf der Oberfläche. Daher weist die nach dem *BJH*-Modell ermittelte Porengröße, besonders im Bereich unter 10 nm, einen Fehler von 25%-30% auf.^[156,163] Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren mathematische Modelle entwickelt, die eine genauere Angabe der durchschnittlichen Porengröße erlauben. Eins davon ist die aus theoretischen Symmetrieüberlegungen abgeleitete *NLDFT*-(*Non-local Density-Functional-Theory*) Methode. Dort werden die Adsorptionsisothermen simuliert, wobei auch Mikroporen und Poren mit unterschiedlichem geometrischem Aufbau berücksichtigt werden können. Daraus ergibt sich eine Vielzahl von theoretischen Adsorptionsisothermen, die mit der experimentell bestimmten verglichen und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst werden können.^[164]

3. Charakterisierungsmethoden

Der Nachteil der DFT-Methode ist jedoch, dass ein speziell auf das Porensystem und Material abgestimmter Satz theoretisch berechneter Isothermen (sogenannte *Kernels*) verwendet werden muss^[157], während die aus dem *BJH*-Modell bestimmte Porengröße allgemein gültig ist und somit ein Vergleich poröser Materialien mit variierenden Dichten (Siliziumdioxid im Vergleich zu Metalloxid@SiO₂-Kompositen oder reinen Metalloxiden) möglich ist. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit bevorzugt das *BJH*-Modell verwendet.

Bei der Analyse von komplexen nanoporösen Porennetzwerken (**H2**-Hysterese; $D_P < 11\text{nm}$)^[156] spielt die mechanische Stabilität (*“tensile strength”*) des Meniskus des Adorbatfilms eine wichtige Rolle. Im Bereich des Relativdruckes $p/p_0^{-1} = 0,41\text{-}0,48$ wird dieser Meniskus mechanisch instabil und die kondensierte Phase strömt dort schlagartig aus den Poren heraus.^[165] Dieses Phänomen ist insbesondere bei blockierten oder verengten Porensystemen von Bedeutung. Dabei spielt der Durchmesser des Porenhalses W eine entscheidende Rolle (**Abbildung 25**).^[156] Oberhalb des kritischen Durchmessers W_C (N₂ als Adsorptiv: 6 nm) kann aus dem Desorptionszweig der mittlere Durchmesser des Porenhalses bestimmt werden (**Abbildung 25**; rechte Seite). Unterhalb des kritischen Durchmessers W_C reicht die mechanische Stabilität des Meniskus hingegen nicht aus, die in der metastabilen Phase gebildeten Gasbläschen zurückzuhalten und das Adsorptiv aus dem inneren der verengten Pore wird vor dem Porenhals desorbiert (**Abbildung 25**; linke Seite).^[156] Somit hängt in diesem Fall die aus dem Desorptionsast erhaltene Porengrößenverteilung nicht von der Porenstruktur, sondern der physikalischen Eigenschaften des Adsorptives (N₂; Ar oder CO₂) ab. Durch diesen *“Tensile-Strength”*-Effekt^[166] können in diesem Fall keine Informationen über die Porengröße aus dem Desorptionsast gewonnen werden.^[156]

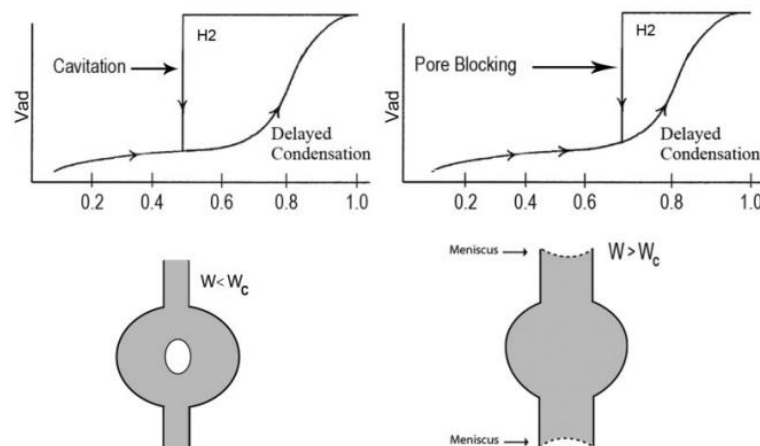


Abbildung 25: Desorption des Adsorptivs bei einem Netzwerk von verengten Poren.^[156]
Linke Seite: Porenhals unterhalb des kritischen Durchmessers W_C . Rechte Seite: Porenhals oberhalb des kritischen Durchmessers W_C .

Da der *“Tensile-Strength”*-Effekt nur im Fall der Desorption auftritt, kann dieser durch den Vergleich der aus dem Adsorptionsast und Desorptionsast erhaltenen Porengrößenverteilung (PGV) bestimmt (ungleiche PGV) oder ausgeschlossen (gleiche PGV) werden^[165]

4. Experimenteller Teil

4. Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Geräte

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde mit dem *AXS D8 Advance*-Diffraktometer der Firma BRUKER durchgeführt. Als Röntgenquelle dient Cu-K α Strahlung (40 kV, 40 mA) mit einer Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Die Präparation der Probe erfolgte auf einen Träger aus Polymethylenmethoxid (PMMA) und, um eine möglichst gleichmäßige Schicht zu erhalten, wurde die Probe mittels eines Objektträgers geglättet.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich des Einfallswinkels $2\theta = 0,55^\circ\text{-}3^\circ$ wurden in Schritten von $0,0075^\circ$ mit einer Zählzeit von jeweils 3 s aufgenommen.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich des Einfallswinkels $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ wurden in Schritten von $0,02^\circ$ mit einer Zählzeit von jeweils 3 s aufgenommen.

Um die Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich des Einfallswinkels $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ der verschiedenen Proben besser vergleichen zu können, wurde eine Normierung mittels des Reflexes mit der höchsten Intensität (in dieser Arbeit der **311**-Reflex) durchgeführt.

Die als Grundlage zur Berechnung der Kristallitgröße D notwendige Bestimmung der Halbwertsbreiten erfolgte durch das Programm *OriginPro 2018b* der Firma ORIGINLAB unter Verwendung einer Peakanpassung mit der Lorentz-Funktion der Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ (**Abbildung 26**).

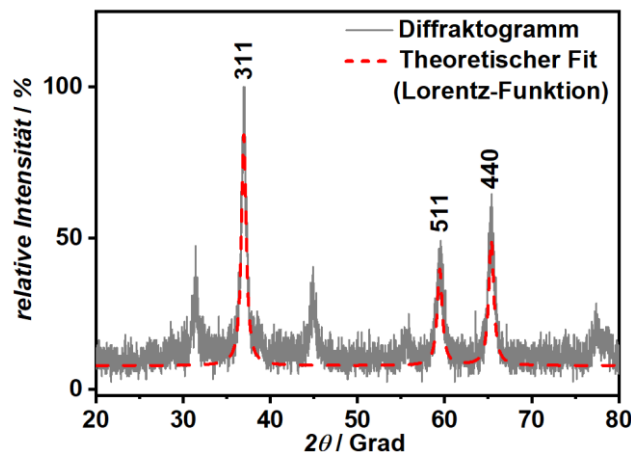


Abbildung 26: Normiertes Röntgenpulverdiffraktogramm im Bereich des Einfallswinkels $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$ (grau; kompakt) eines Cobalt(II,III)oxids (Co_3O_4) und die theoretische Anpassung der Reflexe **311**; **511** und **440** mittels der Lorentz-Funktion (rot; gestrichelt).

4. Experimenteller Teil

Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Die Messungen der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie wurden unter Vakuum (Basisdruck $3,0 \cdot 10^{-10}$ bar) an dem Gerät *ESCA+* der Firma OXFORD INSTRUMENTS durchgeführt. Als Lichtquelle diente monochromatische Al- K_{α} -Strahlung mit einer Energie von 1486,7 eV. Die Proben wurden für die Messung auf einem Kohlenstoff-Pad aufgetragen.

Die Kalibrierung der Spektren erfolgte mittels des **C1s**-Signals (284,6 eV) einer internen Kohlenstoff-Referenz. Die Messungen erfolgten im 45°-Winkel zur Oberfläche. Die Surveys der Proben wurden bei einer Durchlassenergie von 100 eV in Schritten von 0,2 eV durchgeführt, während die Kernebenen-(**C1s**; **O1s**; **Co2p**; **Fe2p**-Spektren) bei einer Durchlassenergie von 20 eV in 0,1 eV Schritten gemessen wurden. Für die quantitative Analyse und die theoretische Anpassung der Peaks wurde die Software *CasaXPS* verwendet.

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die REM-Aufnahmen und EDX-Messungen wurden mit dem Mikroskop *Neon 40* von ZEISS durchgeführt. Als Elektronenquelle diente ein Wolfram-Haarnadel-Emitter. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 0,2 und 20 kV. Die Auflösung der Aufnahmen liegt zwischen 2,5 nm (1 kV) bis 1,1 nm (20 kV). Die Proben wurden in destilliertem Wasser suspendiert (25 mg in 1 mL H₂O) und 1 bis 2 Tropfen der Suspension auf einen mit RCA-Lösung behandelten Silizium-Wafer getropft und bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet.

Für die EDX-Messungen wurde eine 60 µm Blende verwendet und eine Beschleunigungsspannung von 10 kV angelegt. Die Messungen wurden im *High-current*-Modus durchgeführt. Die Proben wurden dazu ohne vorherige Behandlung direkt auf einem Kohlenstoff-Pad aufgebracht.

Transmissionslektronenmikroskopie

Die Messungen wurden an der Universität Gießen (Arbeitsgruppe Prof. B. Smarsly) an einem *CM30-ST* der Firma PHILIPS mit einer LaB₆-Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt. Die Probe wurde dazu direkt auf ein Kupferdrahtnetz aufgetragen und in den entsprechenden Halter des Gerätes eingeschleust.

4. Experimenteller Teil

N₂-Physisorption

Die Physisorptionsisothermen wurden mit der *Autosorb 6B* der Firma QUANTACHROME aufgenommen. Als Gas wurde Stickstoff verwendet. Die Messtemperatur betrug 77 K. Zuvor wurden die Proben 12 h bei 120 °C mit einer Heizrate von 5 °C·min⁻¹ entgast. Aus den gemessenen Physisorptionsisothermen wurde die Verteilung der Porengröße mittels des BJH-Modells aus dem Desorptionszweig ermittelt und die Oberfläche mittels des BET-Modells im Bereich $0,1 \leq \frac{p}{p_0} \leq 0,3$ bestimmt. Das Porenvolumen wurde am Punkt $\frac{p}{p_0} = 0,99$ aus dem Desorptionszweig ermittelt.

Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse wurde mit dem Gerät *TGA/SDTA851* der Firma METTLER TOLEDO mit einer Heizrate von 5 °C·min⁻¹ im Temperaturbereich 25 °C bis 800 °C im synthetischen Luftstrom oder in Argon als Inertgasatmosphäre durchgeführt. An dieses Gerät angeschlossen ist das Quadrupol-Massenspektrometer *Vacuum OmniStar* von PFEIFFER. Als Ionen-Detektor diente dabei ein *Faraday-Cup*. Die gasförmigen Proben wurden im Intervall von 2 min entnommen und im Bereich des Massezahl/Ladungs-Verhältnisses m/z 18 bis 150 gemessen.

Messung des pH-Wertes

Die Messungen des pH-Wertes wurden mit dem Gerät *FiveGo* der Firma METTLER TOLEDO durchgeführt. Vor den Messungen wurde eine 2 Punkt-Kalibrierung mit Pufferlösungen *Certipur*® der Firma MERCK bei den pH-Werten 4,01 (Kaliumhydrogenphthalat) bzw. 7,00 (Kaliumdihydrogenphosphat/di-Natriumhydrogenphosphat) durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie wurde am Gerät *FT-ATR-IR Vertex 70* der Firma BRUKER durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein Ar-Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 633$ nm. Für die ATR (=abgeschwächte Totalreflexion) wurden die Proben zuvor verdichtet und anschließend im Bereich 600 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ gemessen.

Für die Messungen des Transmissions-Modus wurde eine Spatelspitze der Probe mit KBr vermengt und in der Tablettenpresse ein KBr-Pressling hergestellt, der im Bereich 500 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ vermessen wurde.

4. Experimenteller Teil

Raman Spektroskopie

Die Messungen wurden mit dem *Via Raman Spektroskop* der Firma RENISHAW mit einem CCD-Detektor der Firma RENCEM durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit der Anregungswellenlänge λ gleich 532 nm. Die Laserleistung (0.5% der maximalen Leistung) wurde so gewählt, dass keine thermischen Effekte die Messungen verfälschen.

Magnetische Messungen

Die Messungen wurden an der Universität Halle (Arbeitsgruppe Prof. S. Ebbinghaus) an dem Gerät *PPMS9* der Firma QUANTUM DESIGN durchgeführt. Die magnetische Permittivität μ wurde in einem variierenden magnetischen Feld zwischen -90 kOe und $+90$ kOe bei den Temperaturen 10 K und 300 K gemessen.

Diffuse UV-/VIS-Spektroskopie

Die Messungen wurden am Gerät *Lambda 650* der Firma PERKINELMER mit einem *Praying-Mantis*-Aufbau durchgeführt. Die Schlitzgröße betrug 2 nm. Es wurde der Wellenlängenbereich 250 nm bis 800 nm in 1 nm Schritten die Transmission (in %T) gemessen. Um den Fehler des Gerätes zu minimieren, wurde eine Basislinienkorrektur anhand einer Referenzmessung (Material: TiO_2) mit 100% Transmission durchgeführt. Nach der Kubelka-Munk Theorie^[167] hängt für den Fall der gemessenen reflektierten Streuung an einer unendlichen Schichtdicke R_∞ und damit ohne Rückstreuung des Substrates folgender Zusammenhang^[168]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (23)$$

Für die untersuchten Materialien wird ein direkter Übergang, also der Elektronentransfer von dem Valenzband ins Leitungsband, erwartet. Die aus der Differenz von diesen Bändern resultierende Bandlücke wird durch den *Tauc*-Plot ermittelt. Dazu wird die erhaltenen Kubelka-Munk Funktion $F(R_\infty)$ mit der eingesetzten Photonenenergie E multipliziert und quadriert. Daraus folgt eine Funktion, aus dessen linearen Bereich durch Extrapolation auf die x-Achse ($y = 0$) die Bandlücke bestimmt wird.^[169]

Spektroskopische Gasmessung

Die spektroskopische Messung der Kohlenmonoxid- bzw. Kohlendioxid-Konzentration erfolgte mit dem *Gas Analyzer Typ 1301* der Firma BRÜEL & KJÆR. Als Lichtquelle diente eine InGaAlP-Diode mit einer Wellenlänge λ gleich 670 nm. Das erzeugte photoakustische Messsignal wurde mittels zweier Mikrophone aufgenommen und direkt im Gerät ausgewertet. Der Messaufbau wurde 30 Sekunden mit einem Volumenstrom von $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ mit dem

4. Experimenteller Teil

Prüfgas gespült. Um die statistische Sicherheit zu erhöhen wurden jeweils drei Spektren aufgenommen. Zur Bestimmung der Gaskonzentrationen wurde eine Kalibrierung mittels eines Gasgemisches bekannter Konzentration durchgeführt. Im Fall von CO₂ diente dazu ein im Gerät hinterlegtes Referenzspektrum und bei Kohlenmonoxid wurde dafür ein CRYSTAL-Gemisch (10340±23 ppm CO in N₂) der Firma AIR LIQUIDE verwendet.

Resistive Gasmessung

Für die Gasmessung wurden die Proben zunächst bei 200 °C im Vakuum ausgeheizt, um adsorbierte Verunreinigungen (z.B. Carbonate) zu entfernen.

Anschließend wurden 25 mg des Metalloxids in 1 mL destillierten Wasser im Ultraschallbad dispergiert (Dauer: 5 min). 3 Mikroliter der so erhaltenen Suspension wurden mittels *Drop-Coating* auf ein Sensorsubstrat der Firma UMWELTSENSORTECHNIK GMBH aufgebracht. Bei dem Sensorsubstrat handelte es sich um Pt-Interdigital-Elektroden, die über ein integriertes Pt-10 Heizelement verfügen (**Abbildung 27**).

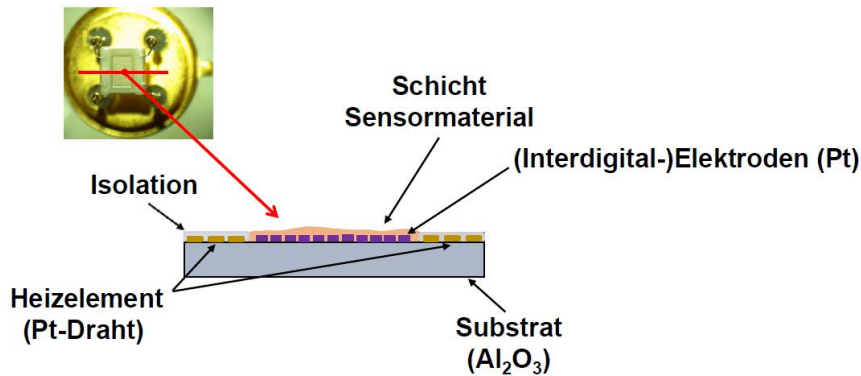


Abbildung 27: In dieser Arbeit verwendetes Sensorsubstrat der Firma UMWELTSENSORTECHNIK GMBH (links oben) und der entsprechende Querschnitt entlang der eingezeichneten roten Linie (unten; variiert aus Referenz^[170]).

Mithilfe folgender Formel wurde das Material auf die Messtemperatur T_H gebracht:^[171]

$$T_H = - \left(\frac{A}{2 \cdot B} + \sqrt{\frac{A^2}{4 \cdot B} - \frac{R_{H0} - R_H}{R_{H0} \cdot B}} \right) \quad (24)$$

Mit T_H als Messtemperatur; A und B als linearer bzw. quadratischer Korrekturfaktoren ($A = 3.908 \cdot 10^{-3} \text{ °C}^{-1}$ bzw. $B = -5.775 \cdot 10^{-7} \text{ °C}^{-2}$); R_H als Widerstand bei der Messtemperatur T_H sowie R_{H0} als Widerstand bei 0 °C, der mit folgender Formel aus dem Widerstand R_t bei gegebener Temperatur t berechnet wurde:^[171]

$$R_{H0} = \frac{R_t}{1 + A \cdot t + B \cdot t^2} \quad (25)$$

Als Heizquelle diente das Gleichspannungsgerät OPD3032 der Firma OWON. Die Sensoren wurden zunächst bei 250 °C ausgeheizt (Dauer: 5 h) und anschließend bei einer Temperatur von 200 °C gemessen.

4. Experimenteller Teil

Die computergestützte Kontrolle des Gasflusses wurde mit einem "Mass-Flow-Controller" (Modell: SLA5850SH1) der Firma BROOKS INSTRUMENTS durchgeführt. Der Volumenstrom wurde auf $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ eingestellt. Als Trägergas diente synthetische Luft (CRYSTAL-Gemisch; $20,5 \pm 0,5 \text{ Vol\% O}_2$ in N_2) das Target-Gas war Kohlenmonoxid (CRYSTAL-Gemisch; $493,6 \pm 9,8 \text{ ppm CO}$; $20,49 \pm 0,5 \text{ Vol\% O}_2$ in N_2). Beide Gas-Gemische stammten von der Firma AIR LIQUIDE.

Die Messungen wurden unter trockenen (0% eingestellter Feuchtigkeit) und semihumiden (50% eingestellte Feuchtigkeit) Bedingungen jeweils mit zwei Sensorsubstraten bei jeweils drei unterschiedlichen Kohlenmonoxid-Konzentration im Bereich $c(\text{CO}) = 10 \text{ ppm} - 100 \text{ ppm}$ durchgeführt. Zur Überwachung der Feuchtigkeit wurde das Evaluations-Kit EK-H5 der Firma SENSIRION am Ausgang des Messaufbaus verwendet.

Ebenfalls am Ausgang des Messaufbaus wurde die CO-Konzentration des Gasstromes durch den Data-Logger EL-USB-CO-300 der Firma LASCAR ELECTRONICS gemessen. Die Aufnahme der Temperatur T_H sowie die Erfassung der Widerstandswerte im Zwei-Draht-Modus erfolgten über das Messgerät 34972A der Firma KEYSIGHT jeweils mit der Rate 1 Messwert / Sekunde

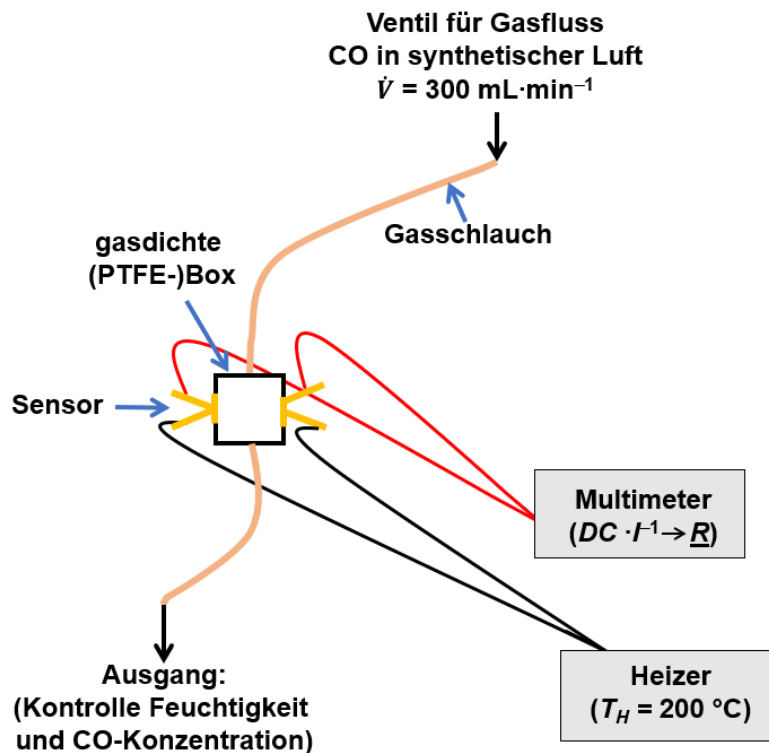


Abbildung 28: Versuchsaufbau für die resistive Gasmessung.

4. Experimenteller Teil

4.2 Synthesevorschriften

4.2.1 Synthese von nanoporösem Siliziumdioxid (SBA-15 und KIT-6)

Die Synthese des geordneten-nanoporösen Siliziumdioxids erfolgte gemäß der Vorschrift von D. ZHAO *et al.*^[38]

Zunächst wurden 16,00 g *Pluronic* P-123® in 480 mL Wasser und 48 mL Salzsäure (37 %) gelöst und bei 35 °C über Nacht gerührt. Beim *KIT-6* wurden anschließend zusätzlich 10 mL n-Butanol in die Lösung gegeben und weiter bei 35°C gerührt (Dauer: 1 h). Dann wurden 34 mL Tetraethylorthosilikat hinzugefügt und die entstandene weiße Dispersion wiederum bei 35 °C gerührt (Dauer: 24 h). Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin bei unterschiedlichen Temperaturen (80 °C bis 140 °C) hydrothermal behandelt (Dauer: 24 h). Der so entstandene weiße Feststoff wurde unter Vakuum filtriert und bei 120 °C getrocknet (Dauer: 12 h). Das organischen Templat wurde durch thermisch Behandlung bei 550 °C entfernt (Heizrate: 2,5 °C·min⁻¹; Dauer: 6 h).

4.2.2 Synthese von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid in einem *KIT-6*

“Incipient-Wetness“-Verfahren

Die Synthese wurde gemäß der Vorschrift von S. HAFFER *et al.*^[73] durchgeführt.

Zunächst wurde eine gesättigte Lösung durch Zugabe von 6,00 g Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in 2 mL Wasser, Rühren bei Raumtemperatur über Nacht und anschließender Filtration hergestellt. Daraufhin wurde 1,00 g des *KIT-6* mit dieser Lösung. Das Volumen der Lösung wurde äquivalent zum Porenvolumen der Strukturmatrix gewählt. Das Gemisch wurde im Mörser vermengt (Dauer: 15 min) und bei 60 °C über Nacht getrocknet. Die Umsetzung des Präkursors zum Metalloxid erfolgte durch thermische Umsetzung im Röhrenofen bei 300 °C (Heizrate: 2 C·min⁻¹; Dauer: 2 h). Das Verfahren wurde insgesamt dreimal durchgeführt.

“Solid-State-Grinding“-Methode

Es wurde für diese Methode eine variierte Vorschrift von Y. M. WANG *et al.*^[61] verwendet.

Zunächst werden 1,00 g des *KIT-6* bzw. *SBA-15* und Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in einer Menge äquivalent zum Porenvolumen der Strukturmatrix im Mörser vermengt (Dauer: 15 min). Die Umsetzung des Präkursors zum Metalloxid erfolgte direkt durch thermische Umsetzung im Röhrenofen bei 300 °C bzw. 350 °C (Heizrate: 2 °C·min⁻¹; Dauer: 2 h). Die Atmosphäre der thermischen Umsetzung wurde zwischen Luft und N₂ variiert. Zusätzlich wurde bei 350 °C *bulk*-Material direkt aus Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) hergestellt.

4. Experimenteller Teil

4.2.3 Synthese von Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Nickel(II)/Eisen(II)/Eisen(III)

Zunächst wurden 1,00 g des *KIT-6* bzw. *SBA-15* mit einem Gemisch aus Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und je 7,5 w% Nickel(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bzw. Eisen(II)sulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bzw. Eisen(III)nitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) äquivalent zum Porenvolumen der Strukturmatrix im Mörser vermengt (Dauer: 15 min). Die Umsetzung des Präkursors zum Metalloxid erfolgte direkt durch thermische Umsetzung im Röhrenofen bei 350 °C (Heizrate: 2 °C·min⁻¹; Dauer: 4 h; Luft). Dasselbe Verfahren wurde im Fall des Eisen(II)sulfat-Heptahydrates bei weiteren Temperaturen (250 °C; 500 °C) und bei 350 °C unter verschiedenen Atmosphären (Luft/N₂) der thermischen Umsetzung durchgeführt.

4.2.4 Synthese von Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Eisen(II)

Zunächst wurde eine konzentrierte Lösung durch Lösen von Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 M) zusammen mit verschiedenen hohen Anteilen von Eisen(II)sulfat-Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (**Co/Fe** = 8:1; 4:1; 2,33:1; 2:1; 1:1) in 2 mL Wasser und Rühren bei Raumtemperatur hergestellt.

Anschließend wurde 1.00 g des *KIT-6* mit einer Menge an Lösung äquivalent zum Porenvolumen im Mörser vermengt (Dauer: 15 min) und über Nacht bei 60°C getrocknet.

Die Umsetzung des Präkursors zum Metalloxid erfolgte durch thermische Umsetzung im Röhrenofen bei 300 °C (Heizrate: 2 °C·min⁻¹; Dauer: 2 h; Luft). Das Verfahren wurde insgesamt zweimal durchgeführt.

4.2.5 Entfernen der Strukturmatrix

Zur Entfernung des Siliziumdioxids wurde das Metalloxid@*KIT-6*/*SBA-15*-Komposit in wässriger Natriumhydroxid-Lösung (2 M) dreimal bei 60 °C (Dauer: 2 h) behandelt, mit Wasser neutralisiert und über Nacht bei 80 °C getrocknet. Die Trennung von Flüssigkeit und Feststoff erfolgte mittels Zentrifugation bei 4000 U·min⁻¹.

4. Experimenteller Teil

4.3 Synthese von porösem Magnesiumferrit (MgFe_2O_4)

4.3.1 Synthese von *bulk*-Magnesiumferrit als Referenzmaterial

Zunächst wurden Eisen(III)nitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und Magnesium(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in Wasser bzw. Ethanol gelöst ($\alpha(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 1 \text{ M}$; $\alpha(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ M}$) und diese Lösung bei 80°C getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wurde im Röhrenofen bei 500°C umgesetzt (Heizrate: $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Dauer: 5 h; Luft).

Die aus der ethanolischen Lösung hergestellten Proben wurden zusätzlich bei 800°C bzw. 900°C erneut thermisch umgesetzt (Heizrate: $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Dauer: 5 h; Luft).

4.3.2 “Wet-Impregnation“-Methode

Eine konzentrierte Lösung aus Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 3 M) und Magnesium(II)nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 1,5 M) in Wasser wurde mit einem SBA-15 im Mörser homogenisiert (Dauer: 15 min) und über Nacht bei 80°C getrocknet.

Das Gemisch wurde anschließend bei 500°C umgesetzt (Heizrate: $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Dauer: 5 h; Luft). Darüber hinaus erfolgte eine weitergehende thermische Behandlung des Magnesiumferrit@KIT-6-Komposites bei 800°C bzw. 900°C (Heizrate: $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Dauer: 5 h; Luft).

4.3.3 “Two-Solvent“-Methode

Es wurde wie bei M. GU *et al.*^[86] beschrieben vorgegangen.

Zunächst wurden 1,00 g SBA-15 in 20 mL n-Hexan dispergiert (Dauer: 1 h). Anschließend erfolgte die tropfenweise Zugabe einer ethanolischen Lösung aus Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 3 M) und Magnesium(II)nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 1,5 M) äquivalent zum Porenvolumen des SBA-15. Durch Rühren bei Raumtemperatur (24 h) wurde das Dispersionsmittel entfernt und das entstandene gelbe Pulver im Röhrenofen bei 900°C thermisch umgesetzt (Heizrate: $0,5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Dauer: 5 h; Luft).

4.3.4 Kombination von “Two-Solvent“ und Schmelzimprägnierung

Es wurde eine Vorschrift von H. YEN *et al.*^[172] verwendet.

2,3 g eines Gemisches von Eisen(III)nitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und Magnesium(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) im Verhältnis $\text{Fe}/\text{Mg} = 2$ wurde mit 1,00 g SBA-15 homogenisiert (Dauer: 15 min).

Anschließend wurde die Mischung über Nacht unter Rückflusskühlung bei 70°C in n-Hexan dispergiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Vakuumfiltration wurde das entstandene orange Pulver thermisch umgesetzt (600°C ; Heizrate: $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Dauer: 15 min direkt anschließend 900°C ; Heizrate: $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; Dauer: 5 h; Luft).

4. Experimenteller Teil

4.3.5 Entfernen der Strukturmatrix

Zur Entfernung des Siliziumdioxids wurde das nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellte $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposit in wässriger Natriumhydroxid-Lösung (2 M) dreimal bei 60 °C (Dauer: 2 h) behandelt, Diese Behandlung wurde mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung (5 M) wiederholt, die Probe anschließend mit Wasser bis zur Neutralisation gewaschen und über Nacht bei 80 °C getrocknet.

4.3.6 Fällungsmethode

Zunächst wurde eine wässrige Lösung aus Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 1 M) bzw. Eisen(II)chlorid (FeCl_2 ; 1 M) und Magnesium(II)nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 0,5 M) hergestellt und mittels langsamer Zugabe einer wässrigen Natriumhydroxid-Lösung (2 M) ein pH-Wert von 10 eingestellt. Die Dispersion wurden unter Vakuum filtriert und der so erhaltene braune Feststoff bei 80 °C über Nacht getrocknet. Die thermische Umsetzung erfolgte bei 500 °C (Heizrate: 3 °C·min⁻¹; Dauer: 5 h).

4.3.7 “Sol-Gel“-Verfahren

Für diese Synthese wurde wie bei J. P. SINGH *et al.*^[173] beschrieben vorgegangen.

Eine wässrige Lösung aus Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 1 M) und Magnesium(II)nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 0,5 M) wurde mit Citronensäure im Verhältnis Metallsalze:Citronensäure gleich 1:1 versetzt und die Lösung bei 90 °C gerührt bis ein braunes, Gel erhalten wurde (Dauer: 6 h). Dieses Gel wurde bei 120 °C über Nacht getrocknet. Der so erhaltene braune, feste Schaum wurde im Mörtel homogenisiert und im Röhrenofen bei 500 °C thermisch umgesetzt (Heizrate: 3 °C·min⁻¹; Dauer: 5 h).

4.3.8 Kombination von “Wet-Impregnation“ und “Sol-Gel“

In 20 mL einer wässrigen Lösung aus Eisen(III)nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; 1 M) zusammen mit Magnesium(II)nitrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 0,5 M) und Citronensäure (1,5 M) wurde 1,00 g SBA-15 bei Raumtemperatur bzw. 60 °C dispergiert (Dauer: 2 h); unter Vakuum filtriert und bei 80 °C über Nacht getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wurde im Röhrenofen bei 500 °C umgesetzt (Heizrate: 3 °C·min⁻¹; Dauer: 5 h; Luft). Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt.

Zur Entfernung der Strukturmatrix wurde das $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposit in wässriger Natriumhydroxid-Lösung (2 M und 5 M) jeweils dreimal bei 60 °C (Dauer: 2 h) behandelt, dann mit Wasser neutralisiert und über Nacht bei 80 °C getrocknet.

Da der Gehalt an Silizium im Material unverändert bei 3 w% nach der Behandlung lag, wurde zusätzlich Behandlung in 0,01 M Salzsäure (HCl) in Methanol bzw. 0,01 M Essigsäure in Wasser jeweils bei 60 °C (Dauer: 2 h) durchgeführt und dieser Vorgang einmal wiederholt. Nach Neutralisation mit Wasser wurden die Proben bei 80 °C über Nacht getrocknet.

4. Experimenteller Teil

Zusätzlich wurde diese „*Wet-Impregnation*“-Methode bei einer Rührtemperatur von 60 °C (Dauer: 2 h) mit einem *SBA-15* einmal mit einer wässrigen Lösung aus Cobalt(II)nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 1,5 M) sowie Cobalt(II)nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 1,5 M) versetzt mit Citronensäure (1,5 M) durchgeführt. Das Gemisch wurde bei 80 °C über Nacht getrocknet und im Röhrenofen bei 500 °C (Heizrate: 3 °C·min⁻¹; Dauer: 5 h; Luft) thermisch umgesetzt. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt.

.

5. Ergebnisse und Diskussion

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (Co_3O_4)

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung des Cobalt(II,III)oxids nach der Entfernung des als Strukturmatrix verwendeten *KIT-6* dargestellt. Die Charakterisierung der verwendeten Strukturmatrix sowie der Metalloxid@*KIT-6*-Komposite sind dem Anhang **A1** bzw. **A3** zu entnehmen. Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie im Bereich $2\theta = 0,55^\circ$ – 3° (**Abbildung 29**) zeigen das Auftreten des **211**-Reflexes im Bereich $2\theta = 1,0^\circ$ an. Es ist dabei zu beachten, dass das Beugungsmuster der negativen Replika dem des ursprünglichen Porensystems gleicht (Babinet'sches Prinzip).^[104] Die Gitterkonstante *a* des Cobalt(II,III)oxids ist daher vergleichbar zu der verwendeten Strukturmatrix (**18 nm** bzw. **22 nm**; **Tabelle 3**).

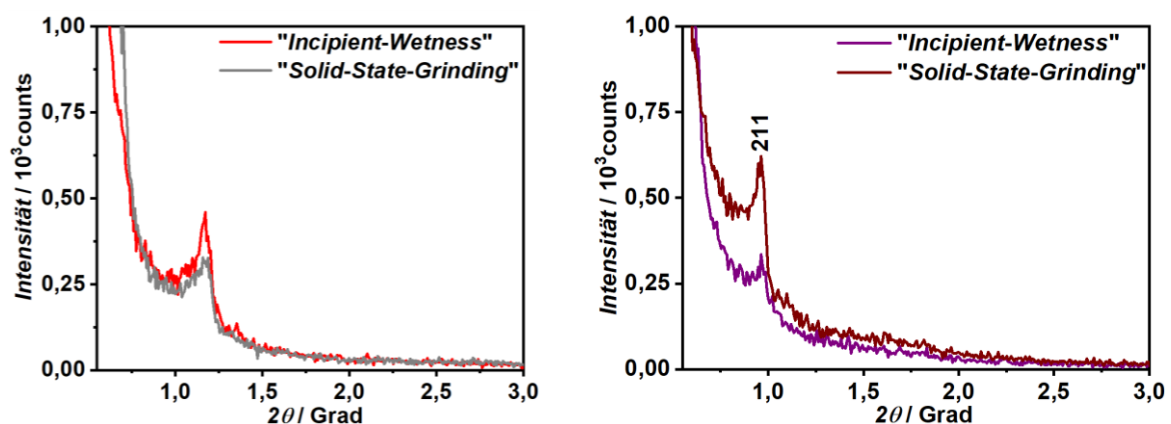


Abbildung 29: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 0,55^\circ$ – 3°) der Cobalt(II,III)oxide hergestellt mit „Incipient-Wetness“ (3.IZ) und „Solid-State-Grinding“ (1.IZ) nach Entfernen des *KIT-6-80* (linke Seite) bzw. *KIT-6-140* (rechte Seite).

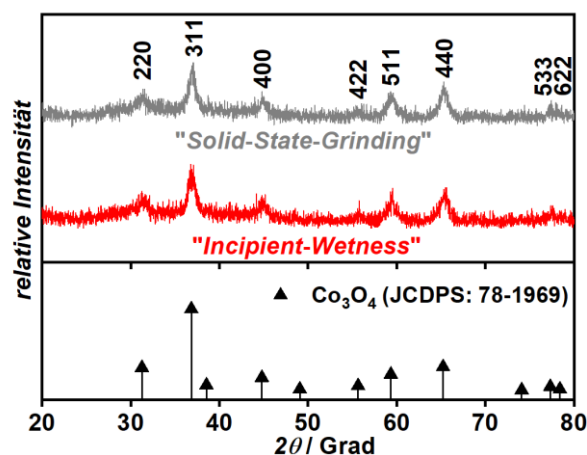


Abbildung 30: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ – 80° , zur Klarheit entlang der *y*-Achse verschoben) der Cobalt(II,III)oxide nach Entfernen des *KIT-6* hergestellt mit „Incipient-Wetness“ (3.IZ; rot) und „Solid-State-Grinding“ (1.IZ; grau) nach Entfernen des *KIT-6-80*.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm im Bereich $2\theta = 20^\circ$ – 80° ist exemplarisch für das Cobalt(II,III)oxid aus dem *KIT-6-80* dargestellt (**Abbildung 30**). Es zeigt die typische Signatur der für das Cobalt-(II,III)oxid erwarteten *Spinell*-Phase mit den Reflexen **220** ($31,3^\circ$); **311** ($36,9^\circ$); **400** ($44,6^\circ$); **422** ($55,7^\circ$); **511** ($59,4^\circ$); **440** ($65,3^\circ$); **533** ($77,4^\circ$) und **622** ($78,5^\circ$) an.^[73]

5. Ergebnisse und Diskussion

Die nach Scherrer aus den drei intensivsten Reflexen (**311**; **511** sowie **440**) bestimmte Kristallitgröße D liegt sowohl bei dem im *KIT-6-80* als auch im *KIT-6-140* hergestellten Cobalt(II,III)oxid in der Größenordnung von **10 nm** bis **16 nm** (**Tabelle 3**). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Scherrer-Methode in diesem Größenbereich eine Unschärfe aufweist. Dies resultiert aus der Tatsache, dass größere Kristallite im Material überproportional in die Berechnung der Kristallitgröße D einfließen.^[174]

Tabelle 3: Die Gitterkonstante a sowie die Kristallitgröße D für das mit den unterschiedlichen Methoden hergestellten Cobalt(II,III)oxid.

Die Werte in den eckigen Klammern stammen aus Referenz^[73].

Methode	Matrix	Kristallitgröße D / nm			Gitterkonstante a / nm
		311	511	440	
"Incipient-Wetness"	<i>KIT-6-80</i>	15 [17]	16	11	18
	<i>KIT-6-140</i>	16 [15]	15	14	22
"Solid-State-Grinding"	<i>KIT-6-80</i>	13	10	12	18
	<i>KIT-6-140</i>	15	12	15	21

Die porösen Eigenschaften der mit den unterschiedlichen Methoden hergestellten Cobalt(II,III)oxide wurden mit der N_2 -Physisorption untersucht (**Abbildung 31** und **Tabelle 4**).

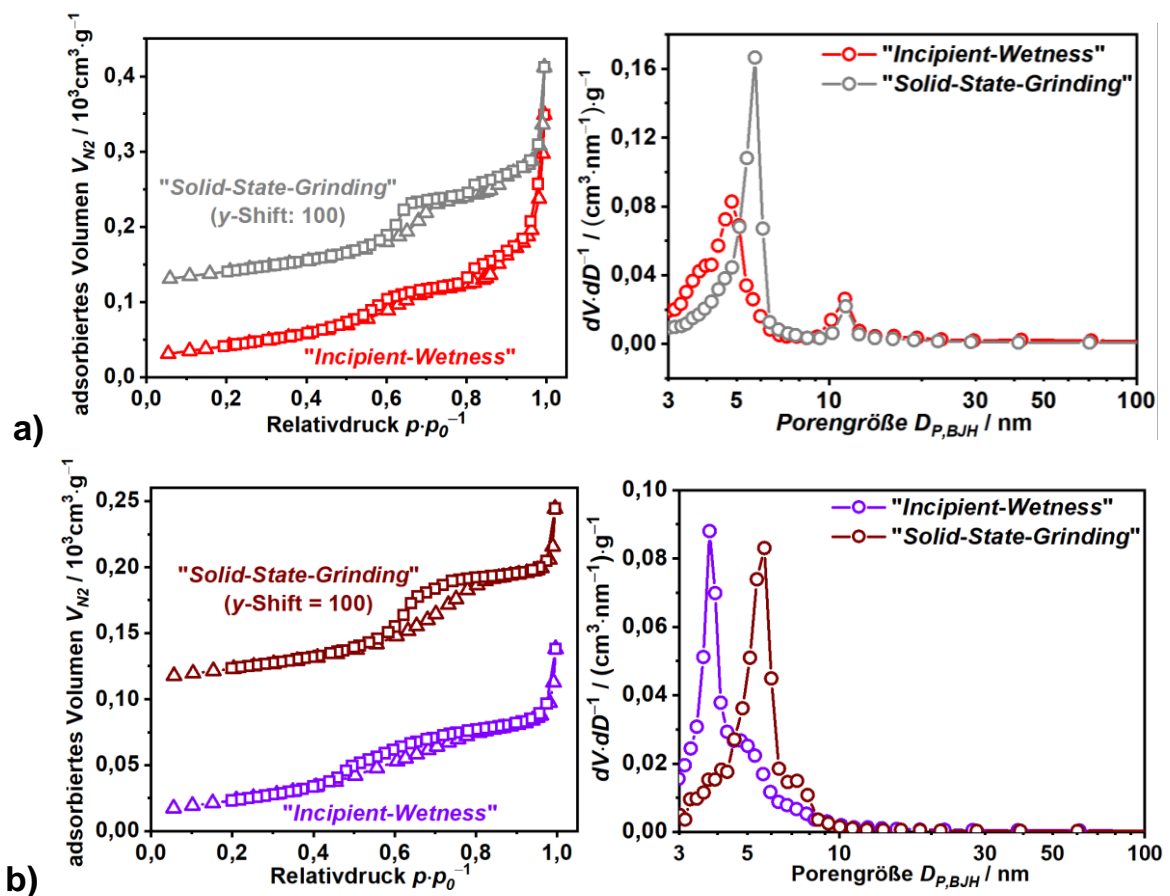


Abbildung 31: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die daraus bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) der Cobalt(II,III)oxide hergestellt mit "Solid-State-Grinding" und "Incipient-Wetness" nach Entfernen des a) *KIT-6-80* und b) *KIT-6-140*

5. Ergebnisse und Diskussion

Beide Materialien zeigen eine Typ **IVa**-Isotherme mit Hysterese, was ein nanoporöses Material anzeigt.

Die bimodale Verteilung der Porengröße der nach den beiden Methoden hergestellten Cobalt(II,III)oxide resultiert aus einer präferierte Füllung von einem der beiden im *KIT-6* vorhandenen Porensystemen, wie bereits D. KLAUS *et al.*^[76] an dem System Indium(III)oxid beobachtet haben.

Es ist zusätzlich die Verschiebung hin zu kleineren Porendurchmesser $D_P = 3,7 \text{ nm}$ bei dem mit der „*Incipient-Wetness*“ hergestellten Material bemerkenswert, da er von dem in der Literatur gefundenen Wert abweicht und in einem Bereich liegt, wo auch Messartefakte durch den „*Tensile-Strength*“-Effekt (vgl. **Abschnitt 3.2**) auftreten können.

Durch den Vergleich der Porengrößenverteilung bestimmt aus Adsorptions- und Desorptionsast (**Abbildung 32**) wird durch einen gemeinsamen Peak im Bereich 3,7 nm ausgeschlossen, dass es sich um ein Messfragment handelt.

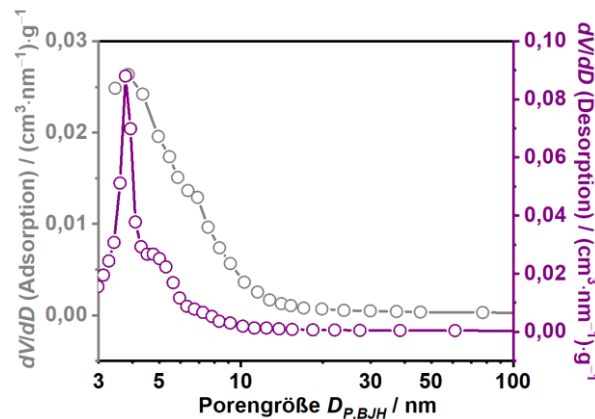


Abbildung 32: Vergleich der Porengrößenverteilung $D_{P,BJH}$ bestimmt aus Adsorptionsast (grau) und Desorptionsast (violett) der Physisorptionsisotherme des mit dem „*Incipient-Wetness*“ Verfahren hergestellten Cobalt(II,III)oxid.

Tabelle 4: N₂-Physisorptionsanalyse für das mit den unterschiedlichen Methoden hergestellten nanoporöse Cobalt(II,III)oxid. Die Werte in den eckigen Klammern stammen aus Referenz^[73].

Methode	Matrix	Oberfläche $A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
„ <i>Incipient-Wetness</i> “	KIT-6-80	152 [130]	0,46 [0,23]	4,81; 11,25 [4,6]
	KIT-6-140	87 [73]	0,17 [0,18]	3,77; 4,82 [5,5]
„ <i>Solid-State-Grinding</i> “	KIT-6-80	147	0,37	5,74, 11,29
	KIT-6-140	83	0,18	5,69; 7,30

5. Ergebnisse und Diskussion

Zusätzlich wurde das mit „*Solid-State-Grinding*“ hergestellte Material mittels Rasterelektronenmikroskopie (**Abbildung 33**) untersucht. Die geordnet-nanoporöse Struktur des Materials ist hier klar erkennbar.

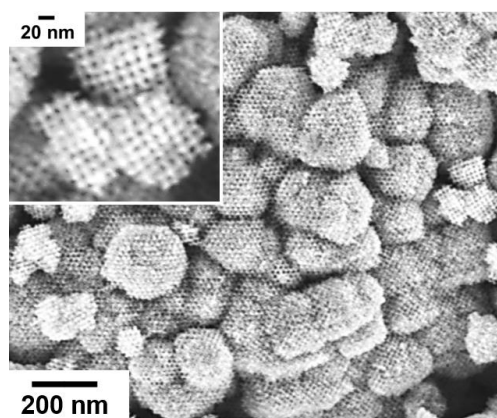


Abbildung 33: Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (50kX; 200kX (oben links)) des mit „*Solid-State-Grinding*“ in einem *KIT-6-80* hergestellten Materials.

Aus den Ergebnissen der Energiedispersiven-Röntgenspektroskopie (**Tabelle 5**) wird die erfolgreiche Entfernung des *KIT 6* durch den geringen Siliziumanteil im Material nachgewiesen. Der Kohlenstoffanteil in dem Cobalt(II,III)oxid resultiert aus dem verwendeten Trägermaterial („Kohlenstoff-Pad“). Es fällt ein Überschuss von Sauerstoff im Material auf (Sauerstoff/Cobalt = 1,51 statt dem theoretischen Verhältnis Sauerstoff/Cobalt = 1,33), der durch an der Oberfläche des Cobalt(II,III)oxids chemisorbierten Sauerstoff erklärt werden kann (vgl. **Abschnitt 2.5.1**).

Tabelle 5: Aus der Energiedispersiven-Röntgenspektroskopie bestimmte elementare Zusammensetzung des Cobalt(II,III)oxids hergestellt mit der „*Solid-State-Grinding*“-Methode in einem *KIT-6-80*.

Kohlenstoff (K-Linie) at%	Sauerstoff (K-Linie) at%	Cobalt (K-Linie) at%	Silizium (K-Linie)	
			at%	w%
2,28	55,87	37,31	0,76	0,66

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit den beiden verwendeten Methoden geordnet nanoporöses Cobalt(II,III)oxid herstellen lässt. Die „*Solid State Grinding*“-Methode liefert dabei gute Ergebnisse mit nur einem Imprägnierungsschritt, was den Syntheseaufwand verkürzt. Aus diesem Grund wird sie im weiteren Verlauf der Arbeit bevorzugt für die Synthese von Cobalt(II,III)oxid verwendet.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1.1 Einfluss der Syntheseatmosphäre auf die strukturellen Eigenschaften von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der während der Umsetzung herrschenden Atmosphäre untersucht. Es wird dabei ein unterschiedlicher Wachstumsmechanismus, insbesondere durch das Fehlen von Hydroxid-Zwischenstufe(n) in den Poren der Strukturmatrix erwartet, wie M. G. BAKKER *et al.*^[71] beim „Nanocasting“ von Cobalt(II,III)oxid aus Silica-Monolithen und J.-H. SMÅTT *et al.*^[175] bei der Synthese von Nickel(II)oxid (NiO) in einem SBA-15 bereits beobachten konnten.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm (**Abbildung 34**) ist bei den unter verschiedenen Syntheseatmosphären ((Labor-)Luft und N₂) hergestellten *bulk*-Cobalt(II,III)oxiden in beiden Fällen die *Spinel*-Struktur durch die Reflexe **220; 311; 400; 422; 511; 440; 533** sowie **622** erkennbar.

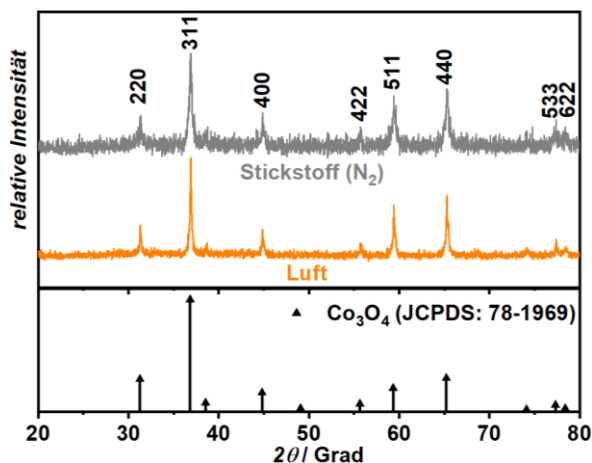


Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von *bulk*-Cobalt(II,III)oxid hergestellt unter den Atmosphären Luft (orange) oder in N₂ (grau).

Allerdings unterscheiden sich die Cobalt(II,III)oxide deutlich hinsichtlich ihrer Kristallinität (**Tabelle 6**). Im weiteren Verlauf der Arbeit wird sich in dem Fall einer Abweichung zwischen den aus den drei Reflexen bestimmten Kristallitgrößen *D* von weniger als **8 nm** stets auf die Kristallitgröße *D*₃₁₁ beschränkt.

Während das in Luft hergestellte Cobalt(II,III)oxid eine mittlere Kristallitgröße *D* im Bereich von **40 nm** aufweist, ist diese im Fall des in Stickstoff-Atmosphäre hergestellten Materials mit etwa **20 nm** um den Faktor 2 geringer.

Tabelle 6: Kristallitgröße *D* für die *bulk*-Cobalt(II,III)oxide hergestellt unter den verschiedenen Syntheseatmosphären.

Material	Kristallitgröße <i>D</i> / nm		
	311	511	440
<i>bulk</i> -Co ₃ O ₄ (Luft)	41	35	36
<i>bulk</i> -Co ₃ O ₄ (N ₂)	24	20	22

5. Ergebnisse und Diskussion

Auch die Ergebnisse der N₂-Physisorption zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den in den jeweiligen Atmosphären (Luft/N₂) hergestellten *bulk*-Cobalt(II,III)oxiden auf (Abbildung 34 und Tabelle 7).

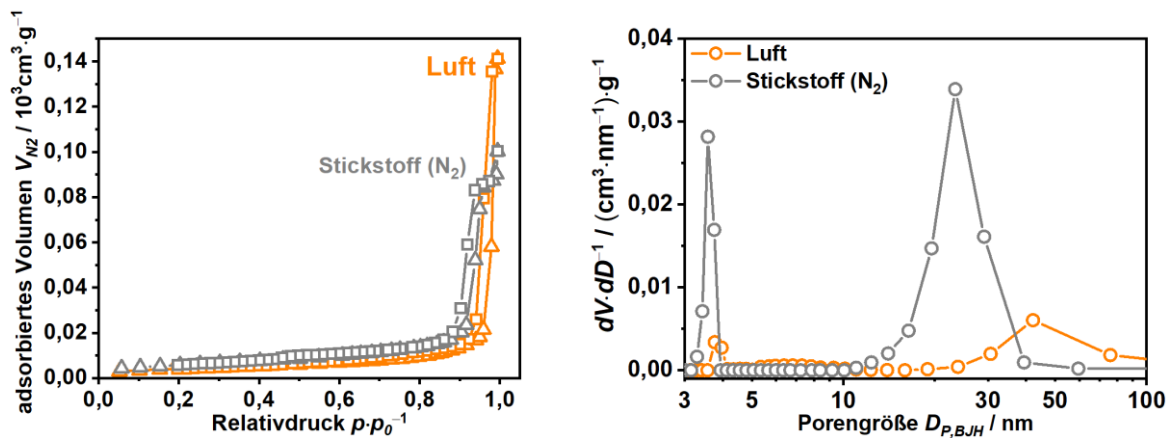


Abbildung 35: N₂-Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) von-Cobalt(II,III)oxid (*bulk*-Form) hergestellt unter den Atmosphären Luft (orange) oder N₂ (grau).

Das in Luft hergestellte Cobalt(II,III)oxid zeigt eine Typ III Isotherme mit geringer Hysterese, was auf ein Material mit großen Mesoporen bzw. Makroporen hindeutet.

Die Porengröße $D_{P,BJH}$ liegt mit **42 nm** im Bereich der Kristallitgröße und die Oberfläche A_{BET} weist mit einem Wert von **15 m²·g⁻¹** eher auf ein nicht poröses Material hin.

Im Gegensatz dazu weist das in Stickstoff synthetisierte Cobalt(II,III)oxid eine Typ IVa-Isotherme mit H1-Hysterese auf. Da die Porengröße $D_{P,BJH}$ mit etwa **24 nm** erneut im Bereich der Kristallitgröße liegt, ergibt sich aus der Agglomeration der Partikel hier ein nanoporöses Material mit einer deutlich höheren Oberfläche A_{BET} von **54 m²·g⁻¹**.

Tabelle 7: N₂-Physisorptionsanalyse für *bulk*-Cobalt(II,III)oxid hergestellt unter verschiedenen Syntheseatmosphären.

Material	Oberfläche $A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
<i>bulk</i> -Co ₃ O ₄ (Luft)	15	0,21	(3,77); 42,24
<i>bulk</i> -Co ₃ O ₄ (N ₂)	54	0,38	(3,58); 23,53

Die Ergebnisse von Röntgenpulverdiffraktometrie und N₂-Physisorption zeigen die Bildung von gleichmäßig geformten Partikeln mit geringerer Kristallitgröße im Fall der Synthese von Cobalt(II,III)oxid in N₂-Atmosphäre.

Dabei spielt der Wasseranteil in der Syntheseatmosphäre eine entscheidende Rolle, der durch die Bildung intermediär auftretender Hydroxide Einfluss auf die Kristallisation des Materials nimmt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Diese Erkenntnisse sollen nun auf das Verhalten des Präkursors während der thermischen Umsetzung in einem *KIT-6* übertragen werden.

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie (**Abbildung 36**) zeigen hier, anders als beim *bulk*-Cobalt(II,III)oxid, keine deutlichen Unterschiede zwischen den Syntheseatmosphären, was besonders an der erheblich geringeren Kristallitgröße ($D_{311} = 14 \text{ nm}$) im Vergleich zum *bulk*-Material liegen dürfte. Die Gitterkonstante a liegt in beiden Fällen in der Größenordnung der Strukturmatrix (22 nm), was eine erfolgreiche Synthese des Materials innerhalb der Poren des *KIT-6* anzeigt.

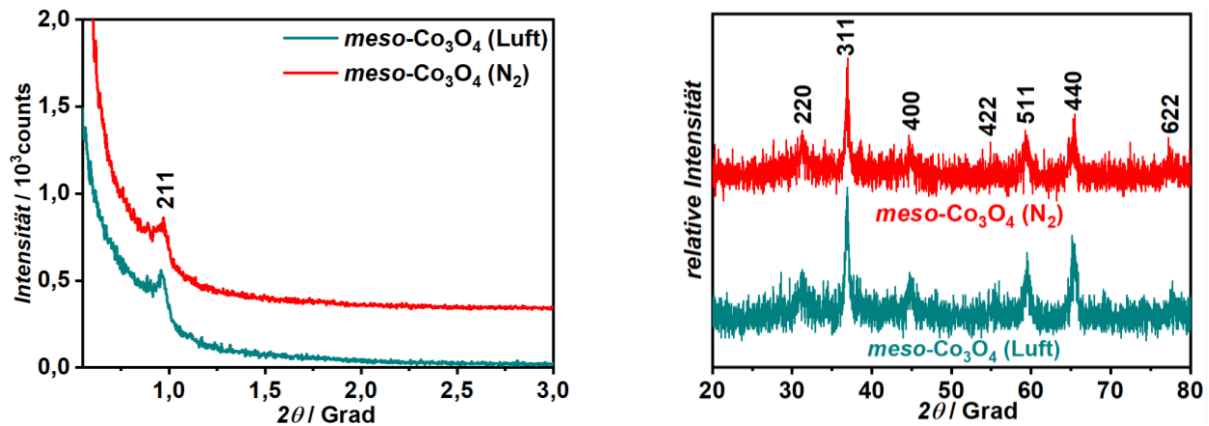


Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramm (Linke Seite; $2\theta = 0,55^\circ\text{--}3^\circ$; Rechte Seite: $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem *KIT-6* unter den Atmosphären Luft (cyan) oder N₂ (rot).

Auch die N₂-Physisorption (**Abbildung 37** und **Tabelle 8**) zeigt in beiden Fällen mit einer Typ **IVa**-Isotherme mit **H2**-Hysterese und monomodaler Porengrößenverteilung ein nanoporöses Material mit einer mittleren Porengröße $D_{P,BJH}$ von jeweils **5,7 nm** an. Entsprechend beträgt die Oberfläche A_{BET} in beiden Fällen Bereich von **80 bis 90 m²·g⁻¹** und sie weisen ein vergleichbares Porenvolumen V_P im Bereich von **0,2 cm³·g⁻¹** auf.

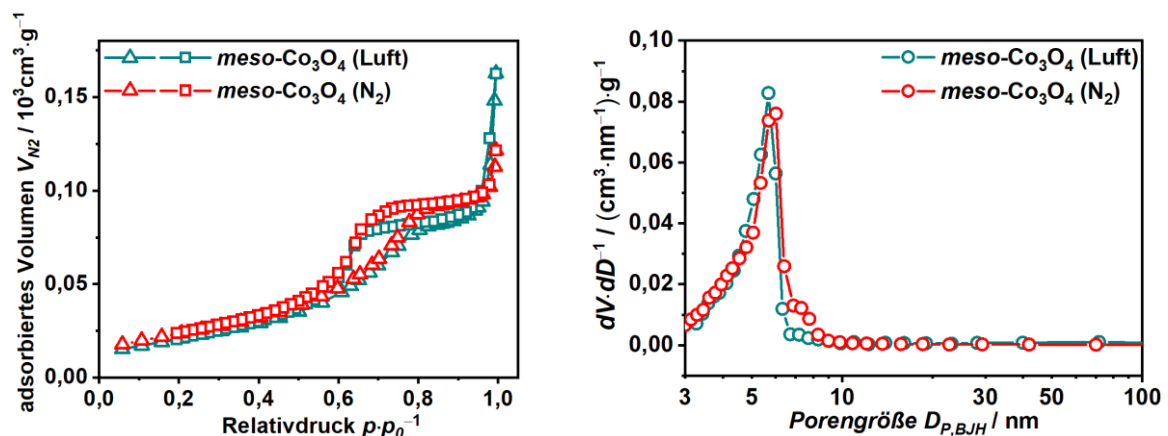


Abbildung 37: N₂-Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) von einem Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem *KIT-6* in Luft (cyan) sowie unter N₂-Atmosphäre (rot).

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verteilung des Präkursors und damit die Bildung des Cobalt(II,III)oxids innerhalb der Poren der Strukturmatrix nicht von der Syntheseatmosphäre beeinflusst wird.

Tabelle 8: N₂-Physisorptionsanalyse von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid hergestellt in verschiedenen Syntheseatmosphären.

Material	Oberfläche $A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ (Luft)	90	0,24	5,69
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ (N ₂)	77	0,22	5,70

In Bezug auf Partikelmorphologie und -größe fällt beim Vergleich der Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie jedoch ein deutlicher Unterschied auf (**Abbildung 38a**), linke Seite). Das in Luft hergestellte Material zeigt eine Verteilung zumeist kugelförmiger Partikel, die aufgrund einer breiten Größenverteilung zur Agglomeration neigen (**Abbildung 38b**), linke Seite).

Das in Stickstoff hergestellte Material, hingegen, besteht aus größeren, quaderförmigen Partikeln (**Abbildung 38a**), rechte Seite), die einen deutlich gleichmäßigeren Film ausbilden (**Abbildung 38b**), rechte Seite).

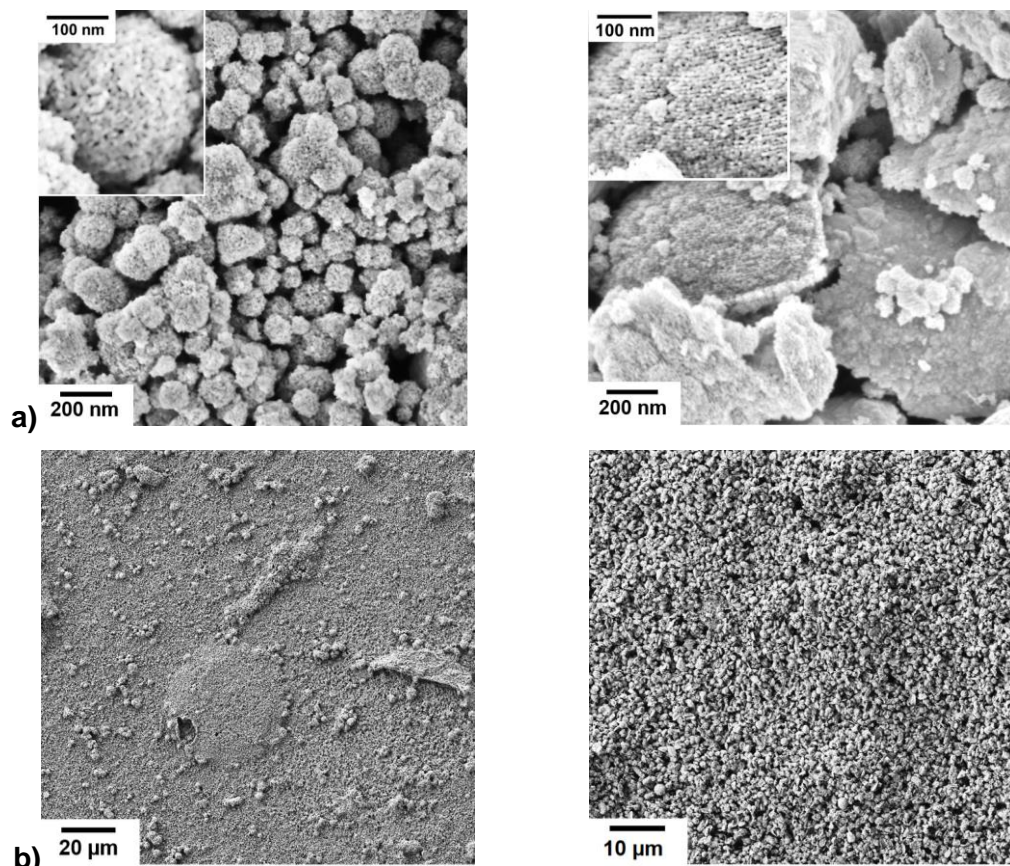


Abbildung 38: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie **a)** 50kx; sowie 150kX (jeweils oben links) **b)** 5kX bzw. 10kX des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6-140 in Luft (linke Seite) und N₂ (rechte Seite).

5. Ergebnisse und Diskussion

Um die Veränderung der Oberflächeneigenschaften des Cobalt(II,III)oxids aufgrund des unterschiedlichen Mechanismus während der Umsetzung zu untersuchen, wurde die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie durchgeführt. Dort wird der sogenannte äußere photoelektrische Effekt genutzt. Durch die Bestrahlung der Oberfläche mit einem hochenergetischen Röntgenstrahl werden Elektronen aus den Atomen herausgelöst.^[103,176] Die Eindringtiefe des Strahles ist dabei auf wenige Atomlagen (2-15) beschränkt und Daher handelt es sich um ein sehr oberflächensensitives Verfahren.

Die so herausgelösten Photo-Elektronen können dann entsprechend der für jedes Energieniveau im Atom charakteristische Austrittsarbeit Φ detektiert werden. In der Regel wird diese Austrittsarbeit in die entsprechende Bindungsenergie umgerechnet und die gemessene Intensität der Photoelektronen gegen diese Bindungsenergie aufgetragen.^[176]

In **Abbildung 39** ist das Spektrum der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids im Bereich von 0 eV - 1200 eV (aufgrund des großen Intervalls im Folgenden als *Survey-Modus* bezeichnet) dargestellt. Es werden nur die drei erwarteten Elemente Kohlenstoff (Trägermaterial/adsorbiertes CO₂), Sauerstoff und Cobalt detektiert.

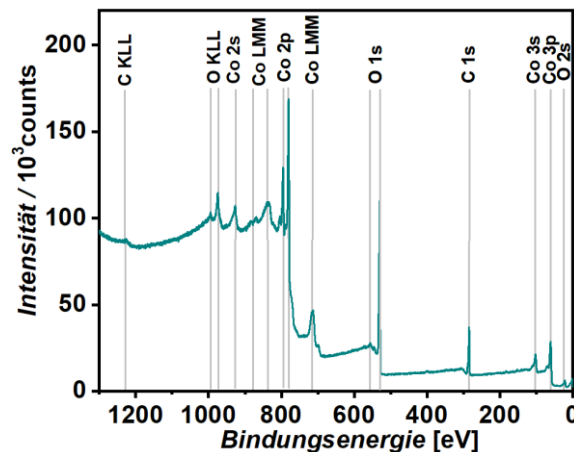


Abbildung 39: XPS-Spektrum (*Survey-Modus*) des in Luft hergestellten nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (Zuordnung der Peaks gemäß der Referenzen^[177,178]).

Der **Co_{2p}**- (780 eV) und der **O_{1s}**-Peak (530 eV) sind von besonderem Interesse und daher wurden Spektren mit höherer Auflösung im Bereich 770 eV – 810 eV (**Co_{2p}**) bzw. 520 e - 540 eV (**O_{1s}**) aufgenommen. Für Quantisierung des Sauerstoffanteils auf der Cobalt(II,III)oxid-Oberfläche wird der aus dem **Co_{2p}**-Spektrum ermittelten Anteil an Cobalt mit dem erwarteten stöchiometrischen Wert von Sauerstoff (hier $\frac{4}{3}$) verrechnet:

$$\text{meso-Co}_3\text{O}_4 \text{ (Luft): } \frac{4}{3} \cdot 1.1 \text{ at\%} = 1.47 \text{ at\%} \sim \mathbf{1.5 \text{ at\%}} \quad (26)$$

5. Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt ist ein höherer Sauerstoffanteil beim unter Stickstoffatmosphäre hergestellten Material (**5,5%** zu **1,5%**; **Tabelle 9**) zu beobachten.

Tabelle 9: Aus der XPS-Messung (Survey-Modus) ermittelte elementare Zusammensetzung.

Material	C _{1s} / at%	O _{1s} / at%	Co _{2p} / at%	Sauerstoffanteil / at%
meso-Co ₃ O ₄ (Luft)	76,6	21,3	1,1	1,5
meso-Co ₃ O ₄ (N ₂)	72,9	23,0	4,1	5,5

Das Co_{2p}-Spektrum (**Abbildung 40**; linke Seite) zeigt in beiden Fällen die für das Cobalt(II,III)oxid erwartete Signatur an.^[178]

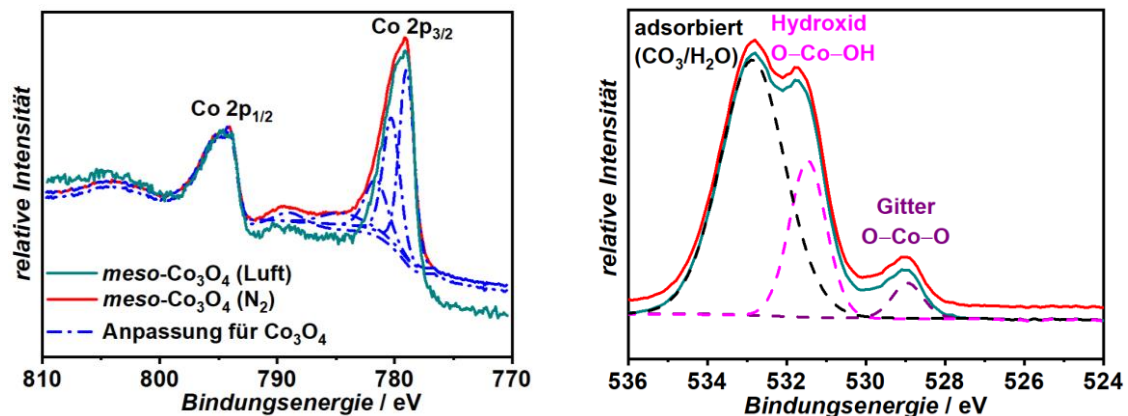


Abbildung 40: Co_{2p}-Spektrum (linke Seite) sowie O_{1s}-Spektrum (rechte Seite) für das in Luft (cyan) und Stickstoff (rot) hergestellte Cobalt(II,III)oxid. Im Co_{2p}-Spektrum ist zusätzlich die aus Referenz^[148] entnommene Anpassung für Co₃O₄ dargestellt (blau). Im O_{1s}-Spektrum sind zusätzlich die theoretischen Fits^[177] der Sauerstoff-Spezies Gittersauerstoff (gestrichelt; violett); Hydroxid-Ion (gestrichelt; rot) und adsorbiertes Carbonat/Wasser (gestrichelt; schwarz) dargestellt.

Beim O_{1s}-Spektrum (**Abbildung 40**; rechte Seite) zeigen drei Peaks unterschiedliche Sauerstoff-Spezies an: Neben Sauerstoff aus den adsorbierten Molekülen Kohlendioxid und Wasser (534 eV) können die an der Metall-Oberfläche befindlichen Hydroxid-Ionen (532 eV) bzw. Gittersauerstoff (529 eV) detektiert werden. Die Berechnung des Anteils der einzelnen Sauerstoffspezies (**Tabelle 10**) erfolgt aus dem Integral des jeweiligen theoretischen Fits multipliziert mit dem Sauerstoff-Anteil in der Probe.

$$O_{1s} \text{ (at\%)} \cdot \text{Anteil Gittersauerstoff} = 21,3 \text{ at\%} \cdot 0,043 = 0,92 \text{ at\%} \sim \mathbf{0,9 \text{ at\%}} \quad (27)$$

Es zeigt sich, dass beim unter Stickstoffatmosphäre hergestellten Material ein höherer Anteil an Gitterstoff vorliegt.

Tabelle 10: Aus den theoretischen Fits bestimmter Anteil (in %) und berechneter Anteil am Metalloxid (in at%) der einzelnen Sauerstoffspezies auf der Cobalt(II,III)oxid Oberfläche.

Material	Gitter / %	Anteil / at%	Hydroxid / %	Anteil / at%	Carbonat / %	Wasser / %
meso-Co ₃ O ₄ (Luft)	4,3	0,9	23,2	4,9	66,3	6,2
meso-Co ₃ O ₄ (N ₂)	13,3	3,1	12,9	3,0	57,1	16,7

5. Ergebnisse und Diskussion

5.2 Einfluss von Nickel(II) auf die Struktur von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid

In diesem Abschnitt soll nun der Einfluss des Einbaus von Fremdmetallen auf die nanoporöse Struktur des Cobalt(II,III)oxids untersucht werden. Dazu werden die im Periodensystem neben dem Cobalt stehenden Elemente Eisen und Nickel ausgewählt, da die in der sogenannten „Eisengruppe“ zusammengefassten Elemente über vergleichbare Eigenschaften verfügen.^[96] Die Synthese wurde mittels „Solid-State-Grinding“ in einem KIT-6 durchgeführt. Als Anteil der Fremdmetalle wurden **7,5 w%** (Co/Ni-Verhältnis von **8:1**) ausgewählt

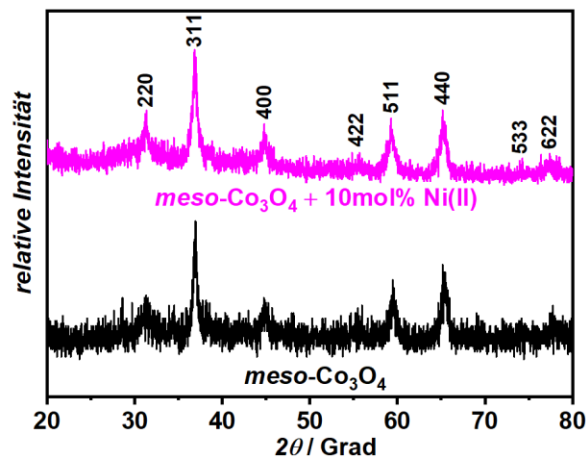


Abbildung 41: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von reinem Cobalt(II,III)oxid (schwarz) zusammen mit 10mol% Nickel versetzten Cobalt(II,III)oxid (violett)

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie (**Abbildung 41**) zeigen keinen Einfluss des Nickels auf die Kristallinität des Materials an. Die für die *Spinell*-Struktur charakteristischen Reflexe **220; 311; 400; 422; 511; 440; 533** sowie **622** sind in beiden Fällen klar erkennbar. Es können zudem keine weiteren kristallinen Nebenphasen (z.B. NiO) gefunden werden.

Die Kristallitgröße D_{311} liegt wie beim reinen Cobalt(II,III)oxid bei **15 nm**.

Auch die porösen Eigenschaften des Materials werden nicht durch den Einbau von Nickel negativ beeinflusst, wie die Ergebnisse der N₂-Physisorption (**Abbildung 42** und **Tabelle 11**) zeigen.

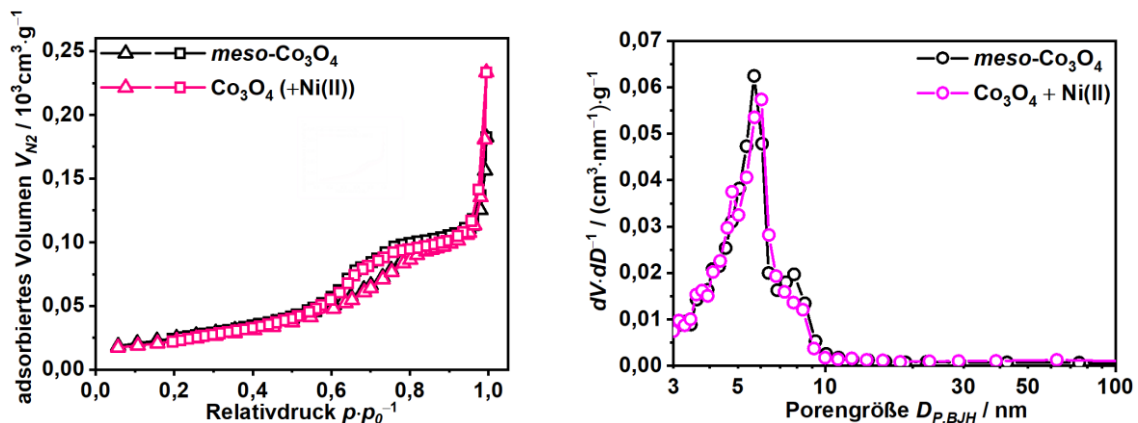


Abbildung 42: N₂-Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) von Cobalt(II,III)oxid (schwarz) im Vergleich zum mit Nickel(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid (violett).

5. Ergebnisse und Diskussion

Sowohl beim mit Nickel modifizierten Material wie auch beim reinen Cobalt(II,III)oxid wird eine **Typ IVa**-Isotherme mit **H2**-Hysterese erhalten. Es handelt sich um ein nanoporöses Material mit einer Oberfläche A_{BET} von **80 m²·g⁻¹** und eine Porengröße $D_{P,BJH}$ von **6 nm**.

Tabelle 11: N₂-Physisorptionsanalyse für das reine sowie mit Nickel(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid.

Material	Oberfläche $A_{BET}/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P/ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH}/ \text{nm}$
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄	90	0,24	5,69
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ + Ni(II)	83	0,28	6,03

Um den Gehalt an Nickel im Material zu bestimmen wurde das Material mit der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie charakterisiert (**Abbildung 43** und **Tabelle 12**). Es werden nur die erwarteten Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Cobalt und Nickel detektiert

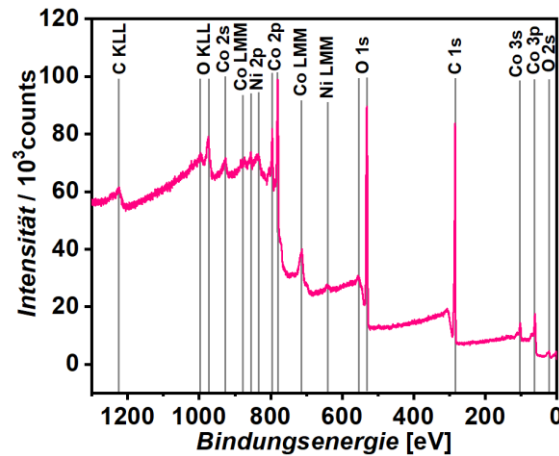


Abbildung 43: Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (Survey-Modus) des mit Nickel modifizierten Cobalt(II,III)oxids. (Zuordnung der Peaks gemäß der Referenzen^[177,178])

Tabelle 12: Aus dem Survey-Modus ermittelte elementare Zusammensetzung

Material	C 1s at%	O 1s at%	Co 2p at%	Ni 2p at%
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ + Ni(II)	59,0	33,4	7,0	0,6

5. Ergebnisse und Diskussion

Der aus der Quantifizierung des Spektrums erhaltene Nickel-Anteil beträgt **6w%** ($\text{Co/Ni} = 12/1$). Das Co_{2p} -Spektrum (**Abbildung 44**; linke Seite) zeigt keine Veränderung im Vergleich zum reinen Cobalt(II,III)oxid an.

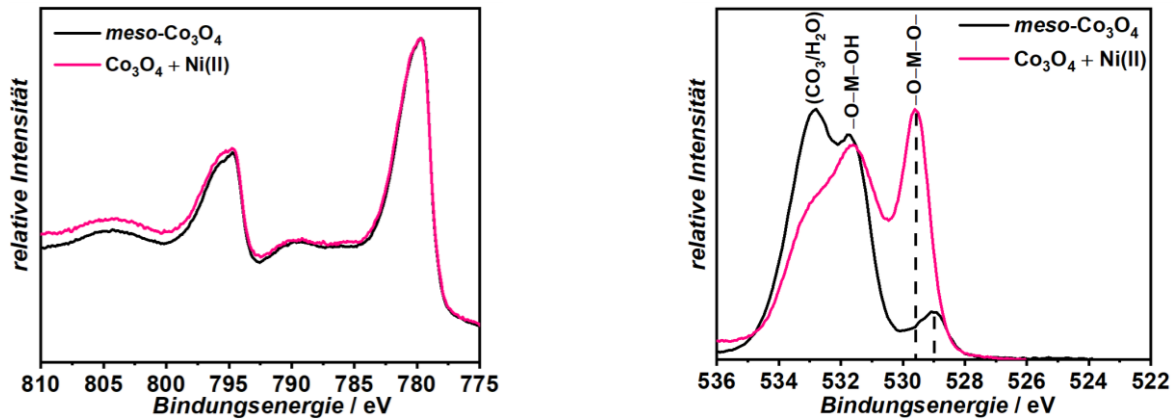


Abbildung 44: Co_{2p} - (linke Seite) sowie O_{1s} -Spektrum (rechte Seite) des mit Nickel modifizierten Cobalt(II,III)oxids.

Bei dem O_{1s} -Spektrum (**Abbildung 44**; rechte Seite) ist jedoch eine Veränderung zu erkennen. Es erfolgt eine Verschiebung der Gittersauerstoff-Spezies von **0,5 eV** (529,5 eV ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ni(II)}$)) zu 529 eV (reines Co_3O_4). Dies könnte an einem veränderten Ionen-Radius des Nickels in der oktaedrischen Anordnung (vgl. **Tabelle 2**) liegen. Eine genaue Quantifizierung der auf der Oberfläche befindlichen Sauerstoff-Spezies, die über die theoretische Anpassung der Peaks erfolgt, hat in diesem Fall aufgrund des beobachteten Einflusses des Nickels eine geringe Aussagekraft und ist daher nicht durchgeführt worden.

In den Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (**Abbildung 45**) ist eine Mischung aus kleinen kugelförmigen sowie größeren quaderförmigen Partikeln zu erkennen.

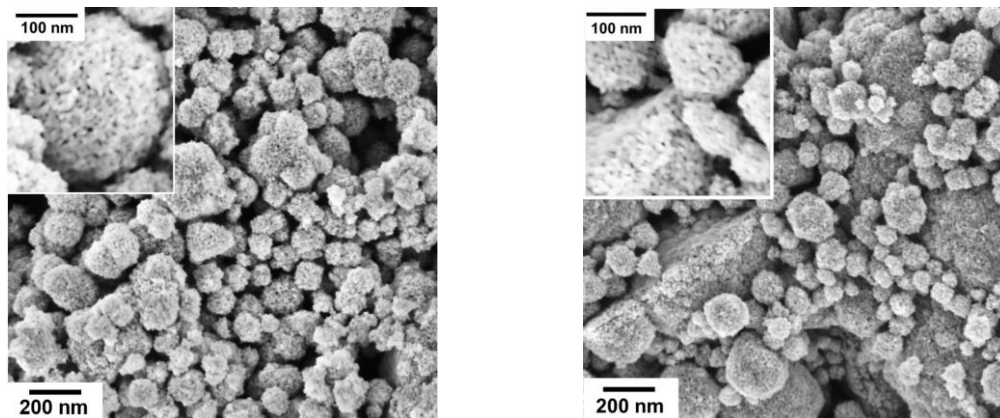


Abbildung 45: Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (50kx sowie 150kx (oben links)) des reinen (links) und Nickel(II) modifizierten (rechts) Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6-140.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Energiedispersive-Röntgenspektroskopie (**Tabelle 13**) zeigen einen geringen Siliziumgehalt ($>1\text{w}\%$) an, was erneut eine gelungene Entfernung der Strukturmatrix anzeigt.

Der Nickelgehalt liegt bei etwa **6 Gew%** ($\text{Co/Ni} = 12:1$), was mit dem Ergebnis aus der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie übereinstimmt. Dieser von der theoretischen Erwartung stark abweichende Wert ist durch einen Verlust von Nickel auf der Oberfläche des Cobalt(II,III)oxids (*“Leaching”*) während der alkalischen Behandlung es $\text{Co}_3\text{O}_4@KIT\text{-}6$ -Komposites zu erklären.

Tabelle 13: Elementaren Zusammensetzung des reinen und mit Nickel(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem *KIT-6*.

	Kohlenstoff (K-Linie) / at%	Sauerstoff (K-Linie) / at%	Cobalt (K-Linie) /at%	Nickel (K-Linie) /		Silizium (K-Linie) /	
				at%	w%	at%	w%
<i>meso</i> - Co_3O_4	1,21	59,83	38,04	/	/	0,66	0,54
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ni(II)}$	2,17	44,02	46,75	3,87	5,98	0,31	0,23

5. Ergebnisse und Diskussion

5.3 Einfluss von Eisen auf die Struktur von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss des Eisens (**7,5 w%**) auf die Struktur des Cobalt(II,III)oxids dargestellt werden. Bei dem Röntgenpulverdiffraktogramm im Bereich $2\theta = 0,55^\circ - 3^\circ$ (**Abbildung 46**; linke Seite) fehlt, anders als in den bisher hergestellten Materialien, der charakteristische **211**-Reflex, der sonst die erfolgreiche Replikation der Strukturmatrix angezeigt hat.

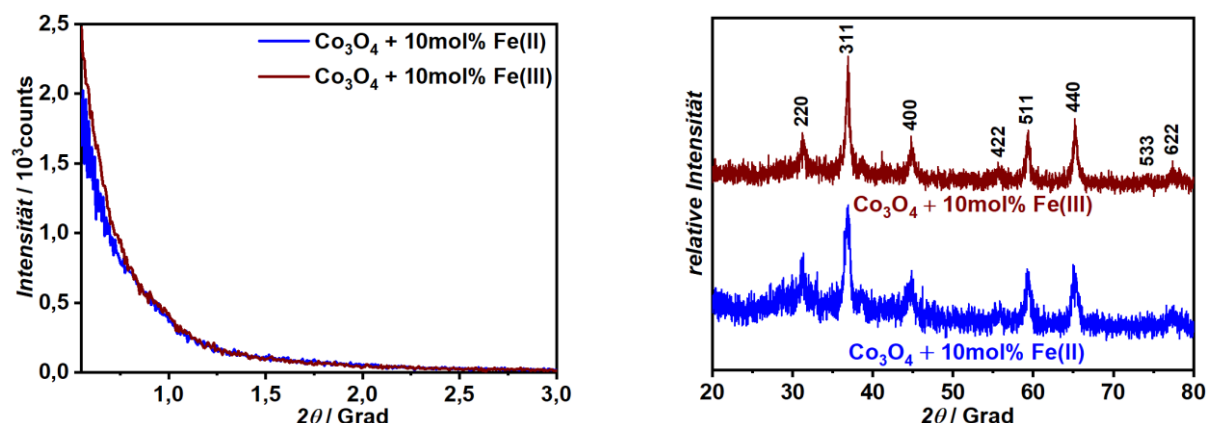


Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramm (Linke Seite; $2\theta = 0,55^\circ - 3^\circ$; Rechte Seite: $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit 10mol% Fe(II) (blau) bzw. 10mol% Fe(III) (braun).

Das Ergebnis der Röntgenpulverdiffraktometrie im Bereich $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ (**Abbildung 46**; rechte Seite) weisen eine geringe Veränderung der Kristallinität im Vergleich zum eisenfreien Material auf. Zwar ist auch hier die *Spinell*-Phase anhand der Reflexe **220**; **311**; **400**; **422**; **511**; **440** sowie **622** zu erkennen und weitere kristalline Nebenphasen (z.B. Hämatit (Fe_2O_3)) sind nicht erkennbar, was den Einbau des Eisens in die Struktur des Cobalt(II,III)oxids anzeigt.

Die Kristallitgrößen **D** liegen im Bereich von **8 nm** und **20 nm** (**Tabelle 14**) und weisen aber eine größere Streuung auf als beim reinen Cobalt(II,III)oxid.

Tabelle 14: Nach Scherrer berechnete Kristallitgröße für mit Eisen modifiziertes Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6.

Probe	Kristallitgröße <i>D</i> / nm		
	311	511	440
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Fe(II)}$	8	22	19
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Fe(III)}$	12	24	23

5. Ergebnisse und Diskussion

Für die Bestimmung des Eisengehaltes ist erneut die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie durchgeführt worden (**Abbildung 47**).

Es werden die erwarteten Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Eisen und Cobalt detektiert.

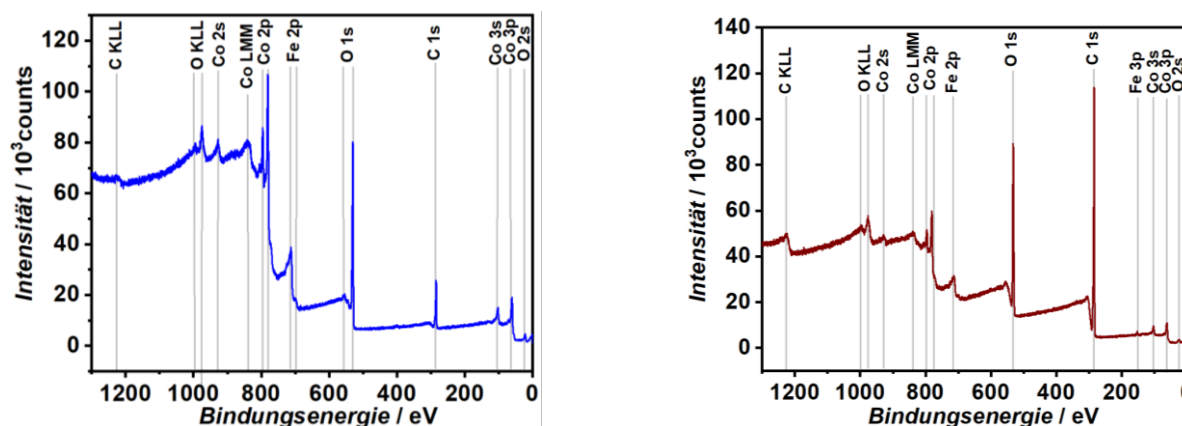


Abbildung 47: Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (Survey-Modus; Zuordnung der Peaks gemäß der Referenzen^[177,178]) des Cobalt(II,III)oxids modifiziert mit Eisen (II) (linke Seite; blaue Linie) und Eisen(III) (rechte Seite; braune Linie).

Tabelle 15: Aus dem Survey-Modus ermittelte elementare Zusammensetzung

Material	C 1s / at%	O 1s / at%	Co 2p / at%	Fe 2p / at%
Co ₃ O ₄ + Fe(II)	34,2	46,2	13,9	5,6
Co ₃ O ₄ + Fe(III)	74,4	22,3	2,2	1,1

Die quantitative Auswertung ergibt jedoch einen unerwartet hohen Wert von Eisen an (Co/Fe = 2:1, **Tabelle 15**). Die Messung des **Fe_{2p}**-Spektrums (705 eV – 730 eV; **Abbildung 48**; linke Seite) offenbart eine Überlagerung mit dem Signal der Auger-Elektronen (716 eV) aus dem Cobalt(II,III)oxid (**Abbildung 48**; rechte Seite), die zu einer Verfälschung der Messergebnisse führt.

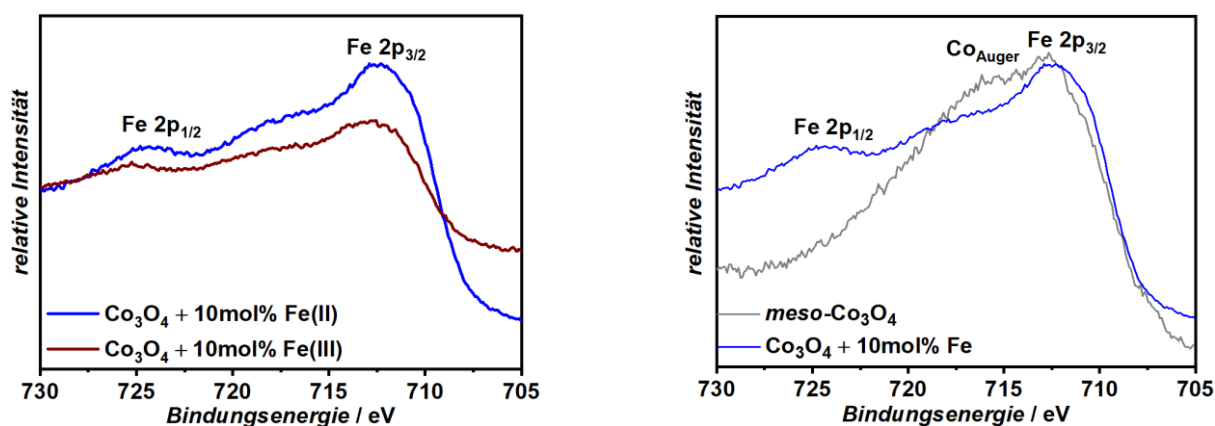


Abbildung 48: Linke Seite: Fe_{2p}-Spektrum des mit Fe(II) (blau) und Fe(III) (braun) modifizierten Cobalt(II,III)oxids.

Rechte Seite: Fe_{2p} Spektrum des mit Fe(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxids im Vergleich zu im gleichen Bereich gemessenen nicht modifizierten Cobalt(II,III)oxid (grau).

5. Ergebnisse und Diskussion

Eisen(II) oxidiert bereits an Luft zu Eisen(III).^[101] Durch die oxidativen Bedingungen der thermischen Umsetzung des Präkursors könnte dieser Prozess ebenfalls stattfinden und auch im Fall des Eisen(II)-Salzes im Cobalt(II,III)oxid ausschließlich Eisen(III) vorliegen.

Der Vergleich der **Fe 2p**-Spektren (705 eV-730 eV) weist jedoch eine Verschiebung bei den unterschiedlichen Eisensalz-Präkursoren von **1 eV** auf, der auch in der Arbeit von A. GROSVENOR *et al.*^[179] bei den reinen Eisenoxiden FeO bzw. Fe₂O₃ beobachtet wurde. Dieser Unterschied wird auch im **Co_{2p}**-Spektrum (**Abbildung 49**; linke Seite) deutlich, wo eine Verschiebung hin zu höheren Bindungsenergien (Co₃O₄+Fe(II): 780,3 eV/795,4 eV; Co₃O₄+Fe(III): 781,1 eV/796,3 eV) im Vergleich zum reinen Cobalt(II,III)oxid auffällt, (779,7 eV/794,8 eV).

Dieser Unterschied ist wiederum beeinflusst durch die im Bereich des **Co_{2p}**-Spektrums auftretenden Auger-Elektronen des Eisens, wobei erneut ein Unterschied der Verschiebung von etwa **1 eV** abhängig von der Oxidationsstufe des Eisens beobachtet wird.

Insgesamt deuten die Ergebnisse somit auf den erfolgreichen Einbau des Eisens gemäß der jeweiligen Oxidationsstufe in die Struktur Cobalt(II,III)oxids hin.

Im **O_{1s}**-Spektrum (**Abbildung 49**; rechte Seite) fällt ein deutlicher Unterschied bei den Sauerstoffspezies auf der Oberfläche im Vergleich zum reinen Cobalt(II,III)oxid auf. Während sich bei dem mit Eisen(II) modifizierten Material fast ausschließlich Gittersauerstoff zeigt (um **0,9 eV** verschoben im Vergleich zu dem reinen Cobalt(II,III)oxid), sind im Falle von Eisen(III) die Hydroxid-Ionen (-OH) die dominant auf der Oberfläche vorliegende Sauerstoff-Spezies.

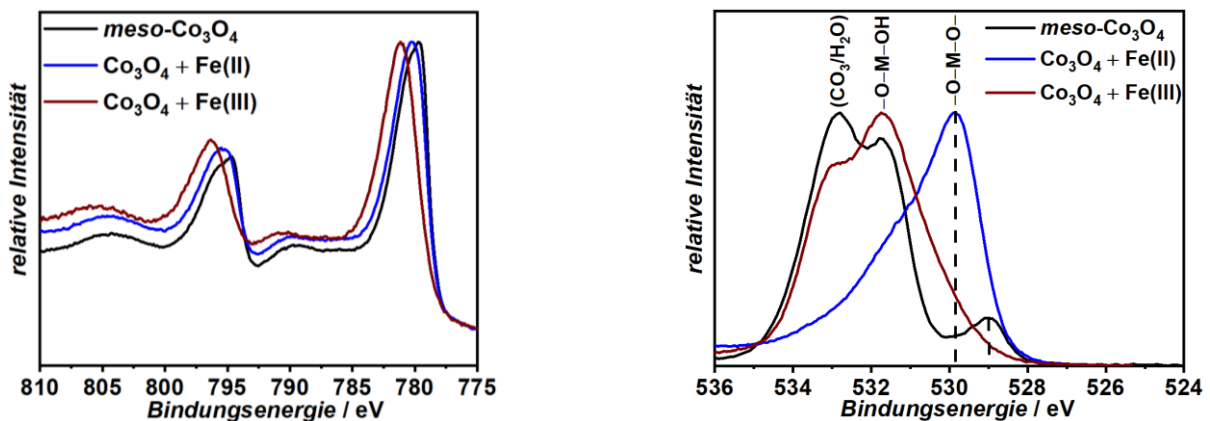


Abbildung 49: Aus XPS erhaltenes Co_{2p} (linke Seite) sowie O_{1s}-Spektrum (rechte Seite) für das mit Eisen(II) (blau) bzw. das mit Eisen (III) (braun) modifizierten Cobalt(II,III)oxid.

5. Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich der Ergebnisse der N₂-Physisorption (**Abbildung 50** und **Tabelle 16**) des reinen mit dem Eisen modifizierten Cobalt(II,III)oxid zeigt weiterhin eine deutliche Veränderung der strukturellen Eigenschaften des Materials an.

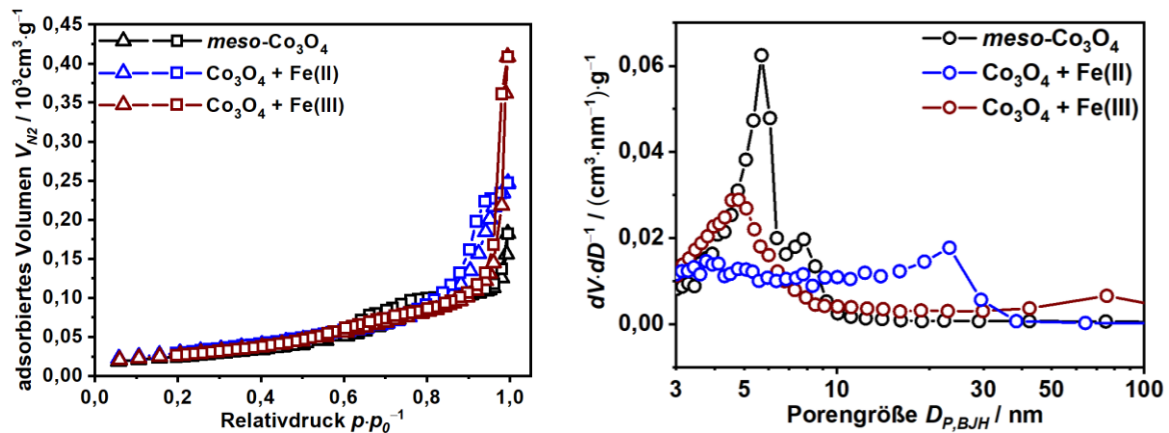


Abbildung 50: N₂-Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (schwarz) im Vergleich zum mit Eisen(II) (blau) bzw. Eisen(III) (braun) modifizierten Cobalt(II,III)oxid.

Statt der für ein nanoporöses Material charakteristischen Typ **IV** Isotherme zeigen die Cobalt(II,III)oxide nach dem Einbau von Eisen (II) und Eisen(III) eine Typ **III** Isotherme und auch die Porengrößenverteilung ist entsprechend deutlich breiter als bei den vorherigen Proben und die Oberfläche A_{BET} liegt in beiden Fällen im Bereich von **100 m²·g⁻¹**.

Tabelle 16: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsanalyse für das reine sowie das mit Eisen modifizierte Cobalt(II,III)oxid.

Material	Oberfläche $A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
<i>meso-Co</i> ₃ O ₄	90	0,24	5,69
Co ₃ O ₄ + Fe(II)	108	0,38	23,13
Co ₃ O ₄ + Fe(III)	99	0,56	4,76

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (**Abbildung 51**) zeigen einen deutlichen Unterschied hinsichtlich der Morphologie im Vergleich zu dem nicht modifizierten Cobalt(II,III)oxid.

Es handelt sich auch nach der Modifizierung mit Eisen um ein poröses Material, das jedoch eher aus agglomerierten Nanopartikeln besteht.

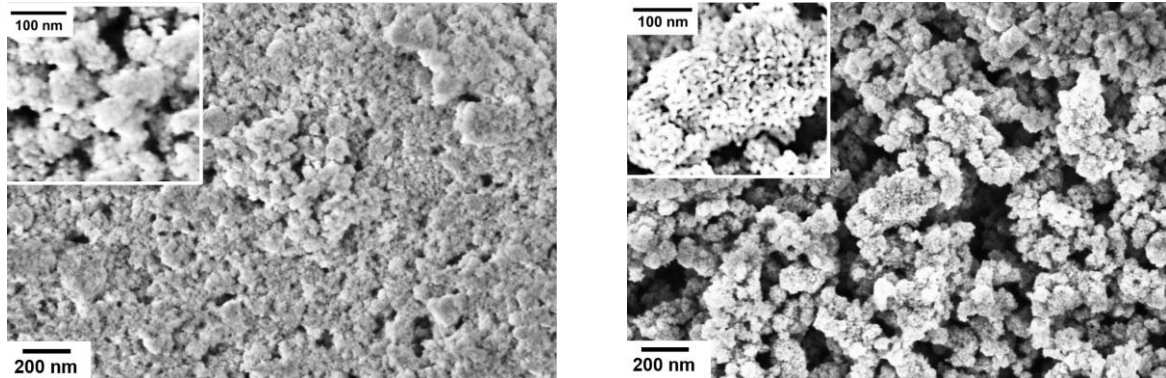


Abbildung 51: Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (50kx sowie 150kx (jeweils oben links)) des mit Eisen(II) (linke Seite) bzw. Eisen(III) (rechte Seite) modifizierten Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6.

Die Ergebnisse der Energiedispersiven-Röntgenspektroskopie (**Tabelle 17**) zeigen eine vollständige Entfernung der Strukturmatrix an.

In beiden Fällen ist der gemessene Anteil an Eisen im Bereich der theoretischen Erwartung, sodass hier ein „*Leaching*“-Prozess ausgeschlossen und die geringen Unterschiede im Eisen-Gehalt hauptsächlich durch einen variierenden Anteil von (Kristall-)Wasser im Präkursor, insbesondere im Fall der hydrokopolischen Nitrate, erklärt werden kann.

Tabelle 17: Elementaren Zusammensetzung des mit Eisen(II) bzw. Eisen(III) modifizierten Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6.

Material	Kohlenstoff (K-Linie) / at%	Sauerstoff (K-Linie) / at%	Cobalt (K-Linie) /at%	Eisen (K-Linie) /		Silizium (K-Linie) /	
				at%	w%	at%	w%
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Fe(II)}$	3,64	51,53	38,52	4,65	7,54	1,21	0,99
$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Fe(III)}$	2,48	53,44	39,01	4,63	7,47	0,44	0,36

5. Ergebnisse und Diskussion

5.3.1 Einfluss der Syntheseparameter auf die strukturellen Eigenschaften des mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxids

In der Literatur ist der negative Einfluss von Eisen(III) auf die Struktur von Cobalt(II,III)oxid bereits beschrieben. H. TUSÜZ *et al.*^[81] führen dies auf die Bildung von Nebenprodukten (Eisen(III)-Hydroxide) während der thermischen Umsetzung zurück. Dadurch kommt es zu einer partiellen Blockierung der Poren der Strukturmatrix, was zu einer verringerten Strukturabformung führt.^[72]

Für den Fall des mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxids ist dies jedoch aufgrund der höheren Zersetzungstemperatur von Eisensulfat (525 °C -650 °C)^[180] nicht zu erwarten.

Die Ergebnisse der Infrarot-Spektroskopie (**Abbildung 52** und **Tabelle 18**) zeigen durch das Verschwinden der Schwingungsbande des Nitrates ($-\text{NO}_3$; 1344 cm^{-1})^[181] bzw. Sulfates ($-\text{SO}_4$; 1060 cm^{-1})^[182] an, dass bereits eine Synthesetemperatur von 250 °C ausreicht, das Gemisch Cobalt(II)nitrat/Eisen(II)sulfat vollständig in Eisen(II) modifiziertes Cobalt(II,III)oxid zu überführen.

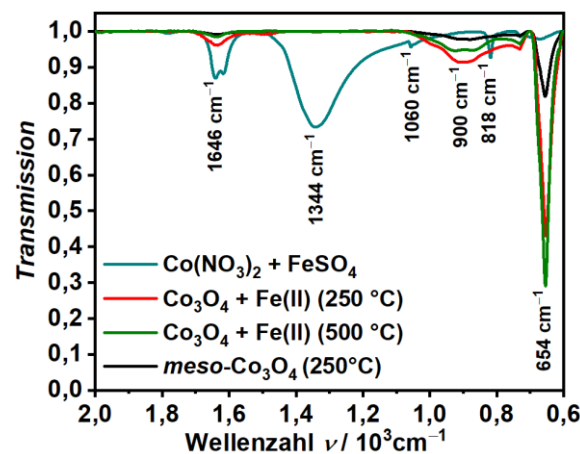


Abbildung 52: Infrarot-Spektrum des Cobalt(II)nitrat+Eisen(II)sulfat-Gemisches im Vergleich zu nanoporösem Cobalt(II,III)oxid (bei 250 °C umgesetzt; schwarz); sowie zu mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid umgesetzt bei 250 °C (rot) bzw. 500 °C (grün)

Tabelle 18: Zuordnung der im Infrarot-Spektrum auftretenden Schwingungsbanden.

Wellenzahl ν / cm^{-1}	Vibration
654 (sehr stark)	ν O-Co-O ^[181]
818 (schwach)	ν O-Fe(II)-O ^[183]
900 (schwach)	ν O-Fe(II)-O ^[182]
1055 (mittel)	ν_3 (SO_4) ^[182]
1344 (stark)	ν (NO_3) ^[181]
1646 (mittel)	δ (H_2O) ^[183]

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (**Abbildung 53**) stützt dieses Ergebnis. In dem gesamten untersuchten Temperaturbereich (250 °C-500 °C) ist klar die Signatur der Spinell-Phase erkennbar an den Reflexen **220**; **311**; **400**; **422**; **511**; **440** und **622**. Darüber hinaus sind keine kristallinen Nebenprodukte (z.B. Eisenhydroxid) nachweisbar.

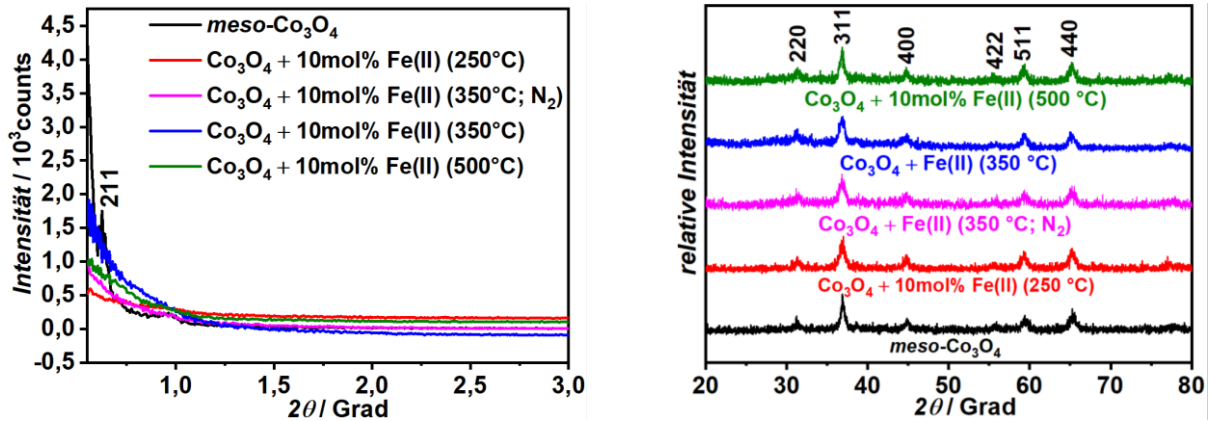


Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramm (Linke Seite: $2\theta = 0,55^\circ\text{--}3^\circ$; Rechte Seite: $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von Cobalt(II,III)oxid hergestellt bei 250°C (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit 10mol% Eisen(II) hergestellt bei 250°C (rot); 350°C (blau) und 500°C (grün).

Auch die Kristallitgröße D_{311} liegt im gesamten untersuchten Temperaturbereich in derselben Größenordnung (~ 15 nm).

Im Bereich $2\theta = 0,55^\circ\text{--}3^\circ$ ist allerdings bei allen mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxiden erneut kein Reflex zu erkennen

Die Ergebnisse der N_2 -Physisorption (**Abbildung 54** und **Tabelle 19**) zeigen, dass die Variation der Synthesetemperatur zu keiner Veränderung der porösen Eigenschaften des Materials führt.

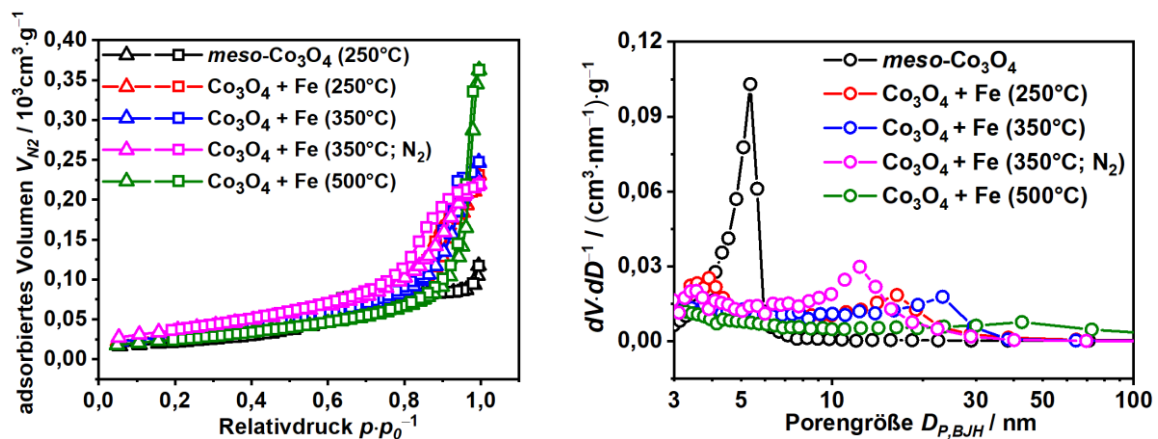


Abbildung 54: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids hergestellt bei 250 °C (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit 7,5 w% Eisen(II) hergestellt bei 250 °C (rot); 350 °C (blau) und 500 °C (grün).

5. Ergebnisse und Diskussion

Es handelt sich bei allen mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxiden um kein geordnet-nanoporöses Material wie die Isothermen des Typs **III** zeigen. Die Oberfläche A_{BET} liegt im Bereich von $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ – $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und damit erneut deutlich über der des reinen Cobalt(II,III)oxids ($80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Dasselbe Ergebnis wird auch bei einem Wechsel der Syntheseatmosphäre (von Luft zu N_2) erzielt.

Tabelle 19: N_2 -Physisorptionsanalyse für das reine sowie mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid.

Material	Oberfläche $A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
<i>meso</i> - Co_3O_4 (250°C)	79	0,16	5,4
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Fe(II)}$ (250°C)	113	0,34	(3,9)
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Fe(II)}$ (350°C)	108	0,38	23,3
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Fe(II)}$ (350°C; N_2)	133	0,34	12,3
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Fe(II)}$ (500°C)	91	0,53	/

5.3.2 Variation der Strukturmatrix

Um den von H. TÜSÜZ *et al.*^[81] beschriebenen Einfluss der Strukturmatrix auch für den Fall des Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid näher zu untersuchen, wurde die Synthese erneut in einem *SBA-15* durchgeführt, das ein zweidimensionales Porensystem aufweist.

Die N_2 -Atmosphäre während der Umsetzung soll dabei ein gleichmäßiges Wachstum des Cobalt(II,III)oxids bewirken.

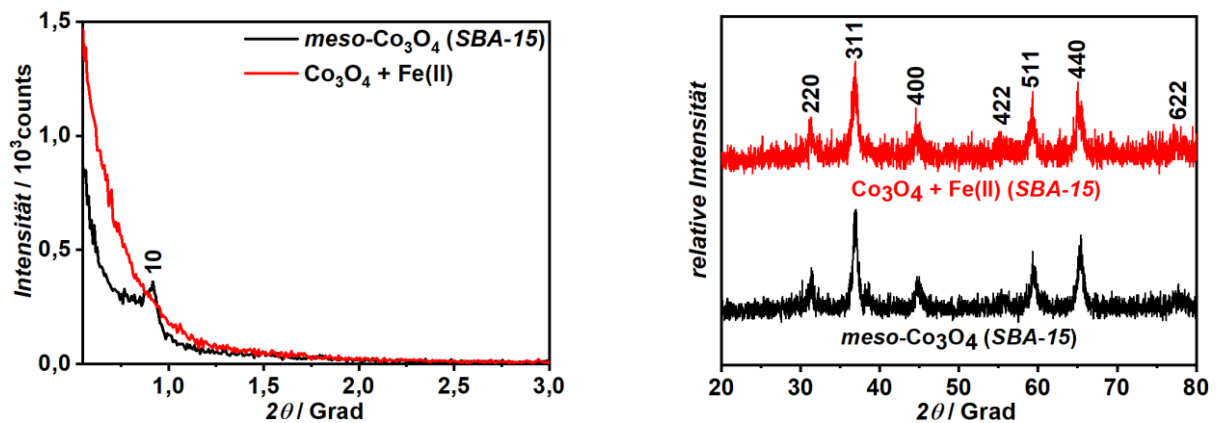


Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramm (Linke Seite; $2\theta = 0,55^\circ$ – 3° ; Rechte Seite: $2\theta = 20^\circ$ – 80° , zur Klarheit entlang der y -Achse verschoben) von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit 10mol% Eisen(II) jeweils hergestellt in einem *SBA-15*.

Das Ergebnis der Röntgenpulverdiffraktometrie (**Abbildung 55**) zeigt, wie erwartet, die erfolgreiche Synthese des Cobalt(II,III)oxids mit den für die *Spinel*-Struktur charakteristischen Reflexen **220**; **311**; **400**; **422**; **511**; **440** und **622** an.

Die Kristallitgröße D_{311} liegt sowohl beim reinen Material als auch beim Eisen(II) modifizierten Material bei **11 nm**. Allerdings ist im Fall des mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid im Röntgenpulverdiffraktogramm im Bereich $2\theta = 0,55^\circ$ – 3° erneut kein Reflex zu erkennen.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die N₂-Physisorption (**Abbildung 56** und **Tabelle 20**) zeigt ebenfalls keine Veränderung der porösen Eigenschaften des mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxids bei Variation der Strukturmatrix an.

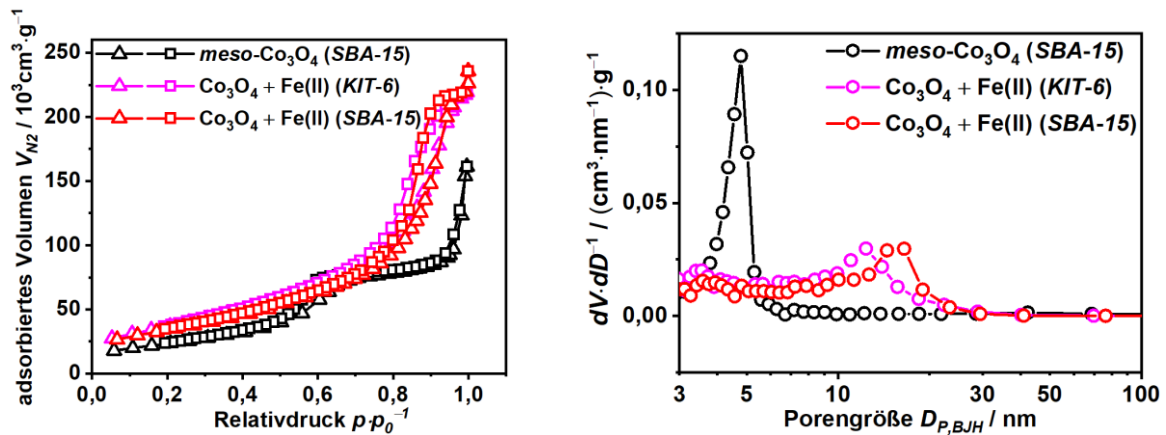


Abbildung 56: N₂-Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit-Eisen(II) (blau) hergestellt in einem SBA-15 bzw. KIT-6 (magenta).

Es ist zwar ansatzweise eine Typ **IV**-Isotherme mit **H2**-Hysterese zu erkennen und die Porengrößenverteilung zeigt einen Peak bei etwa **16 nm** an.

Jedoch handelt es sich hier vermutlich um interpartikuläre Porosität, wie auch die im Vergleich zum reinen Material deutlich höhere Oberfläche von **122 m²·g⁻¹** zeigt. Die durch die Bildung von Nebenprodukten induzierte Blockierung der Poren wie von H. TUSÜTZ *et al.*^[81] beschrieben, spielt beim Einbau von Eisen(II) folglich eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 20: N₂-Physisorptionsanalyse für das reine sowie das mit Eisen(II) modifizierte Cobalt(II,III)oxid.

Probe	Oberfläche / m ² ·g ⁻¹	Porenvolumen / mL·g ⁻¹	Porengröße / nm
Co ₃ O ₄ (SBA-15)	86	0,24	4,78
Co ₃ O ₄ + Fe(II) (SBA-15)	122	0,35	16,51
Co ₃ O ₄ + Fe(II) (KIT-6)	133	0,34	12,3

5. Ergebnisse und Diskussion

5.3.3 Einfluss des Eisen(II)-Gehaltes auf die Struktur des Cobalt(II,III)oxids

C. XIAO *et al.*^[82] führten ebenfalls die „*Nanocasting*“-Methode mit Nickel(II)- und Eisen(III) modifizierten Cobalt(II,III)oxid durch. Sie stellen heraus, dass das Eisen als sogenanntes „*incompetent joint*“^[82] (zu Deutsch „*störendes Gelenk*“) innerhalb der Cobalt(II,III)oxid-Struktur fungiert. Um dies näher zu erläutern, hilft eine Betrachtung des Verhaltens der Metall-Ionen in dem Sauerstoff-Gitter der *Spinell*-Struktur. Die Eisen-Ionen weisen eine deutlich niedrigere Präferenz auf für die Belegung der Oktaederplätze ($-1,3 \text{ Dq}$ (Fe(II)) und 0 Dq (Fe(III))); vgl. **Tabelle 2**) als die Cobalt(III)- bzw. Nickel(II)-Ionen ($-21,3 \text{ Dq}$ bzw. $8,4 \text{ Dq}$; vgl. **Tabelle 2**). Dies führt zu einer stärkeren Belegung der Tetraederplätze in der *Spinell*-Struktur und somit zu einem Austausch der Co^{2+} -Ionen, die wiederum auf die Oktaederplätze ausweichen müssen. Aufgrund der unterschiedlichen Radien der Eisen-Ionen und Cobalt(II)-Ionen auf den Tetraederplätzen [Co(II): $0,58 \text{ nm}$; Fe(II): $0,62 \text{ nm}$; Fe(III): $0,49 \text{ nm}$]^[184] zusammen mit den Unterschieden der Co^{2+} -Ionen und Co^{3+} -Ionen auf den Oktaederplätzen [Co(II): $0,72 \text{ nm}$; Co(III): $0,53 \text{ nm}$]^[184] kommt es zu einer Veränderung des Gitterparameters im Vergleich zu der reinen Cobalt(II,III)oxid-Struktur, woraus eine veränderte Körnchengröße des Materials folgt.^[150,185] Um diesen Einfluss näher zu untersuchen wurde Cobalt(II,III)oxid mit unterschiedlich hohen Eisenanteilen (Cobalt zu Eisen-Verhältnis gleich **8:1**; **4:1**; **2:1**; **1:1**) in einem *KIT-6* hergestellt. Durch die Imprägnierung mit der „*Wet-Impregnation*“-Methode wird eine gleichmäßige Verteilung des Präkursors, besonders im Fall eines hohen Eisen-Gehaltes, erreicht. Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie (**Abbildung 57**) zeigen bei niedrigen Eisenanteil (Co/Fe = **8:1** bzw. **4:1**) die erwartete *Spinell*-Struktur mit den Reflexen **220**; **311**; **400**; **511** sowie **440** an. Die Kristallitgröße D_{311} liegt wie beim reinen Cobalt(II,III)oxid bei etwa **15 nm**. Bei höherem Eisenanteil verschwinden jedoch die charakteristischen Reflexe zunehmend ohne dass eine andere Phase (z.B. Eisenoxid oder Eisenhydroxid) beobachtet wird. Die Grenze für die Bildung des amorphen Materials liegt bei einem Eisenanteil von **18 w%**.

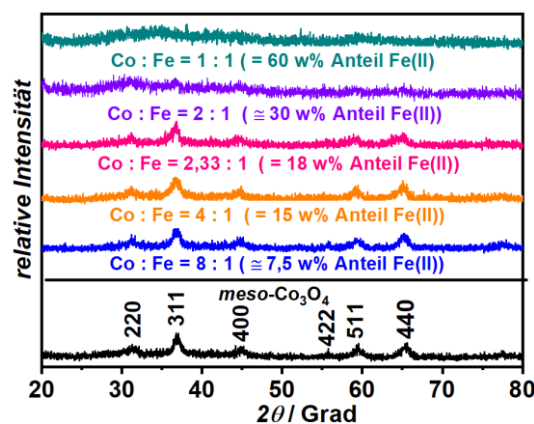


Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von reinem nanoporösem Cobalt(II,III)oxid (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Eisen(II) in dem Verhältnis Co:Fe = 8:1 (blau); Co:Fe = 4:1 (orange); Co:Fe = 2,33:1 (magenta); Co:Fe = 2:1 (violett) und Co:Fe = 1:1 (cyan)

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der N₂-Physisorption (**Abbildung 58** und **Tabelle 21**) zeigen, dass auch die poröse Struktur stark vom Eisengehalt beeinflusst wird, was an der stetig steigenden Oberfläche des Materials von **163 m²·g⁻¹** (Co:Fe = 8:1) auf **236 m²·g⁻¹** (Co:Fe = 1:1) erkennbar ist. Die Isothermen bei geringerem Eisenanteil (Co:Fe = 8:1 und Co:Fe = 4:1) sind vom **Typ IV**. Die Isotherme bei einem Co:Fe-Verhältnis von **2,33:1** ist vom **Typ III** und bei noch höheren Eisen(II)-Gehalt liegt erneut eine **Typ IV**-Isotherme vor mit einer durchschnittlichen Porengröße von **3,8 nm**. Allerdings ist dies vermutlich durch die Agglomeration einheitlich großer Nanopartikel zu erklären, das auch die deutlichen Unterschiede in den Oberflächen der Materialien (von **100 m²·g⁻¹** bis **200 m²·g⁻¹**) erklärt.

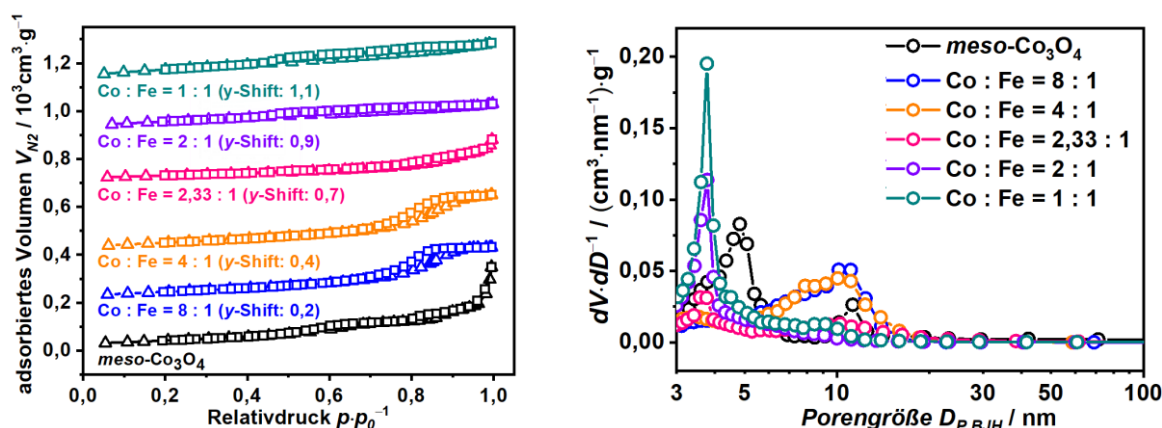


Abbildung 58: N₂-Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Eisen(II) in dem Verhältnis Co:Fe = 8:1 (blau); Co:Fe = 4:1 (orange); Co:Fe = 2,33:1 (magenta); Co:Fe = 2:1 (violett) und Co:Fe = 1:1 (cyan)

Tabelle 21: N₂-Physisorptionsanalyse für das reine sowie mit Eisen(II) modifizierte Cobalt(II,III)oxid.

Material	Oberfläche $A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
<i>meso-Co₃O₄</i>	152	0,46	4,85
Co ₃ O ₄ (Co:Fe = 8:1)	163	0,36	10,58
Co ₃ O ₄ (Co:Fe = 4:1)	181	0,36	10,58
Co ₃ O ₄ (Co:Fe = 2,33:1)	109	0,24	/
Co ₃ O ₄ (Co:Fe = 2:1)	195	0,20	3,77
Co ₃ O ₄ (Co:Fe = 1:1)	236	0,23	3,78

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Synthese von geordnet-nanoporösem Cobalt(II,III)oxid im Fall des Einbaus von Eisen (II) mit den verwendeten „*Hard-Templat*“-Verfahren nicht erfolgreich verlaufen ist. Der Grund hierfür liegt in der veränderten Körnchengröße des Materials, was zu dessen Fragmentierung in den Poren der Strukturmatrix führt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.4 Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid als Halbleiter-Sensor für Kohlenmonoxid (CO)

In diesem Abschnitt sollen die in dieser Arbeit hergestellten geordnet-nanoporösen Cobalt(II,III)oxide als Sensor für Kohlenmonoxid verwendet werden.

Den großen Vorteil der mittels "Nanocasting"-Methode hergestellten Cobalt(II,III)oxide stellen die reproduzierbaren strukturellen Eigenschaften dar (**Tabelle 22**).

Tabelle 22: Strukturelle Eigenschaften der verwendeten Sensormaterialien.

Material	Kristallitgröße D_{311} / nm	Oberfläche A_{BET} / m ² ·g ⁻¹	Porenvolumen V_P / cm ³ ·g ⁻¹	Porengröße $D_{P,BJH}$ / nm
meso-Co ₃ O ₄ (Luft)	16	90	0,24	5,69
meso-Co ₃ O ₄ (N ₂)	14	77	0,22	5,70
meso-Co ₃ O ₄ +Ni(II)	15	83	0,28	6,03

5.4.1 Einstellung der Messparameter

In der resistiven Gasmessung müssen zunächst verschiedene Faktoren berücksichtigt werden, die die Messung beeinflussen können. Ein wichtiger Faktor stellt die eingestellte (Luft-)feuchtigkeit dar, da Wasser in der untersuchten Reaktion inhibierend wirkt. Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, wurden die Messungen unter zwei verschiedenen relativen (Luft-)Feuchtigkeiten durchgeführt, deren konstanter Verlauf beispielhaft anhand zweier Messungen dargestellt ist (**Abbildung 59**).

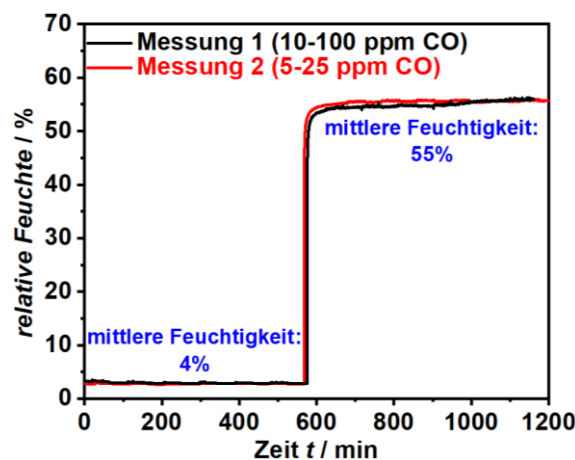


Abbildung 59: Verlauf der gemessenen Feuchtigkeit während der Messungen.

Die Konzentration des als Messgas eingesetzten Kohlenmonoxid erfolgte im Bereich 10-100 pm.

Dazu wurden für eine Messung die drei CO-Konzentrationen **10 ppm; 20 ppm; 30 ppm** oder **20 ppm; 50 ppm; 100 ppm** ausgewählt und jeweils **zweimal** gemessen.

Um weiterhin die Sicherheit der Messergebnisse zu erhöhen, wurde die Messung auf zwei Sensor-Substraten durchgeführt. Eine Variation der Konzentrationen verhindert zusätzlich eine Verfälschung der Ergebnisse durch Akkumulationseffekte.

5. Ergebnisse und Diskussion

Ein Problem, das während der Messungen aufgetreten ist, stellt der Unterschied zwischen der am Gasmischer eingestellten und dem mittels eines elektrochemischen Sensors (*Data-Logger*) am Ausgang des Messaufbaus gemessenen Konzentration des Kohlenmonoxids $c(\text{CO})$ dar (**Abbildung 60**)

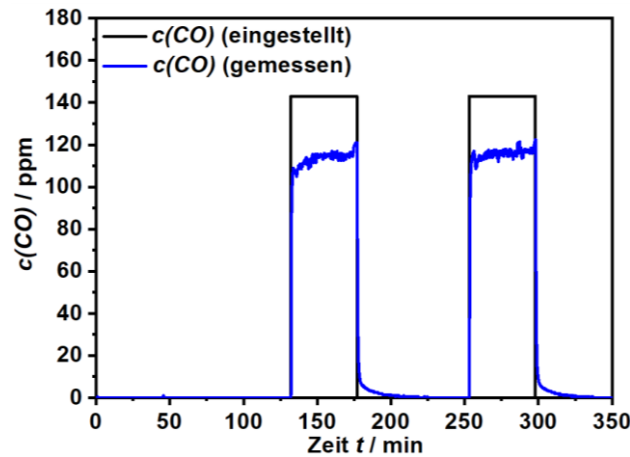


Abbildung 60: Am Gasmischer eingestellte (schwarz) sowie die am Messausgang mittels elektrochemischen Sensors gemessene (blau) Konzentration von Kohlenmonoxid.

Dieser Unterschied zwischen eingestellter und gemessener Konzentration beträgt ca. **25%**. Dieser Umstand ist neben einem geringen Fehler des Gasflussmessers auch durch die Adsorption von Kohlenmonoxid an Metallstellen des Messaufbaus zu erklären.

Der mit einem IR-Spektrometer gemessene Verlauf der Kohlenmonoxid-Konzentration von zwei Gasbeuteln aus unterschiedlichen Materialien (PE-kaschiertes Aluminium und zum anderen PTFE) macht dies deutlich (**Abbildung 61**, linke Seite).

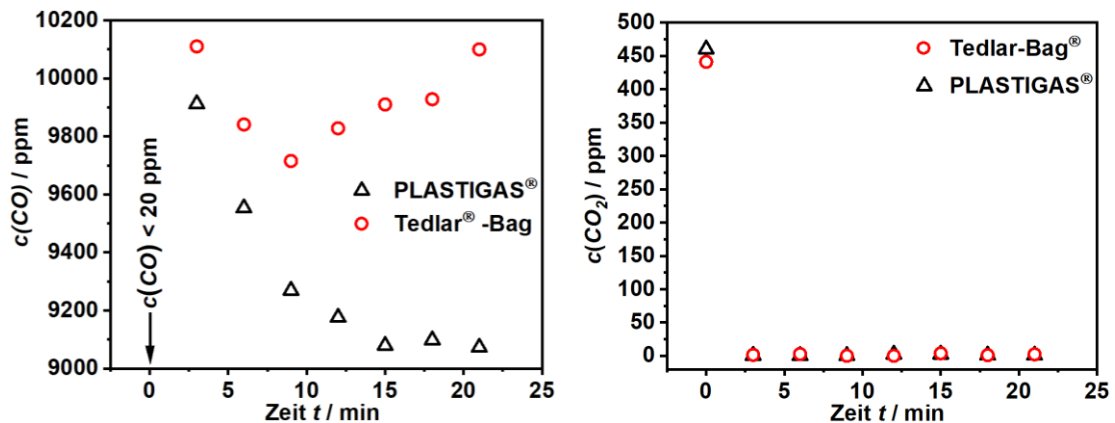


Abbildung 61: Vergleich der gemessenen CO_2 - (linke Seite) bzw. CO -Konzentration (rechte Seite) in Abhängigkeit zur Messzeit t der kommerzielle erhältlichen Gasbeutel PLASTIGAS® (aus PE kaschierten Aluminium) sowie Tedlar®-Bag (aus PTFE).

5. Ergebnisse und Diskussion

Anhand der gleichzeitig gemessenen Kohlendioxid-Konzentration (**Abbildung 61**, rechte Seite) zeigt sich, dass beide Beutel gasdicht sind. Bei dem Beutel aus Aluminium wird jedoch bei höherer Standzeit eine verringerte Kohlenmonoxid-Konzentration ($\alpha(\text{CO})_{0\text{min}}$: 9900 ppm; $\alpha(\text{CO})_{15\text{min}}$: 9100 ppm) gemessen, während die im Gasbeutel aus PTFE im Rahmen des Fehlers des Messgerätes (± 250 ppm CO) konstant bleibt. Es findet also vermutlich eine Diffusion und anschließende Absorption des Kohlenmonoxids an dem aus Aluminium bestehenden Gasbeutel statt. Dies ist auch an Metallstellen im verwendeten Messaufbau möglich. Aus diesem Grund sind im weiteren Verlauf der Arbeit anstatt der eingestellten Gaskonzentration die am Messausgang gemessene Konzentration an Kohlenmonoxid dargestellt, da trotz der Reaktion mit dem Cobalt(II,III)oxid aufgrund der geringen Menge an Sensormaterial ($>1\text{mg}$) keine signifikante Änderung der Konzentration des Kohlenmonoxids zu erwarten ist.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.4.2 Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid

In der **Abbildung 62** sind die Ergebnisse der resistiven Gasmessungen für das aus einem KIT-6-140 hergestellte Cobalt(II,III)oxid bei den beiden unterschiedlichen Feuchtigkeiten (4% und 55%) im Konzentrationsbereich $c(\text{CO}) = 10 \text{ ppm} - 30 \text{ ppm}$ dargestellt.

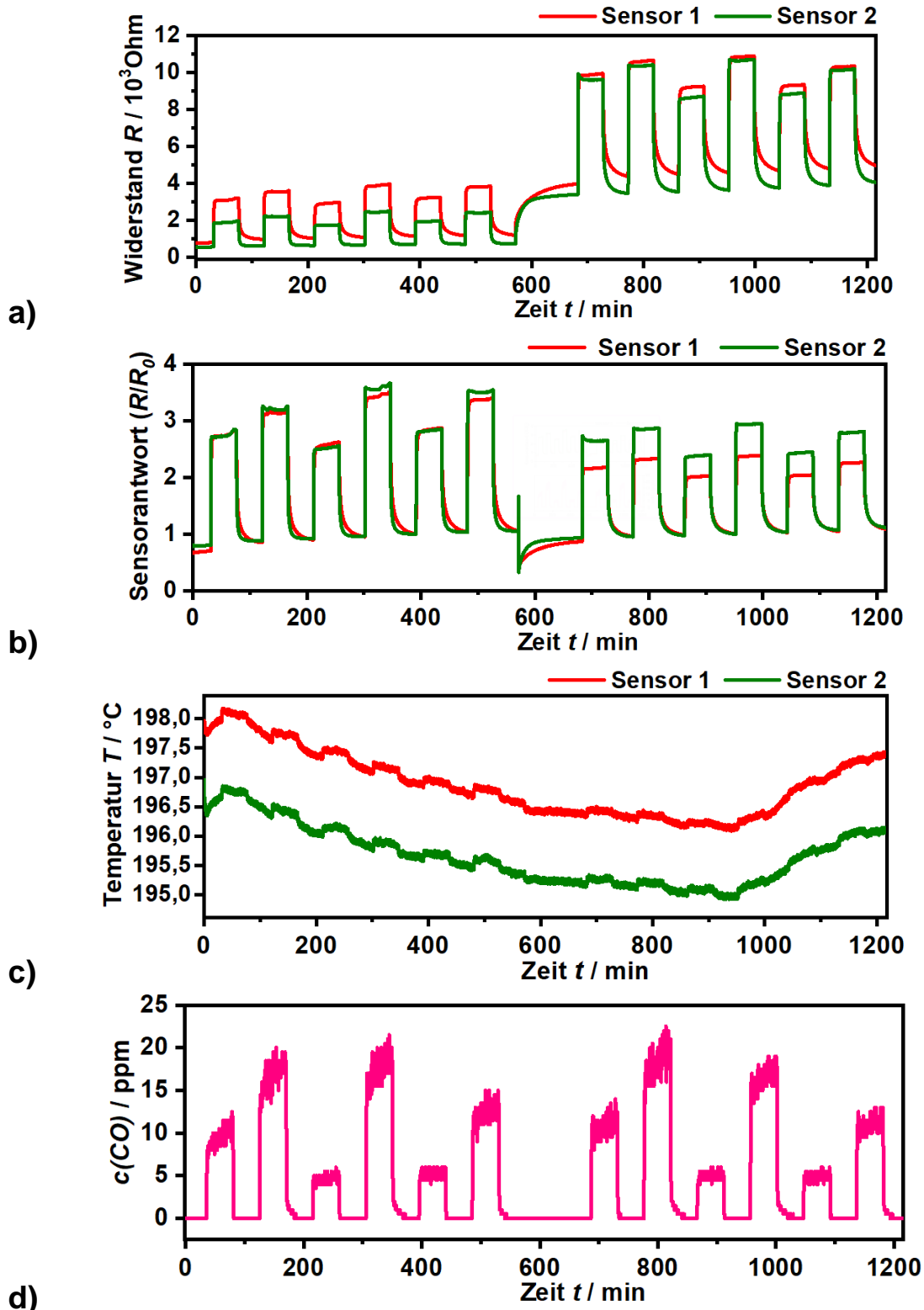


Abbildung 62: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0); c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6 unter Luft (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv) d) Am Ausgang des Messaufbaus gemessene Konzentration $c(\text{CO})$ (**Bereich: 10-30ppm**).

5. Ergebnisse und Diskussion

Der gemessene Widerstand R (**Abbildung 62a**) zeigt den für das Material erwarteten Verlauf. Cobalt(II,III)oxid ist ein p -Halbleiter. Das bedeutet, dass in diesem Fall Löcher in dem Valenzband als Ladungsüberträger dienen. Durch die Oxidation des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche erfolgt eine Injektion von Elektronen in das Material, was eine Verringerung der Löcher im Valenzband und somit einen Anstieg des Widerstandes zur Folge hat. Einen ähnlichen Effekt hat Wasser auf die Leitfähigkeit des Materials, weshalb es bei erhöhter Luftfeuchtigkeit zu einer Erhöhung des Grundwiderstandes R_0 kommt.

Es fällt bei den Messungen eine Schwankung der Temperatur T_H von **1,5 °C-2 °C** auf (**Abbildung 62c**). Sie resultiert aus der Interaktion des Heizelementes im Sensorsubstrat mit dem eingestellten Gasstrom. Dies führt zu einer Verringerung der Temperatur insbesondere im Bereich der mittleren Feuchtigkeit (55%).

Für die Auswertung der Messung werden die gemessenen Konzentrationen bei den beiden unterschiedlich eingestellten Luftfeuchtigkeit in zwei Blöcke unterteilt und im weiteren Verlauf als **Lauf 1** bzw. **Lauf 2** bezeichnet (**Abbildung 63**).

Dies erlaubt Rückschlüsse auf das Verhalten der Sensoren im Verlauf der Messungen in puncto der Variabilität der Sensorantwort.

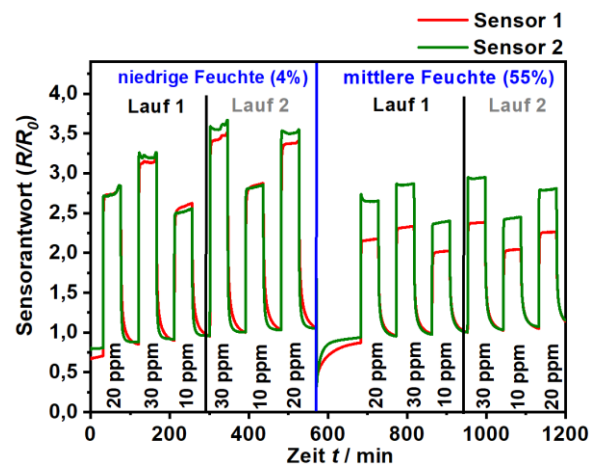


Abbildung 63: Gasmessung im Konzentrationsbereich $\alpha(\text{CO})$ 10 ppm – 30 ppm für das Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6 (Luftatmosphäre).

Es ist die Aufteilung der Messung in die verschiedenen Feuchtigkeiten (blau) sowie in die unterschiedlichen Blöcke der gemessenen CO-Konzentrationen (Lauf 1: schwarz; Lauf 2: grau) dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

In **Abbildung 64** ist die Messung im Konzentrationsbereich $c(\text{CO}) = 20 \text{ ppm} - 100 \text{ ppm}$ dargestellt.

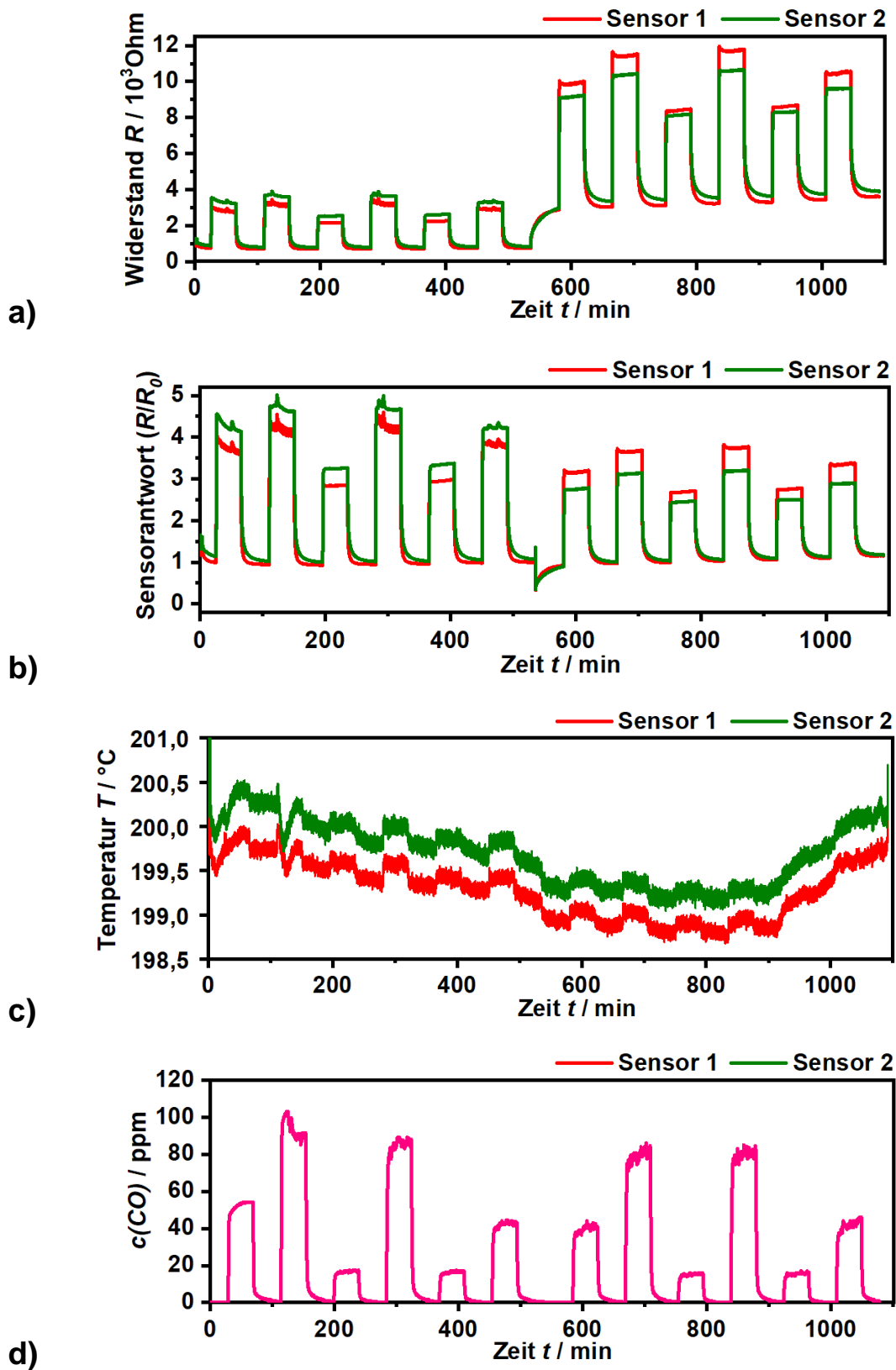


Abbildung 64 a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0) ; c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6 unter Luft (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv) d) Am Ausgang des Messaufbaus gemessene Konzentration $c(\text{CO})$ (Bereich: 20-100ppm).

5. Ergebnisse und Diskussion

Es zeigen sich bei den Messungen besonders in dem niedrigen Bereich der Feuchtigkeit starke Schwankungen der Sensorantwort, die eventuell durch Einlaufeffekte des Sensors zu erklären sind. Darüber hinaus fallen bei den gemessenen Widerständen R (und damit auch der Sensorantwort (R/R_0)) bei den Konzentrationen 50 ppm und 100 ppm Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Gaszugabe auf, die nicht auf Schwankungen der eingestellten Konzentration an Kohlenmonoxid zurückgeführt werden können (**Abbildung 64d**).

In **Tabelle 23** sind die Zeitpunkte dieser beobachteten Störungen zusammengefasst.

Tabelle 23: Zeitpunkt der Störungen des gemessenen Widerstandes R ausgehend von der Zugabe des Kohlenmonoxids.

CO-Konzentration / ppm	Auftreten der Störung / min
50 (Lauf 1)	25
50 (Lauf 2)	25
100 (Lauf 1)	12
100 (Lauf 2)	12

Es fällt auf, dass die Störungen bei beiden verwendeten Sensoren abhängig von der Konzentration des Kohlenmonoxids sind. Dies deutet auf einen materialspezifischen Effekt hin. Ein Grund könnte in der Einstellung des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichtes von O_2/CO an der Cobalt(II,III)oxid-Oberfläche sein.^[137] Wegen diesen Störungen werden im weiteren Verlauf zum besseren Vergleich der Ergebnisse stets der Mittelwert der Sensorantwort (R/R_0) während der letzten Minute der Exposition mit Kohlenmonoxid (60 Messwerte) verwendet. Die tabellarische Auswertung der hier vorgestellten Messungen sind dem **Anhang A2** zu entnehmen. Bei dem Vergleich der so gebildeten Kennlinien zeigt sich deutlich ein Unterschied der Sensorantwort zwischen den beiden Sensoren (**Abbildung 65**) die auch bei der Ansprechzeit t_{90} , die Zeit, die der Sensor von der Grundlinie zu 90% des Wertes der Sensorantwort benötigt, zu beobachten ist (**Abbildung 66**).

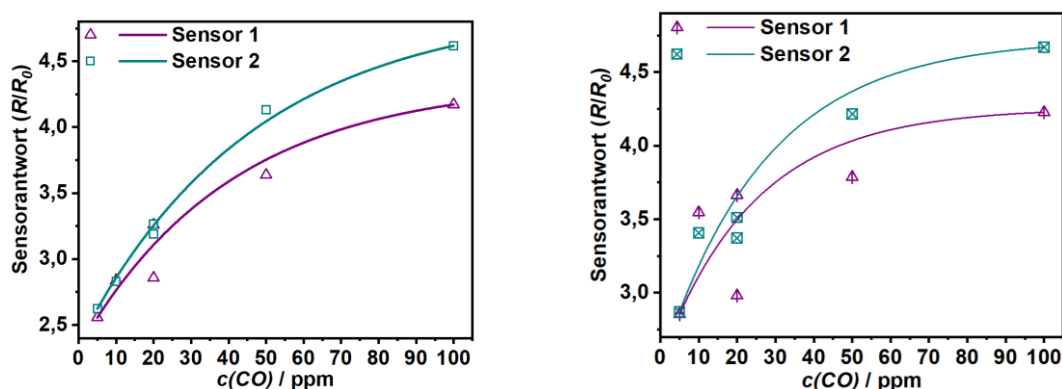


Abbildung 65: Sensorantwort R/R_0 in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $c(CO)$ bei niedriger Feuchtigkeit von Sensor 1 (Dreieck; violett) und Sensor 2 (Quadrat; cyan) für den Lauf 1 (links) und Lauf 2 (rechts).

5. Ergebnisse und Diskussion

Sensor 1 weist insgesamt eine geringere Sensorantwort (R/R_0) auf (bei $c(\text{CO}) = 50 \text{ ppm}$ **3,79** zu **4,21**) und auch die Ansprechzeit t_{90} ist deutlich geringer (bei $c(\text{CO}) = 50 \text{ ppm}$ **10 sec** zu **23 sec**)

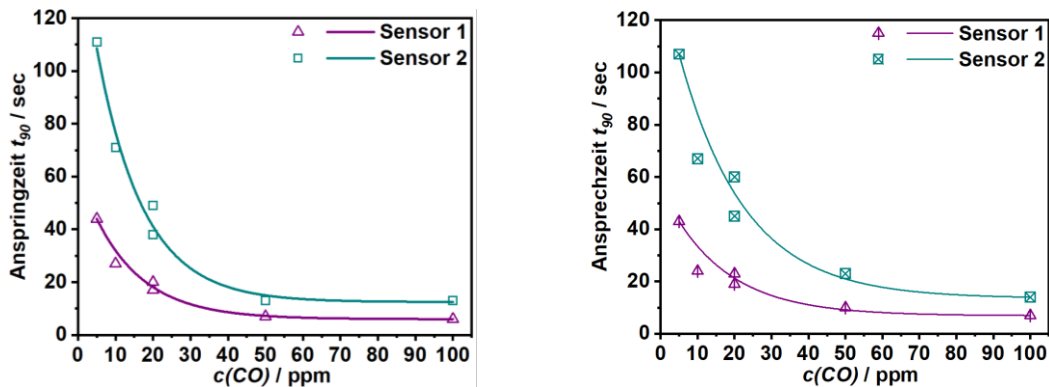
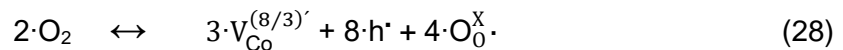


Abbildung 66: Ansprechzeit t_{90} in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $c(\text{CO})$ bei niedriger Feuchtigkeit von Sensor 1 (Dreieck; violett) und Sensor 2 (Quadrat; cyan) für den Lauf 1(links) und Lauf 2 (rechts).

Um die oben dargestellten Ergebnisse besser einordnen zu können, soll im Folgenden der **Belegungsgrad α** des Materials bestimmt werden. Er ist ein Maß für die für die Reaktion zur Verfügung stehenden aktiven Zentren auf der Cobalt(II,III)oxid-Oberfläche.^[143]

Cobalt(II,III)oxid ist ein p -Halbleiter. Daher spielt die Anzahl der Sauerstoff Fehlstellen im Material eine entscheidende Rolle. Sie erhöhen die Leitfähigkeit des Materials, da sich durch sie zusätzliche Akzeptorlevel oberhalb des Valenzbandes befinden (vgl. **Abbildung 14**).^[144]

An der Oberfläche des Cobalt(II,III) läuft bei Kontakt mit Luft folgende Gleichgewichtsreaktion ab:^[143]



Mit $\text{V}_{\text{Co}}^{(8/3)'}$ Sauerstoff-Fehlstelle an dem katalytischen Zentrum (Co^{3+} -Ion)^[137] mit der Ladung $(8/3)$; $[\text{O}_0^{\times}]$ als neutraler Gittersauerstoff und h^{\cdot} als Löcher im Valenzband (Ladungsträger).

Das entsprechende Massenwirkungsgesetz dieser Reaktion lautet:^[143]

$$K = \frac{p(\text{O}_2)^2}{[\text{O}_0^{\times}]^4 \cdot [\text{V}_{\text{Co}}^{(8/3)'}]^3 \cdot [\text{h}^{\cdot}]^8} \quad (29)$$

Die Konzentration des gebundenen Gittersauerstoffes wird als konstant angesehen.

Die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen und die Konzentration der Löcher korrelieren mit der Leitfähigkeit G des Materials, die den reziproken Wert des gemessenen Widerstandes R darstellt ($G = R^{-1}$).

Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Partialdruck des Sauerstoffes und Leitfähigkeit G :^[143]

$$G = p(\text{O}_2)^{\frac{2}{11}} \quad (30)$$

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen wurden mit einem hohen Partialdruck $p(\text{O}_2)$ an Sauerstoff durchgeführt (20 Vol%) und daher gilt $p(\text{O}_2) \approx \text{konst.}$ und es können Diffusions- und Mobilitätsunterschiede der verschiedenen Sauerstoff-Spezies vernachlässigt werden. Damit wird für *bulk*-Cobalt(II,III)oxid ein durchschnittlicher Belegungsgrad mit Sauerstoff von **0,18** erhalten. Bei dem hier vorliegenden nanoporösen Material kann dieser Wert aufgrund der höheren Oberfläche jedoch größer sein.^[143]

Die bei der Reaktion des Kohlenmonoxids auf der Oberfläche des Cobalt(II,III)oxids freiwerdenden Elektronen e^- reagieren Sauerstoff-Fehlstellen, was zu dem beobachteten Anstieg des Widerstandes führt:^[144]



Mit β als stöchiometrischen Faktor der Reaktion.

Zwischen der Leitfähigkeit des Materials und dem Kohlenmonoxid-Partialdruck $p(\text{CO})$ gilt folgender Zusammenhang:

$$G = p(\text{CO})^\alpha \quad (32)$$

Mit α als Belungsgrad des Cobalt(II,III)-Oxids mit den katalytisch aktiven Zentren an der Oberfläche.

Somit ist es möglich, durch die doppellogarithmischen Auftragung des eingestellten Kohlenmonoxid-Partialdruckes $p(\text{CO})$ (in bar) und der Leitfähigkeit G aus der Steigung der resultierenden Geraden der Form $y = m \cdot x + b$ diesen Beladungsgrad α zu ermitteln:^[143]

$$\text{Log}(G) = \alpha \cdot \text{Log}(p(\text{CO})) \quad (33)$$

Die graphische Auftragung ist exemplarisch für Sensor 1 und der Messung der CO-Konzentration $c(\text{CO}) = 10 \text{ ppm} - 30 \text{ ppm}$ in **Abbildung 67** dargestellt

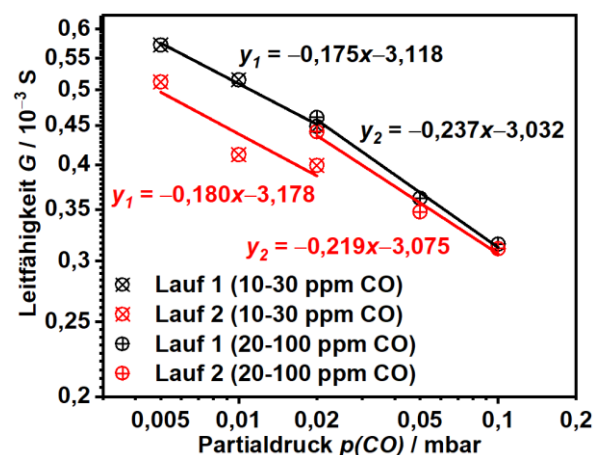


Abbildung 67: Doppellogarithmische Auftragung der aus dem Widerstand R ermittelten Leitfähigkeit G gegen den Partialdruck des Kohlenmonoxids $p(\text{CO})$ von Sensor 1 für den ersten (schwarz) und zweiten Lauf (rot).

Der Belegungsgrad α ergibt sich aus der Steigung m der Ausgleichsgeraden.

5. Ergebnisse und Diskussion

Bei dem Vergleich des so bestimmten Beladungsgrade (**Tabelle 24**) fällt zunächst auf, dass der Beladungsgrad bei der höheren Konzentration (50 ppm/100 ppm) leicht abfällt, während er bei der niedrigen Konzentration (10ppm-30ppm) nahezu konstant bleibt. Dies ist durch die Deaktivierung des Sensors durch intermediär gebildete Carbonate zu erklären.

Tabelle 24: Aus der Steigung der Ausgleichsgerade bestimmter Belegungsgrad α .

Messung	Sensor 1	Sensor 2
Lauf 1 (10 ppm - 30 ppm CO)	0,175	0,141
Lauf 2 (10 ppm - 30 ppm CO)	0,180	0,145
Lauf 1 (20 ppm - 100 ppm CO)	0,237	0,217
Lauf 2 (20 ppm - 100 ppm CO)	0,219	0,205

In **Abschnitt 5.1.1** ist bereits auf die Irregularität der Größe der in *KIT-6* unter Luftatmosphäre hergestellten Cobalt(II,III)oxid Partikel hingewiesen worden.

Dies könnte sich in dem hier untersuchten Fall auf die Benetzbarkeit der Partikel in der wässrigen Dispersion ausgewirkt und damit zu unterschiedlichen Beladungen des Sensorsubstrates mit dem Material geführt haben. Diese unterschiedliche Beladung des Sensors führt zu einer unterschiedlichen Kontaktierung sowie sensorisch aktiven Oberfläche des Materials. Sensor 1 besitzt eventuell die geringere Menge an Material, was jedoch zu einer besseren Kontaktierung (niedrigere t_{90} -Zeit) und einer höheren Oberfläche (höherer Belegungsgrad α) führt.

Beim Vergleich der beiden Läufe bei der mittleren Feuchtigkeit (**Abbildung 68**) wird bei beiden Sensoren eine reduzierte Sensorantwort (R/R_0) beobachtet, jedoch ist die Streuung der Werte auch etwas geringer, was auf ein insgesamt stabileres Signal hindeutet. Da das Wasser einen inhibierenden Effekt auf die Reaktion besitzt, bewirkt die so verringerte Reaktionsgeschwindigkeit die Stabilisierung des Signals bei der mittleren Feuchtigkeit, weshalb in diesem Fall auch keine Störungen des Signals bei höhere CO-Konzentration (50 ppm/100 ppm) beobachtet werden.

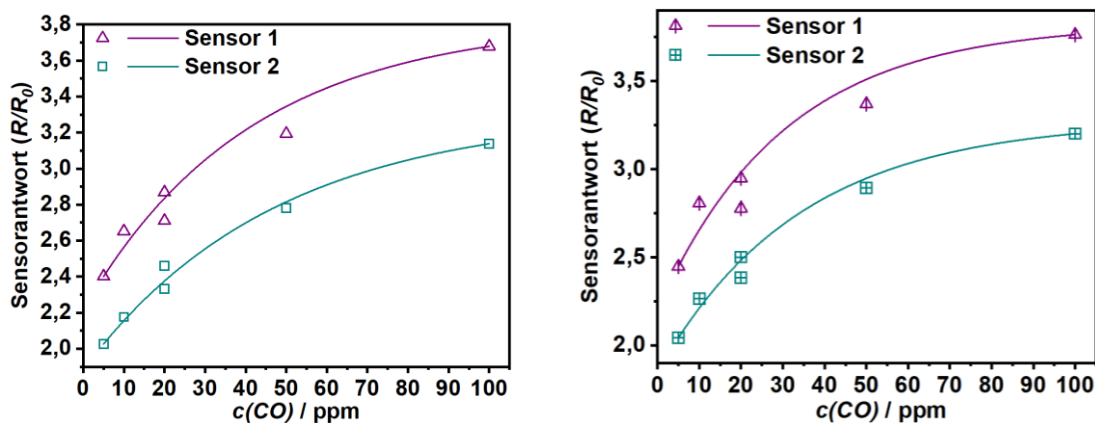


Abbildung 68: Vergleich der Sensorantwort (R/R_0) von Sensor 1 (lila) und Sensor 2 (cyan) nach Lauf 1 (linke Seite) und Lauf 2 (rechte Seite) für den Fall der mittleren Feuchtigkeit.

5. Ergebnisse und Diskussion

Interessant ist hier besonders die Inversion der Sensorantwort, sodass diese nun bei Sensor 1 höher ist. Der Belegungsgrad α (**Tabelle 25**) ist bei mittlerer Feuchtigkeit aufgrund des konkurrierenden Wassers geringer als bei niedriger Feuchte. Er ist auch hier im Fall von Sensor 1 aufgrund der größeren Oberfläche etwas höher.

Das Verhältnis von Belegungsgrad α zur Sensorantwort (R/R_0) kehrt sich bei der Konkurrenz mit Wasser folglich um.

Tabelle 25: Belegungsgrad α für das Cobalt(II,III)oxid bei mittlerer Feuchtigkeit.

Messung	Sensor 1	Sensor 2
Lauf 1 (10-30 ppm CO)	0,128	0,101
Lauf 2 (10-30 ppm CO)	0,134	0,111
Lauf 1 (20-100 ppm CO)	0,189	0,150
Lauf 2 (20-100 ppm CO)	0,190	0,154

5. Ergebnisse und Diskussion

5.4.3 Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid (N₂)

Beim in Luft hergestellten Cobalt(II,III)oxid wird eine große Streuung zwischen den Messergebnissen der beiden verwendeten Sensoren beobachtet. Das unter N₂-Atmosphäre hergestellte Material mit dessen einheitlicher Partikelgröße (vgl. **Abbildung 38b**) könnte zu einer gleichmäßigen Beladung des Sensorsubstrates führen und die Streuung der Messwerte verringern. In **Abbildung 69** sind die Messergebnisse bei $c(\text{CO}) = 10 \text{ ppm}$ -30ppm dargestellt.

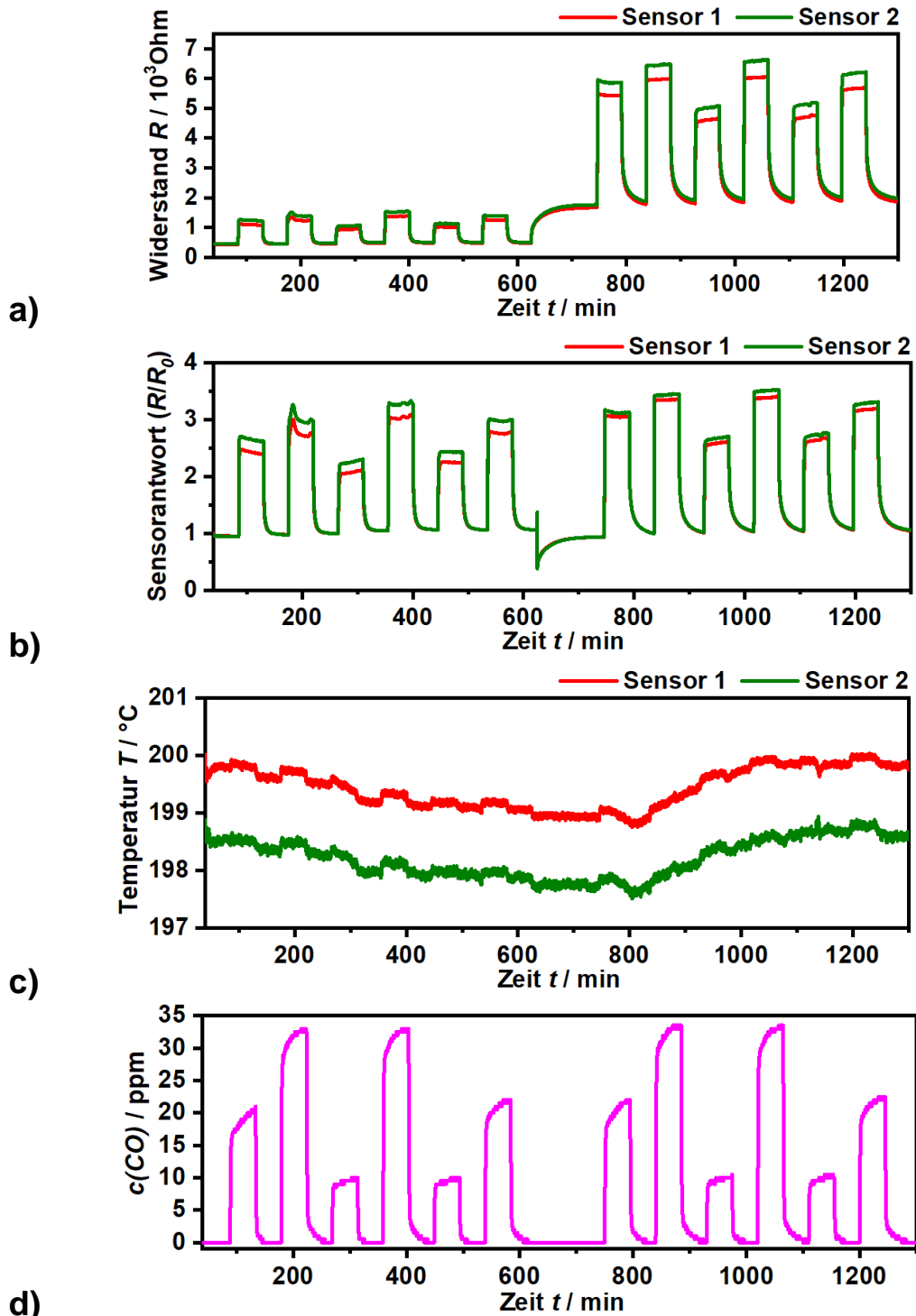


Abbildung 69: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0) c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6 unter N₂ (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv) d) Am Ausgang des Messaufbaus gemessene Konzentration $c(\text{CO})$ (Bereich: 10-30ppm).

5. Ergebnisse und Diskussion

In **Abbildung 70** sind die Messergebnisse bei $c(\text{CO}) = 20 \text{ ppm}$ - 100 ppm dargestellt.

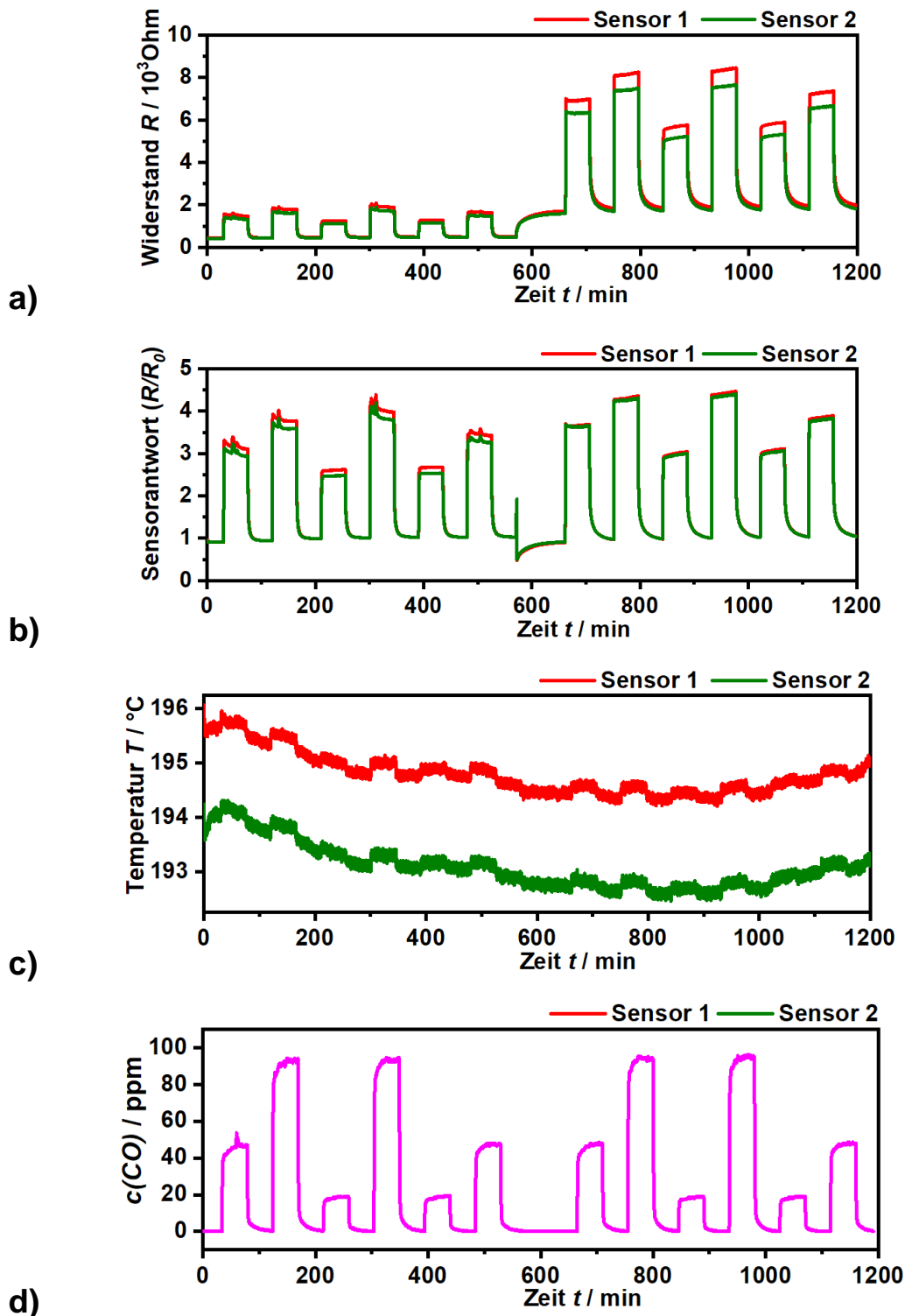


Abbildung 70: **a)** Gemessener Widerstand R **b)** Sensorantwort (R/R_0) **c)** Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6 unter N_2 (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv) **d)** Am Ausgang des Messaufbaus gemessene Konzentration $c(\text{CO})$ (**Bereich: 20-100 ppm**).

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen bei den unterschiedlichen CO-Konzentrationen (**Abbildung 69** und **Abbildung 70**) zeigen geringere Unterschiede bei dem gemessenen Widerstand R und damit auch bei der Sensorantwort (R/R_0) im Vergleich zu dem in Luft hergestellten Cobalt(II,III)oxid. Daraus resultiert ein geringerer Unterschied zwischen den Sensoren und somit vergleichbare Messergebnisse. Hier spielt vermutlich die gleichmäßige Beladung des Sensorsubstrates und die damit verbundene verbesserte Kontaktierung des Partikelfilms (**Abbildung 71**) eine wichtige Rolle.



Abbildung 71: Schematische Darstellung der Verteilung der Partikel von Cobalt(II,III)oxid hergestellt in Luft (linke Seite) und N₂-Atmosphäre (rechte Seite) auf dem Sensorsubstrat. Die roten Kreise zeigen Stellen mit schlechter Kontaktierung des Sensorfilms mit dem Substrat an.

Daher befinden sich Sensorantwort (R/R_0) und Ansprechzeit t_{90} (**28 sec** bei $c(\text{CO}) = 50 \text{ ppm}$) bei den beiden Sensoren in derselben Größenordnung (**Abbildung 72**).

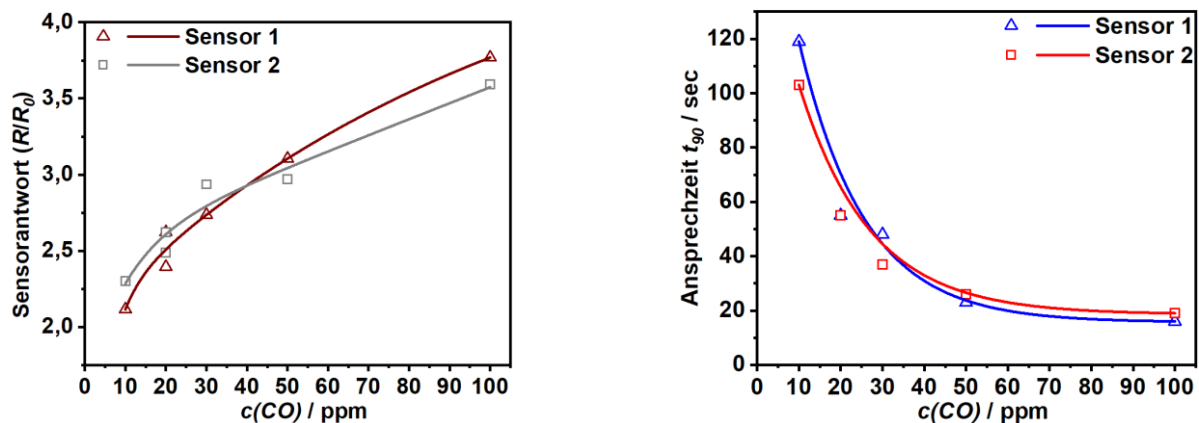


Abbildung 72: Sensorantwort R/R_0 (links) und Ansprechzeit t_{90} (rechts) in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $c(\text{CO})$ bei niedriger Feuchtigkeit von Sensor 1 (Dreieck; blau) und Sensor 2 (Quadrat; rot) für den Lauf 1.

Auch der Belegungsgrad α ist bei beiden Sensoren entsprechend gleich groß (**Tabelle 26**). Mit einem Wert von **0,23** ist er im Fall der niedrigen CO-Konzentration (10 ppm – 30 ppm) höher als beim in Luft hergestellten Material (**0,18** bei Sensor 1).

Dies stimmt mit den Ergebnissen der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie überein, wo bereits ein erhöhter Anteil an Gitterstoff beim unter N₂-Atmosphäre hergestellten Cobalt(II,III)oxid beobachtet werden konnte (vgl. **Tabelle 10**).

5. Ergebnisse und Diskussion

In Lauf 2 eine Erhöhung des Belegungsgrades α im Vergleich zu Lauf 1 zu beobachten. Dies könnte durch eine Aktivierung des Materials durch die Bildung einer hohen Anzahl an aktiven Zentren während der im Lauf 1 stattfindenden Redox-Reaktion liegen.

Tabelle 26: Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmter Belegungsgrad α .

Messung	Sensor 1	Sensor 2
Lauf 1 (10 ppm - 30 ppm CO)	0,228	0,227
Lauf 2 (10 ppm - 30 ppm CO)	0,281	0,279
Lauf 1 (20 ppm - 100 ppm CO)	0,223	0,226
Lauf 2 (20 ppm - 100 ppm CO)	0,248	0,253

Auch bei mittlerer Feuchtigkeit zeigen beide Sensoren für die jeweiligen Läufe ein vergleichbares Verhalten (**Abbildung 73**).

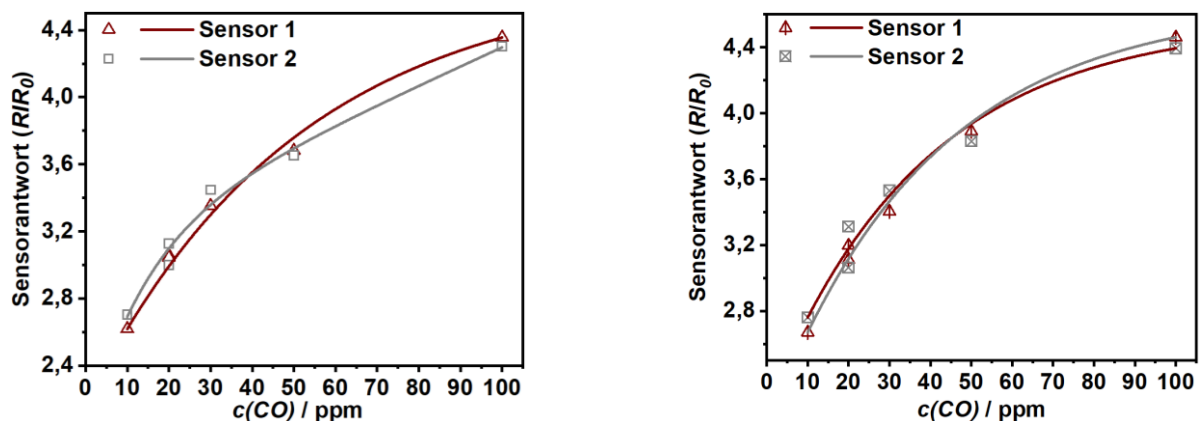


Abbildung 73: Vergleich der Sensorantwort (R/R_0) von Sensor 1 (blau) und Sensor 2 (rot) nach Lauf 1 (links) und Lauf 2 (rechts) für den Fall der mittleren Feuchtigkeit.

Dabei scheint sich hier die Feuchtigkeit nicht negativ auf die Aktivität des Sensors auszuwirken, wie auch der Vergleich des Belegungsgrades α zeigt (**Tabelle 27**). Er liegt in derselben Größenordnung wie der Wert bei niedriger Feuchtigkeit nach dem Lauf 1. Es ist dabei nach Lauf 2 keine Veränderung zu beobachten, sodass sich hier das Wasser erneut stabilisierend auf die Reaktivität des Sensors auswirkt.

Tabelle 27: Belegungsgrad α für die einzelnen Messungen.

Messung	Sensor 1	Sensor 2
Lauf 1 (10 ppm - 30 ppm CO)	0,225	0,220
Lauf 2 (10 ppm - 30 ppm CO)	0,226	0,228
Lauf 1 (20 ppm - 100 ppm CO)	0,222	0,224
Lauf 2 (20 ppm - 100 ppm CO)	0,225	0,225

5. Ergebnisse und Diskussion

Ein Vergleich der Sensorantwort mit dem in Luft hergestellten Material zeigt auch hier die Inversion der Kennlinie bei höherer Feuchte (**Abbildung 74**).

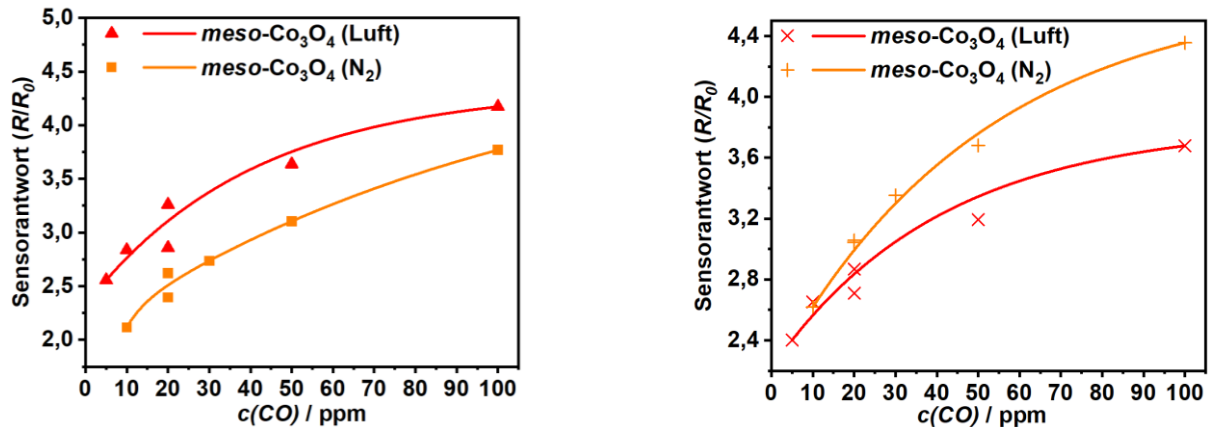


Abbildung 74: Sensorantwort (R/R_0) des unter Luft (rot) und N_2 -Atmosphäre (orange) hergestellten Cobalt(II,III)oxids bei niedriger (links) und mittlerer Feuchtigkeit (rechts).

Die Schichtdicke und die damit verbundene Oberfläche und Kontaktierung des Sensorfilms beeinflussen signifikant die sensorischen Eigenschaften des Materials.

Dabei wirkt sich bei niedriger Feuchte eine hohe Oberfläche und damit ein hoher Belegungsgrad α eher negativ auf die Sensorantwort aus. Die Luftfeuchtigkeit wirkt sich durch dessen inhibierende Wirkung auf die Reaktion des Kohlenmonoxids auf der Cobalt(II,III)oxid-Oberfläche stabilisierend auf die Sensorantwort (R/R_0) aus.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.4.4 Nanoporöses Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Nickel(II)

Abschließend werden die Messergebnisse des mit Nickel(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid dargestellt, um den Einfluss des Einbaus von Fremdatomen auf die sensorischen Eigenschaften des Materials zu untersuchen. **Abbildung 75** zeigt dazu die Ergebnisse der Messung im Bereich $c(\text{CO}) = 10 \text{ ppm}-30 \text{ ppm}$.

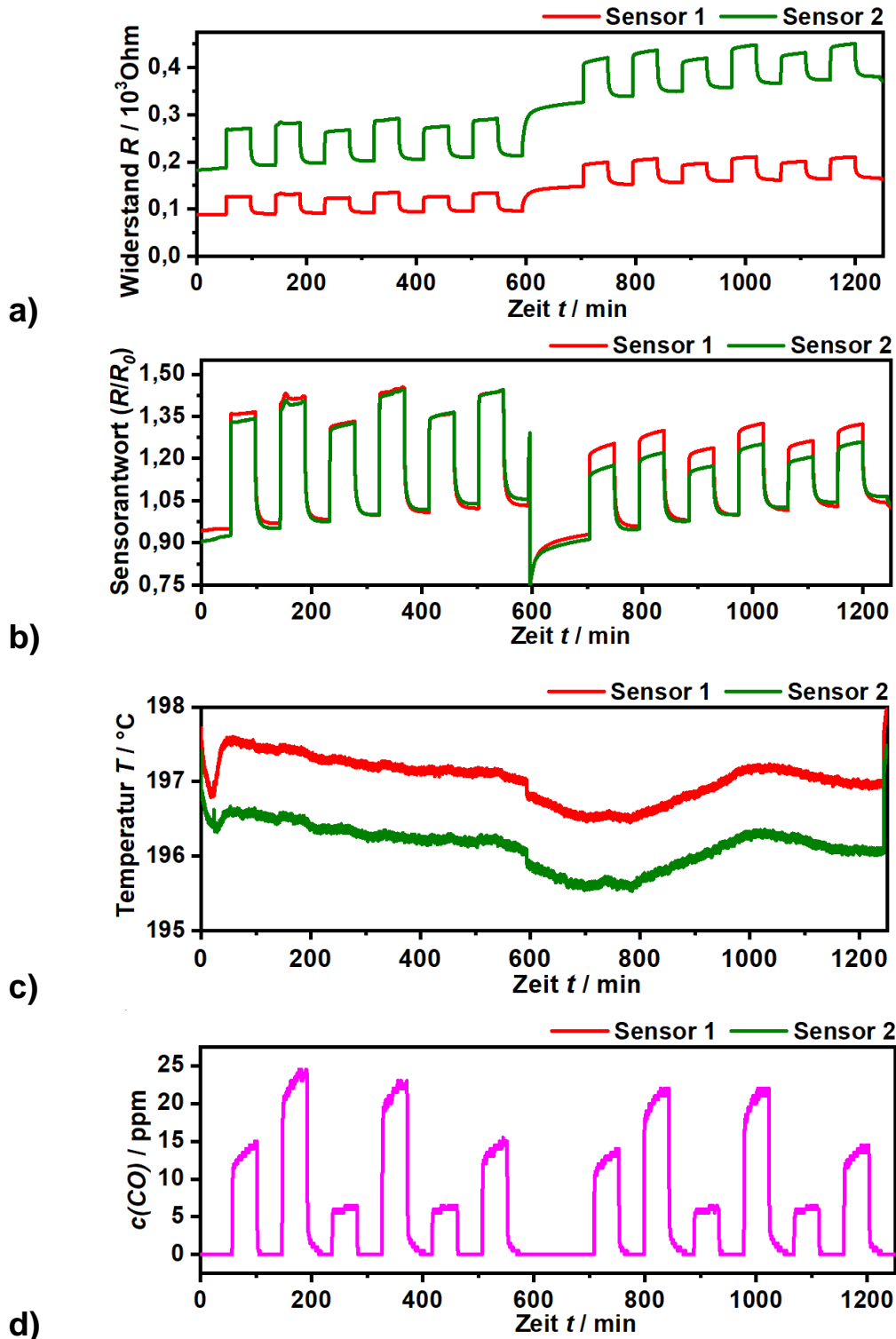


Abbildung 75: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0) c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids modifiziert mit 6w% Ni(II) (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv) d) Am Ausgang des Messaufbaus gemessene Konzentration $c(\text{CO})$ (Bereich: 10-30ppm).

5. Ergebnisse und Diskussion

In **Abbildung 76** sind die Ergebnisse der Messung im Bereich $c(\text{CO}) = 20 \text{ ppm}-100 \text{ ppm}$ dargestellt.

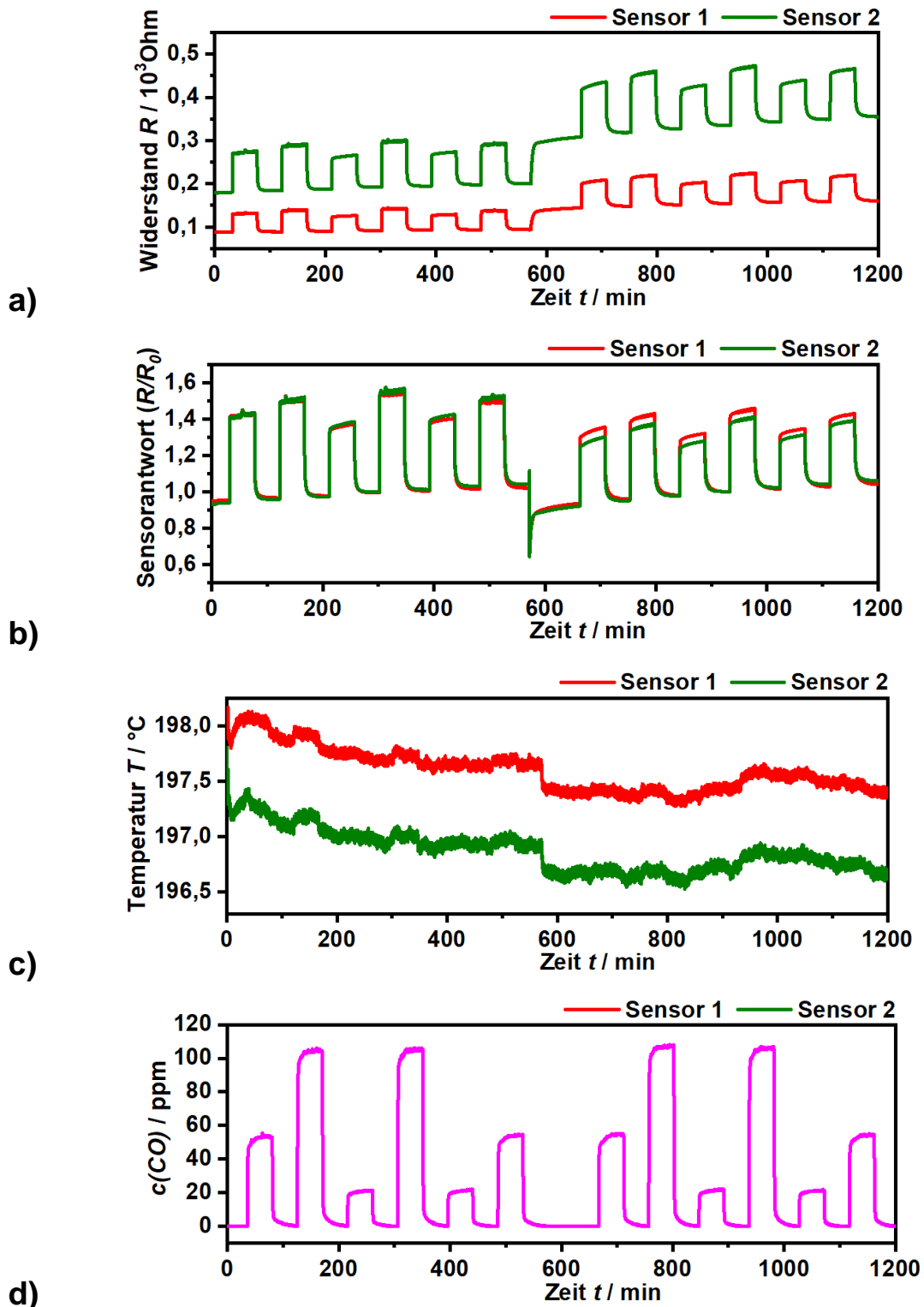


Abbildung 76: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0); c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids modifiziert mit 6w% Ni(II) (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv) d) Am Ausgang des Messaufbaus gemessene Konzentration $c(\text{CO})$ (Bereich: 20-100ppm).

5. Ergebnisse und Diskussion

Ein auffälliger Unterschied besteht in dem gemessenen Widerstand R des Materials.

Dieser ist um circa den **Faktor fünf** geringer als im Fall des nicht modifizierten Cobalt(II,III)oxids (**100 Ω zu 500 Ω**). Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von C. XIAO *et al.*^[82] überein, die dieses Material in der kathodische Sauerstoff-Reduktion (ORR) verwendet haben.

Es ist bereits bei der Charakterisierung des Materials gezeigt worden, dass ein geringerer Nickel(II)-Gehalt als erwartet vorliegt, der vermutlich auf einen „*Leaching*“-Prozess zurückgeht (vgl. **Abschnitt 5.2**).

Aufgrund des großen Einflusses auf die elektronischen Eigenschaften des Materials ergibt sich aus der daraus resultierenden ungleichmäßigen Verteilung des Nickels auf der Oberfläche des Cobalt(II,III)oxids eine große Streuung der Grundwiderstände R_0 (**100 Ω bei Sensor 1 bzw. 200 Ω bei Sensor 2**), die in **Abbildung 75a**) bzw. **Abbildung 76a**) beobachtet werden.

Der Vergleich der Sensorantwort (R/R_0) (**Abbildung 75b**) bzw. **Abbildung 76b**)) zeigt hingegen keine Änderung zwischen den beiden Sensoren an.

Dabei spielen besonders die in den Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie beobachteten großen Partikel (vgl. **Abbildung 45**) vermutlich wieder eine wichtige Rolle.

Es wird eine deutlich geringeren Sensorantwort im Vergleich zu dem reinen Cobalt(II,III)oxid ($(R/R_0) = 1,2-1,3$ im Vergleich zu **3-5**) und damit verbunden eine geringere Empfindlichkeit auf eine Änderung der CO-Konzentration beobachtet, die ein reduziertes p -Verhalten des Sensors anzeigt (**Abbildung 77**; linke Seite)

Diese verringerte Signalstärke führt auch zu einer erheblich kürzeren Ansprechzeit t_{90} (**Abbildung 77**; rechte Seite) im Vergleich zu den nicht modifizierten Cobalt(II,III)oxid (**15 sec zu 20 sec bei $c(\text{CO}) = 50$ ppm**).

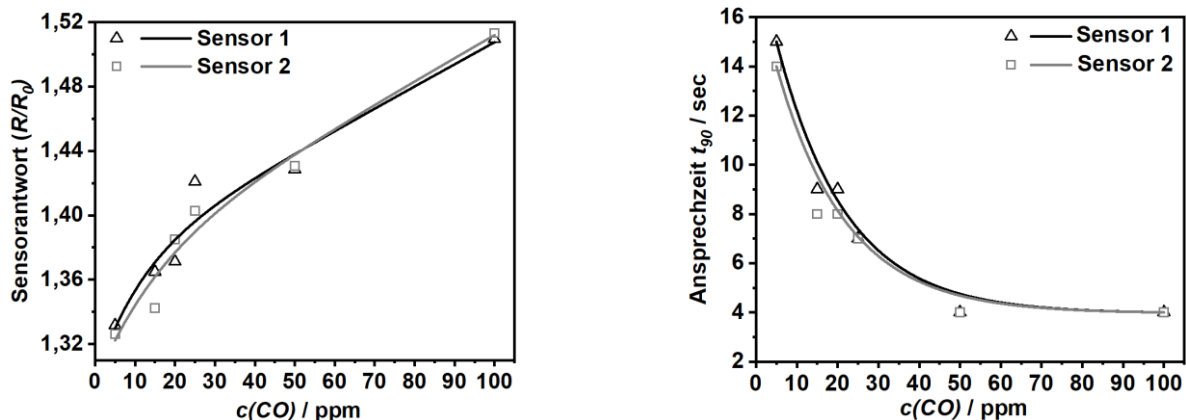


Abbildung 77: Sensorantwort (R/R_0) (linke Seite) und Ansprechzeit t_{90} (rechte Seite) in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $c(\text{CO})$ bei niedriger Feuchtigkeit von Sensor 1 (Dreieck; schwarz) und Sensor 2 (Quadrat; grau) für den Lauf 1.

5. Ergebnisse und Diskussion

Auch beim Vergleich der Sensorantwort ist nach den beiden Läufen kein deutlicher Unterschied zu erkennen. (**Abbildung 78**; linke Seite).

Dies zeigt sich auch bei dem Belegungsgrad α (**Abbildung 78**; rechte Seite), der einen deutlich geringeren Wert als für das reine Cobalt(II,III)oxid aufweist (**0,037 zu 0,2**). Dieser Wert besitzt in diesem Fall jedoch aufgrund der Wirkung des Nickels auf die Leitfähigkeit des Materials nur eine begrenzte Aussagekraft und wird daher nicht weiter diskutiert.

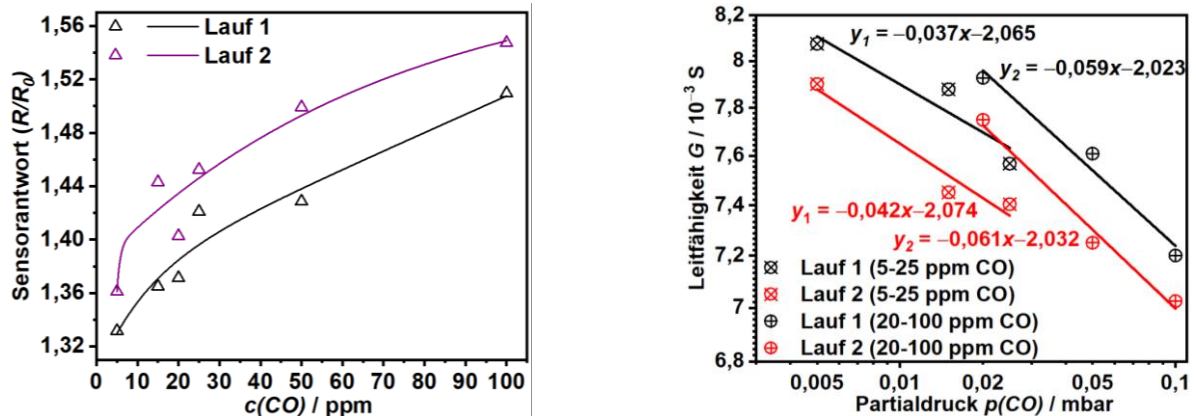


Abbildung 78: Linke Seite: Vergleich der Sensorantwort (R/R_0) von Sensor 1 nach Lauf 1 (schwarz) und Lauf 2 (lila).

Rechte Seite: Bestimmung des Belegungsgrades α für den Sensor 1 nach Lauf 1 (schwarz) und Lauf 2 (rot) für den Fall der niedrigen Feuchtigkeit.

Bei 55% Feuchtigkeit wird eine leichte Verringerung der Sensorantwort (R/R_0) beobachtet (**Sensor 1: 1,34 zu 1,43** bei $c(\text{CO}) = 50 \text{ ppm}$; **Abbildung 79**; rechte Seite). Die Schwankungen zwischen den Sensoren 1 und 2 (**Abbildung 79**, linke Seite) zeigen jedoch, dass hier ein statischer Effekt nicht ausgeschlossen werden kann.

Auch bei diesem Material ist eine Stabilisierung des Signals bei höherer Feuchte zu beobachten. Es ist dabei ein linearer Zusammenhang zwischen Antwortsignal und CO-Konzentration zu erkennen, sodass in diesem Fall das Sensormaterial im untersuchten Konzentrationsbereich ($c(\text{CO}) = 10 \text{ ppm}$ - 100 ppm) keine Sättigung erreicht.

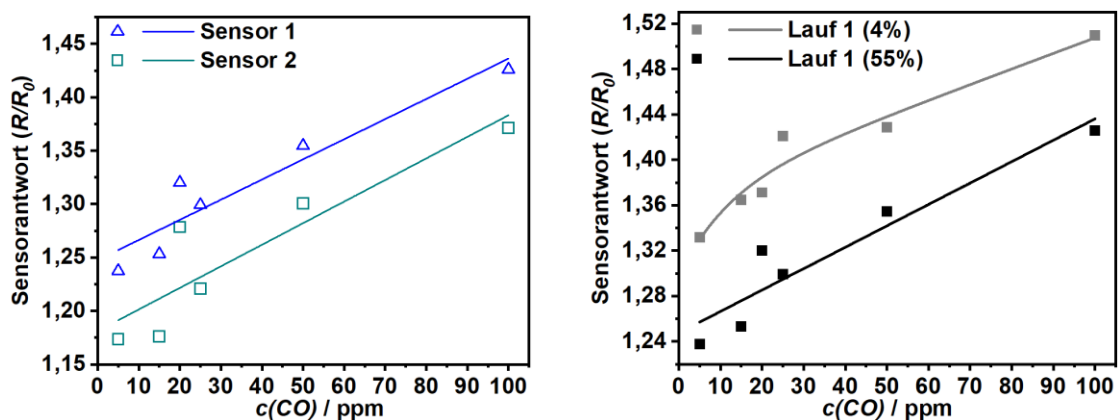


Abbildung 79: Linke Seite: Sensorantwort (R/R_0) in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $c(\text{CO})$ bei mittlerer Feuchte von Sensor 1 (Dreieck; blau) und Sensor 2 (Quadrat; cyan) für den Lauf 1.

Rechte Seite: Sensorantwort (R/R_0) von Sensor 1 nach Lauf 1 bei niedriger Feuchtigkeit (grau) und mittlerer Feuchtigkeit (schwarz).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.5 Synthese von nanoporösem Magnesiumferrit (MgFe_2O_4)

5.5.1 Zersetzung des Präkursor-Gemisches gelöst in Wasser oder Ethanol

In diesem Abschnitt sollen die Erkenntnisse, die bei dem „*Nanocasting*“ des Cobalt(II,III)oxids gewonnen wurden, auf die Synthese von Magnesiumferrit in einem nanoporösen Siliziumdioxid übertragen werden. Als Präkursor diente eine Mischung der Metallsalze Eisen(III)nitrat-Nonhydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) und Magnesium(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) im stöchiometrisch korrekten Verhältnis ($\text{Fe}/\text{Mg} = 2$). Für die thermogravimetrische Analyse wurden die Metallsalze zunächst in Wasser bzw. Ethanol gelöst und die Lösungsmittel anschließend bei 60 °C entfernt. Im Fall der wässrigen Präkursor-Lösung wird eine mehrstufige Zersetzung beobachtet (**Abbildung 80**).

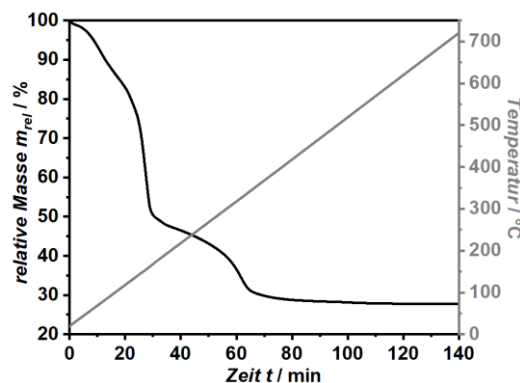


Abbildung 80: Relative Masse m_{rel} (schwarz) sowie die gemessene Temperatur T (grau) in Abhängigkeit der Zeit t eines aus wässriger Lösung erhaltenen Gemisches von Eisen(III)-Nitrat und Magnesium(II)-Nitrat (Verhältnis $\text{Fe}/\text{Mg} = 2$).

Zur besseren Darstellung der einzelnen Stufen wird in **Abbildung 81** (linke Seite) die differentielle-Thermoanalyse (DTA) gemeinsam mit differentielle Thermogravimetrie (DTG) dargestellt. Es lassen sich insgesamt drei Stufen erkennen, die jeweils einen endothermen Verlauf haben. Weiterhin wurde die Syntheseatmosphäre in regelmäßigen Zeitabständen mittels Massenspektroskopie nach den gasförmigen Reaktionsprodukten Wasser (H_2O^+ ; $m/z = 18$) und Stickstoffdioxid (NO_2^+ ; $m/z = 46$) untersucht (**Abbildung 81**; rechte Seite)

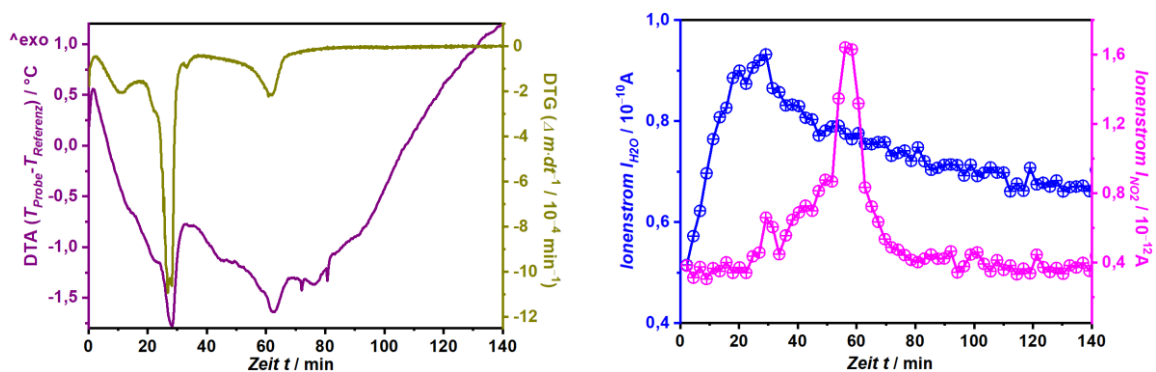
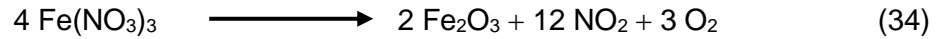


Abbildung 81: Linke Seite: Differentielle-Thermoanalyse (violett) und die differentielle Thermogravimetrie (dunkelgelb) aufgetragen gegen die Messzeit t . Rechte Seite: Aus der Massenspektroskopie der Syntheseatmosphäre erhaltene Ionenströme für die Massezahl/Ladungs-Verhältnisse $m/z = 18$ (H_2O^+) sowie $m/z = 46$ (NO_2^+)

5. Ergebnisse und Diskussion

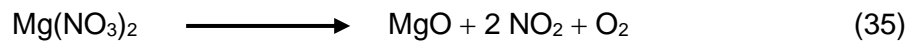
Aus den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse lassen sich folgende Aussagen über den Mechanismus der Zersetzung des Präkursors treffen:

Bei der ersten Stufe (**2. Min – 17. Min**; Gewichtsabnahme 14.55%) handelt es sich um die Abgabe von (Kristall-)Wasser. Die zweite Stufe (**19. min - 36. Min**; Gewichtsabnahme 38.45%) beschreibt die Zersetzung des Eisen(III)nitrats:^[186]



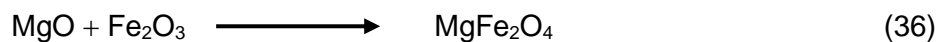
Dabei ist zu erwähnen, dass diese Zersetzung einen komplexen Mechanismus aufweist, da sie über Hydroxid-Zwischenstufen ($\text{Fe(NO}_3)_x(\text{OH})_y$) verläuft, die sich bereits beim Lösen von Eisen(III)nitrats in Wasser ($\text{pH} = 7$) bilden.^[186,187]

In der dritten Stufe (53 min – 76 min; Gewichtsabnahme 18.66%) erfolgt die Zersetzung des Magnesium(II)nitrats:^[188]



Die vollständige Zersetzung der Metallsalze ist nach **76 Minuten (380 °C)** abgeschlossen, wie aus dem mittels Massenspektroskopie ermittelten NO_2 -Gehalt der Syntheseatmosphäre hervorgeht. Dieses Ergebnis liegt in den in der Literatur angegebenen Temperaturbereich der Zersetzung der reinen Metallsalze ($\text{Fe(NO}_3)_3$: $>200 \text{ °C}$ ^[186]; $\text{Mg(NO}_3)_2$: 330 °C ^[188]).

Daher wird als Endprodukt ein Gemisch aus Magnesium(II)oxid (MgO) und Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) erwartet. Hypothetisch kann aus diesen Edukten in einer Festphasenreaktion bei höherer Temperatur Magnesiumferrit gebildet werden.



Diese Reaktion läuft allerdings ohne Massenverlust oder gasförmiger Nebenprodukte ab und ist daher in der Thermogravimetrie nicht zu beobachten

Beim Wechsel des Lösungsmittels zu Ethanol sind die einzelnen Zersetzungsstufen in der thermogravimetrischen Analyse (**Abbildung 82**; linke Seite) deutlich geringer ausgeprägt wie ein Vergleich zu des im Wasser gelösten Präkursors zeigt (**Abbildung 82**; rechte Seite).

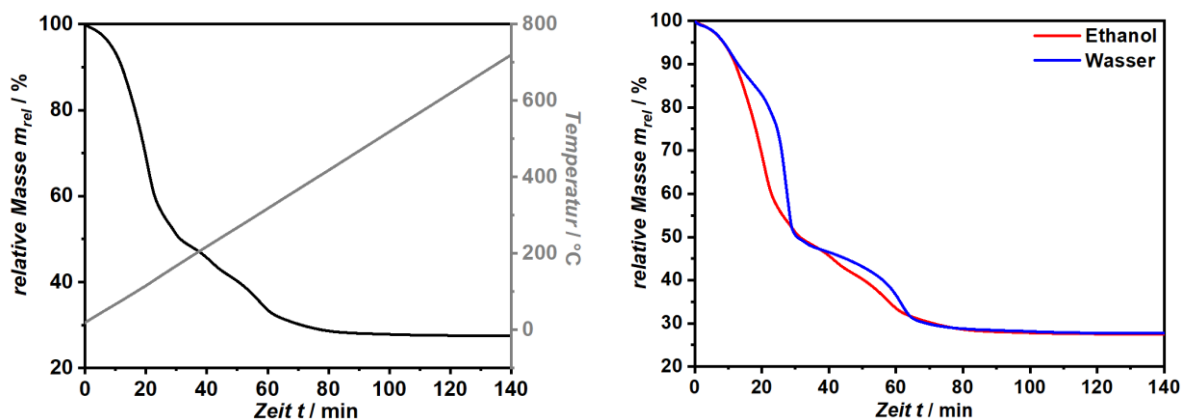


Abbildung 82: Linke Seite: Relative Masse m_{rel} (schwarz) sowie die gemessene Temperatur T (grau) in Abhängigkeit der Zeit t eines aus ethanolischer Lösung erhaltenen Gemisches von Eisen(III)nitrats und Magnesium(II)nitrats (Verhältnis $\text{Fe/Mg} = 2$).

Rechte Seite: Vergleich der Kurven der thermogravimetrischen Analyse der Metallsalze gelöst in Wasser (blau) und Ethanol (rot).

5. Ergebnisse und Diskussion

Die differentielle Thermogravimetrie (**Abbildung 83**; linke Seite) zeigt jedoch auch in diesem Fall die zuvor beschriebenen drei Stufen an.

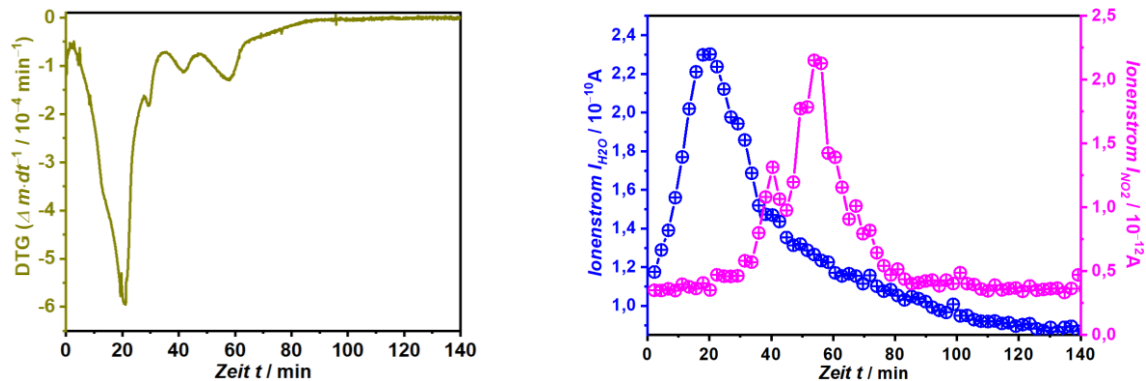


Abbildung 83: Links: Differentielle Thermogravimetrie (dunkelgelb) aufgetragen gegen die Messzeit t . Rechts: Aus der Massenspektroskopie der Syntheseatmosphäre erhaltene Ionenströme für die Massezahl/Ladungs-Verhältnisse $m/z = 18$ (H_2O^+ , blau) sowie $m/z=46$ (NO_2^+ , pink).

In der ersten Stufe (**1. min-35. min**) findet die Abgabe von Wasser statt, was aus der massenspektroskopischen Untersuchung der Syntheseatmosphäre deutlich wird (**Abbildung 83**; rechte Seite).

In der zweiten Stufe (**36. min-47. min**) findet die Zersetzung des Eisen(III)nitrats statt. Dies stellt eine deutliche Änderung im Vergleich zu den im Wasser gelösten Metallsalzen dar. Ein Grund hierfür könnte in der geringeren Menge an *in situ* gebildeten Eisen(III)hydroxiden zu finden sein.

Die dritte Stufe (**48. min-64. min**) stellt die Zersetzung des Magnesium(II)nitrats dar und sie stimmt wieder mit der beim Wasser beobachteten Stufe überein.

Die Umsetzung ist nach **81. Minuten** (entspricht **405 °C**) vollständig abgeschlossen und damit später im Vergleich zum in Wasser gelösten Präkursor.

Entsprechend ergibt sich auch bei der Umsetzung des Metallsalz-Gemisches aus den beiden eingesetzten Lösungsmitteln bei 500 °C ein unterschiedliches Bild, wie aus den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktometrie deutlich wird (**Abbildung 84**).

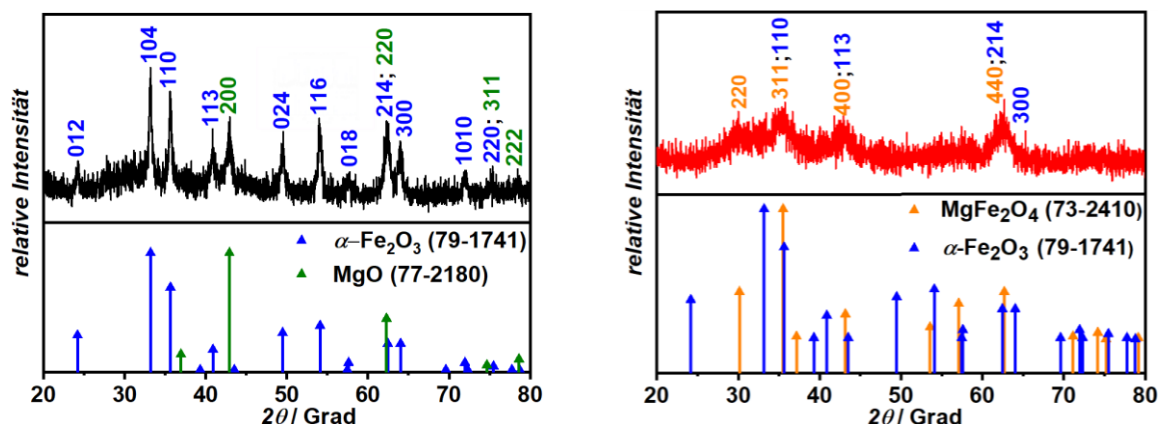


Abbildung 84: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des Präkursor-Gemisches erhalten aus wässriger (linke Seite; schwarze Linie) und ethanolischer Lösung (rechte Seite; rote Linie) nach einer thermischen Behandlung von 500 °C. Die Pfeile repräsentieren die theoretischen Reflexlagen von Eisen(III)oxid (blau; JCPDS: 79-1741); Magnesiumoxid (grün; JCPDS: 77-2180) und Magnesiumferrit (orange; JCPDS: 73-2410).

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Fall der wässrigen Präkursor-Lösung können die Reflexe **012** ($24,2^\circ$); **104** ($33,1^\circ$); **110** ($35,6^\circ$); **113** ($40,8^\circ$); **024** ($49,5^\circ$); **116** ($54,0^\circ$); **018** ($57,9^\circ$); **214** ($62,3^\circ$); **300** ($64,0^\circ$); **1010** ($72,0^\circ$) und **220** ($75,3^\circ$) Eisen(III)oxid (Hämatit; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Korund*-Struktur) zugeordnet werden.^[189]

Weiterhin zeigen die Reflexe **200** ($42,9^\circ$); **220** ($62,0^\circ$); **311** ($75,0^\circ$) sowie **222** ($78,5^\circ$) Magnesiumoxid (MgO) mit dessen *Steinsalz*-Struktur an.^[190]

Im Fall der ethanolischen Lösung, hingegen, wird ein weitgehend amorphes Material erhalten was an den unscharfen Reflexen im Bereich $30,0^\circ$; $35,3^\circ$; $42,9^\circ$ und $62,5^\circ$ erkennbar ist.

Dabei deutet der Reflex bei 30° auf den **220**-Reflex des Magnesiumferrits hin, der im Fall der wässrigen Lösung nicht beobachtet wurde.

Wird dieses amorphe Material bei Temperaturen im Bereich 800°C umgesetzt, bildet sich Magnesiumferrit, dessen charakteristische Signatur der *Spinell*-Phase klar im Röntgenpulverdiffraktogramm im Bereich von $2\theta = 20^\circ$ – 80° (**Abbildung 85**) an den Reflexen **220** ($30,1^\circ$); **311** ($35,5^\circ$); **400** ($43,1^\circ$), **422** ($53,5^\circ$); **511** ($57,0^\circ$), **440** ($62,6^\circ$) und **533** ($74,1^\circ$) erkennbar ist.

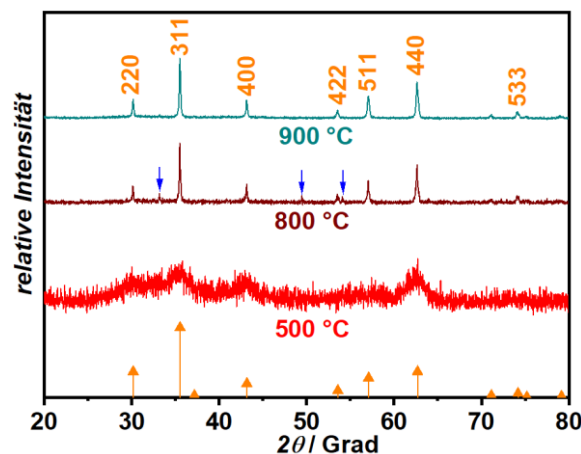


Abbildung 85: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ – 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des getrockneten Präkursor-Gemisches aus ethanolischer Lösung bei der Umsetzungstemperatur 500°C (rot) sowie nach einer Nachbehandlung des so hergestellten Materials bei 800°C (braun) und 900°C (cyan). Die die blauen Pfeile zeigen das Auftreten von Eisenoxid an und die orangenen Pfeile repräsentieren die theoretischen Reflexlagen des Magnesiumferrits (JCPDS: 73-2410)

Die Reflexe **104** ($33,1^\circ$) **024** ($49,5^\circ$) sowie **116** ($54,0^\circ$) (blaue Pfeile in **Abbildung 85**) weisen bei 800°C jedoch auf Reste an nicht umgesetztem Eisen(III)oxid hin, sodass erst bei einer Umsetzungstemperatur von 900°C das Magnesiumferrit in zufriedenstellender Reinheit und Kristallinität vorliegt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.5.2 Charakterisierung des Magnesiumferrits aus einem SBA-15

In diesem Abschnitt wird die Synthese von Magnesiumferrit in einem geordnet-nanoporösem Siliziumdioxid untersucht. Dazu wird zunächst die „Wet-Impregnation“-Methode in einem SBA-15-140 angewendet. Die thermogravimetrische Analyse (**Abbildung 86**) liefert im Fall des Metallsalz@SBA-15-Komposites kein eindeutiges Ergebnis, was auf die geringe Beladung der Strukturmatrix zurückzuführen ist. Eine Beschleunigung der Zersetzung wie im Fall des Cobalt(II)nitrats (Anhang A2) ist in diesem Fall jedoch nicht beobachten.

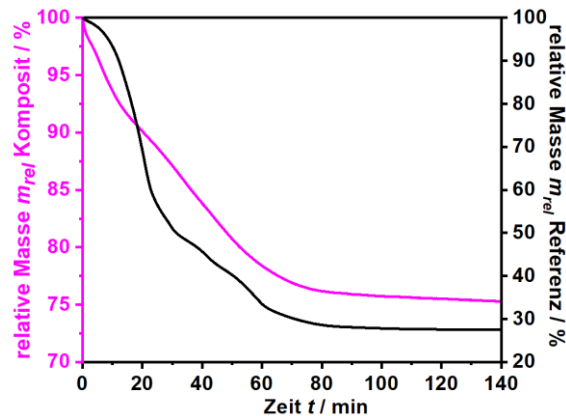


Abbildung 86: Thermogravimetrische Analyse des Metallsalz-Gemisches (schwarz) und Metallsalz@SBA-15-Komposit (magenta)

Bei der thermischen Umsetzung des Komposites bei 500 °C und der Nachbehandlung bei 800 °C sind die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie (**Abbildung 87**) des Materials nach Entfernen der Strukturmatrix mit dem des *bulk*-Materials vergleichbar.

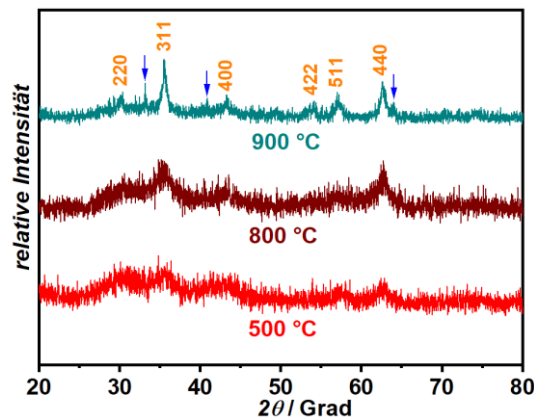


Abbildung 87: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix. Die initiale thermischen Behandlung des MgFe_2O_4 @SBA-15-Komposites war 500 °C (braun) und es wurde bei den Temperaturen 800 °C (rot) bzw. 900 °C (cyan) erneut thermisch behandelt.

Jedoch ist auch in dem bei 900 °C umgesetzten Material sind deutliche Spuren von Eisen(III)oxid vorhanden (blaue Pfeile in **Abbildung 87**), die bei 800 °C eventuell aufgrund der geringer Kristallinität noch nicht zu erkennen sind. Ein Grund für diesen Unterschied zum *bulk*-Material könnte die ungleichmäßige Verteilung der Metallsalze auf der Oberfläche des SBA.15 sein.

5. Ergebnisse und Diskussion

Nun sollen die Ergebnisse der „Two-Solvent“-Methode vorgestellt werden. Sie enthält die für die Synthese erforderliche Temperatur von 900 °C. Darüber hinaus soll durch die Verwendung eines unpolaren Dispersionsmittel (hier: n-Hexan) die Verteilung der Metallsalze in den Poren der Strukturmatrix verbessert werden. Durch Kombination von Schmelzimprägnierung und „Two-Solvent“-Methode wird die Beladung der Strukturmatrix mit dem Metalloxid pro Imprägnierungsschritt erhöht und damit eine verbesserte Abformung der Strukturmatrix erwartet. Da beim Magnesiumferrit die Phasenreinheit eine wesentliche Rolle spielt, werden nun, anders als zuvor beim Cobalt(II,III)oxid, zunächst die Ergebnisse für das Material nach dem Entfernen der Strukturmatrix dargestellt.

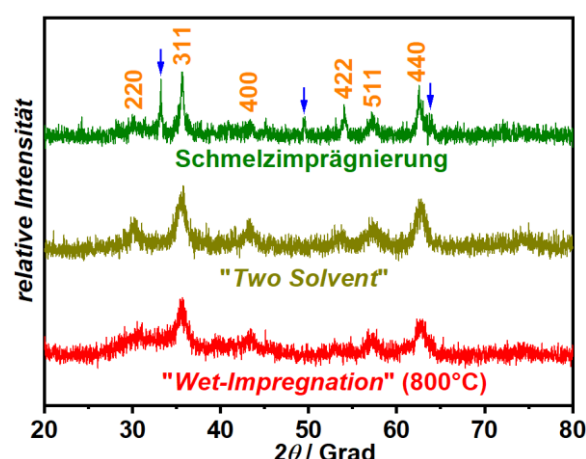


Abbildung 88: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des Magnesiumferrits jeweils nach Entfernen der Strukturmatrix hergestellt mit dem „Two-Solvent“- (dunkelgelb) und dem Schmelzimprägnierungs-Verfahren (oliv) im Vergleich zu dem mit der „Wet-Imprægation“-Methode bei 800°C hergestellten Material (rot).

In allen drei Proben zeigen die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie (**Abbildung 88**) durch die Reflexe **220**; **311**; **400**; **422**; **411** sowie **440** die *Spinel*-Struktur des Magnesiumferrits an.

Im Fall der Schmelzimprägnierung, hingegen, zeigt sich wiederum eine Verunreinigung mit Eisen(III)oxid (blaue Pfeile in **Abbildung 88**), die erneut auf eine ungleichmäßige Verteilung des Präkursors in den Poren des SBA-15 hindeutet.

Aufgrund der geringen Kristallinität des Materials ($D_{311} < 10 \text{ nm}$) wurde zur zusätzlichen Überprüfung der Phasenreinheit die Raman-Spektroskopie beim mit der „Two-Solvent“-Methode hergestellten Magnesiumferrit durchgeführt.

Die gruppentheoretische Betrachtung der *Spinel*-Struktur ergibt fünf Raman-aktive Banden (A_{1g} ; E_g ; $3 T_{2g}$)^[191], die sich deutlich von der Korund-Struktur ($2 A_{1g}$; $5 E_g$)^[192] des als Nebenprodukt zu erwartenden Eisen(III)oxids (Hämatit; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) unterscheiden. Dabei ist anzumerken, dass bedingt durch die hohe Temperatur der Umsetzung ($>500^\circ\text{C}$) die andere eventuell auftretende Phase des Eisen(III)oxids, das ebenfalls in der *Spinel*-Struktur kristallisierende Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), in die Korund-Phase überführt wird.^[193,194]

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Intensität des gemessenen Raman-Spektrums (**Abbildung 89**) ist aufgrund der geringen Partikelgröße und Kristallinität nicht hoch. Daher sind die Peaks breit und teilweise nur ansatzweise erkennbar.

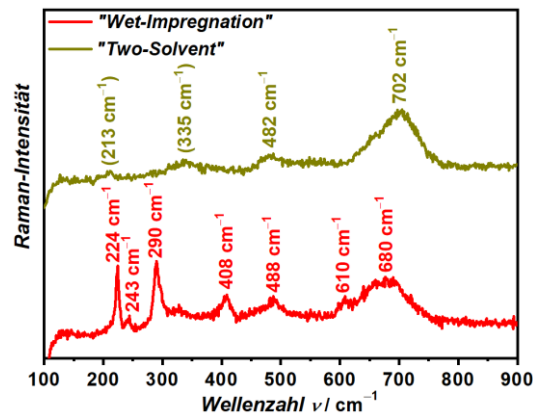


Abbildung 89: Raman-Spektrum (zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) der Magnesiumferrite hergestellt in einem SBA-15 mit der "Two-Solvent"-Methode (900°C) und der "Wet-Impregnation"-Methode (800°C). Die Zahlen stellen die jeweiligen Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Peak-Maxima dar.

Im Fall der "Wet-Impregnation"-Methode ist jedoch die *Korund*-Phase des Eisen(III)oxids an den Peaks bei 224 cm^{-1} (A_{1g}); 243 cm^{-1} (E_g); 290 cm^{-1} (E_g); 408 cm^{-1} (E_g); 488 cm^{-1} (E_g); 610 cm^{-1} (E_g) und 680 cm^{-1} (A_{1g}) eindeutig zu erkennen.^[192,195] Bei dem Material aus der "Two-Solvent"-Methode sind zwar nur zwei Peaks bei 702 cm^{-1} (MgFe_2O_4 ; A_{1g}) und 482 cm^{-1} (MgFe_2O_4 ; T_{2g}) erkennbar,^[196] jedoch fehlen die charakteristischen Peaks des Eisen(III)oxids. Damit handelt es sich in diesem Fall um -im Rahmen der verwendeten Messmethoden-phasenreines Magnesiumferrit.

5. Ergebnisse und Diskussion

Ein Problem bei der Synthese stellt allerdings die Stabilität des Silica dar, da es bei 900 °C langsam zum Verlust der geordnet-nanoporösen Struktur kommt.

Dies zeigt sich bei der „Two-Solvent“-Methode an der Verringerung der Gitterkonstante **a** von **11 nm** auf **9 nm** (**Tabelle 28**) im $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposit, die mittels Röntgenpulverdiffraktometrie im Bereich $2\theta = 0,55^\circ - 3^\circ$ (**Abbildung 90**) beobachtet wurde.

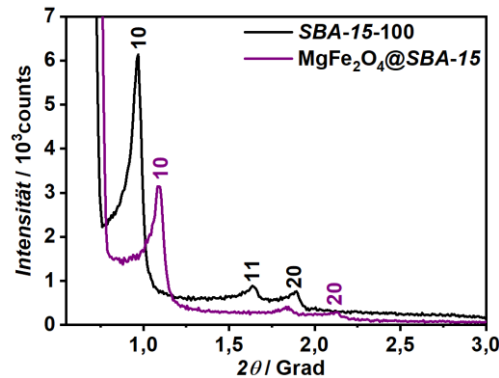


Abbildung 90: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 0,55^\circ - 3^\circ$) von SBA-15-100 (schwarz) und dem $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposit nach einer thermischen Behandlung bei 900°C (rot).

Tabelle 28: Aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm erhaltener Einfallswinkel $2\theta_{10}$ und daraus bestimmte Gitterkonstante *a* des SBA-15-100 sowie des $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposites.

Material	$2\theta_{10}$ / Grad	Gitterkonstante <i>a</i> / nm
SBA-15-100	0,96	11
$\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$	1,09	9

Dieser Befund wird durch die Ergebnisse der N_2 -Physisorption (**Abbildung 91** und **Tabelle 29**) gestützt, wo deutlich eine Verschiebung hin zu einer kleineren Porengröße erkennbar ist.

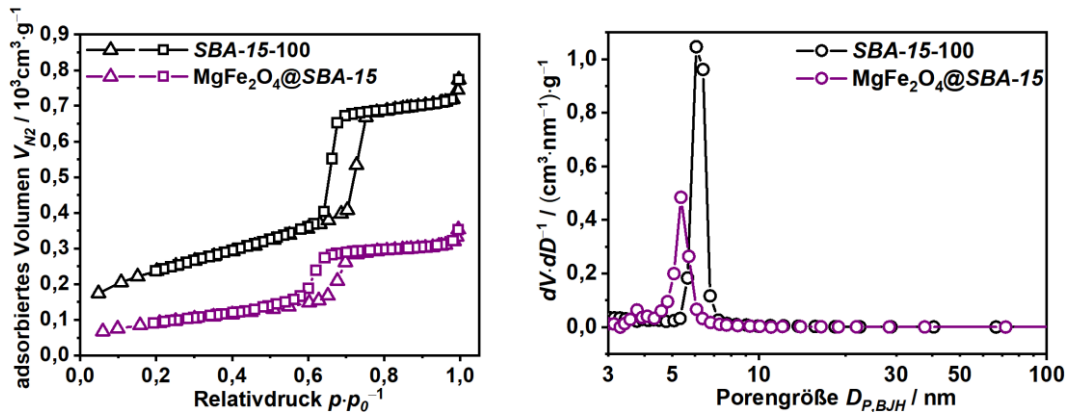


Abbildung 91: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) und daraus bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) des SBA-15-100 (schwarz) im Vergleich zu dem $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposit nach Umsetzung bei 900°C (violett).

Tabelle 29: N_2 -Physisorptionsanalyse des SBA-15 sowie des $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposites.

Material	Beladung / w%	Oberfläche A_{BET} / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen V_P / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{\text{P,BJH}}$ / nm
SBA-15-100	/	814	1,15	6,06
$\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$	13,7	322	0,52	5,36

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der N_2 -Physisorption des Magnesiumferrits nach Entfernen des *SBA-15* (**Abbildung 92** und **Tabelle 30**) zeigen ein nanoporöses Material mit einer Oberfläche von $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ an.

Die Veränderung der Porengröße der Strukturmatrix hat dabei nur einen geringen Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften des Materials. Es wird zwar eine höhere Oberfläche ($170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) und Porengröße erhalten, jedoch zeigen die in beiden Fällen auftretende Isothermen des **Typ III** und eine breite Verteilung der Porengrößen $D_{P,BJH}$ Peak zwischen **7 nm** bzw. **8,5 nm** eine Agglomeration gleichmäßig geformter Nanopartikel an.

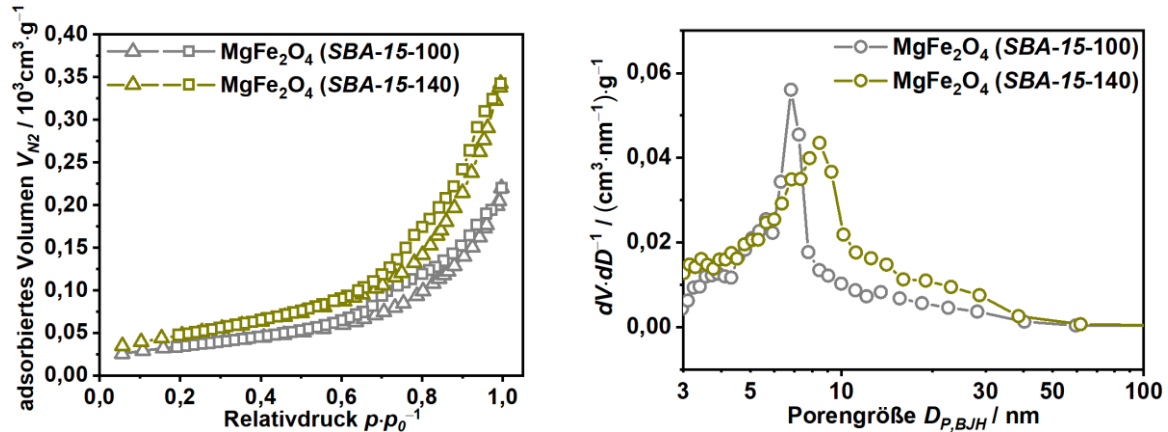


Abbildung 92: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) und daraus bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) des mit der „Two-Solvent“ Methode in einem *SBA-15-100* (grau) sowie in einem *SBA-15-140* (dunkelgelb) hergestellten Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix.

Tabelle 30: N_2 -Physisorptionsanalyse des Magnesiumferrits hergestellt mit der „Two-Solvent“-Methode nach Entfernen des *SBA-15*.

Material	Oberfläche $A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
MgFe_2O_4 (<i>SBA-15-100</i>)	122	0,32	6,81
MgFe_2O_4 (<i>SBA-15-140</i>)	170	0,37	8,49

5. Ergebnisse und Diskussion

In den Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (**Abbildung 93**) erkennt man, dass das Material aus dem SBA-15-140 eine ungeordnete Struktur ähnlich zu dem des mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxids aufweist (vgl. **Abbildung 51**).

In der Aufnahme der Transmissionselektronenmikroskopie (**Abbildung 93**, rechte Seite) ist ebenfalls zu erkennen, dass das Material hauptsächlich aus gleichmäßig geformten Nanopartikeln im Größenbereich **8 nm** besteht.

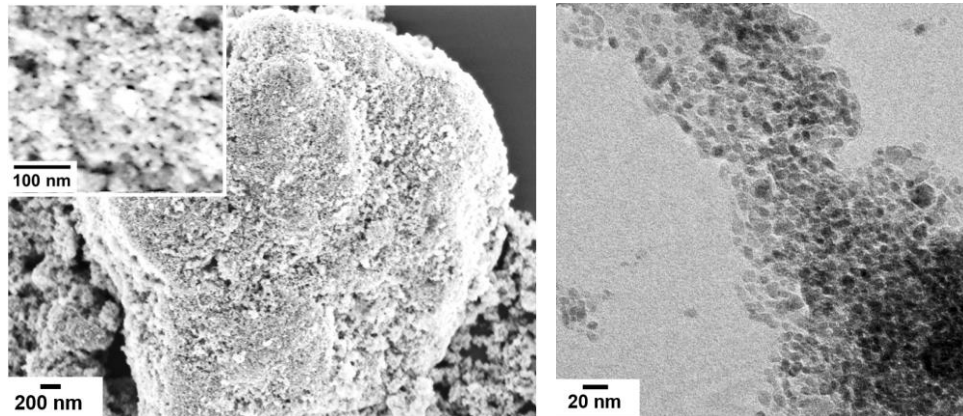


Abbildung 93: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (linke Seite; Vergrößerungsstufe: 50kX sowie 150kX (im Bild oben links)) sowie der Transmissionselektronenmikroskopie (Vergrößerungsstufe: 150kX; rechte Seite) des Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix hergestellt mit der "Two-Solvent"-Methode in einer SBA-15-140.

Die Ergebnisse der im Rasterelektronenmikroskop durchgeführten Energiedispersiven-Röntgenspektroskopie (**Tabelle 31**) zeigen einen Überschuss an Eisen (Verhältnis Fe/Mg \approx 3/1) sowie einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Silizium (**4 at%**) im Material an, der eine nicht vollständige Entfernung der Strukturmatrix anzeigt.

Tabelle 31: Elementare Zusammensetzung des Magnesiumferrits hergestellt mit der "Two Solvent"-Methode in einem SBA-15-140 nach Entfernen der Strukturmatrix.

Kohlenstoff (K-Linie) / at%	Sauerstoff (K-Linie) / at%	Magnesium (K-Linie) /at%	Eisen (L-Linie) /at%	Silizium (K-Linie) / at%
0,94	55,25	10,05	29,65	4,11

5. Ergebnisse und Diskussion

5.5.3 Eigenschaften des Magnesiumferrits aus der Fällungsmethode

Da die Strukturabformung eines nanoporösen Siliziumdioxids im Fall des Magnesiumferrits mit den verwendeten „*Nanocasting*“-Methoden allein nicht erfolgreich war, muss ein Verfahren gefunden werden, das es ermöglicht Magnesiumferrit bei verhältnismäßig geringer Temperatur ($T < 900\text{ °C}$) phasenrein herzustellen und anschließend mit einer „*Hard-Templat*“-Methode kombiniert wird.

Dazu bietet sich eine einfache Fällungsmethode an. Dabei werden aus einer wässrigen Lösung der Metallsalze durch Erhöhung des pH-Wertes die entsprechenden Hydroxide gefällt, die dann als Präkursor für das Magnesiumferrit dienen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm (**Abbildung 94**) zeigt, dass mit dieser Methode das in der *Spinell*-Phase kristallisierende Magnesiumferrit in zufriedenstellender Reinheit und Kristallinität bereits bei **500 °C** erhalten wird.

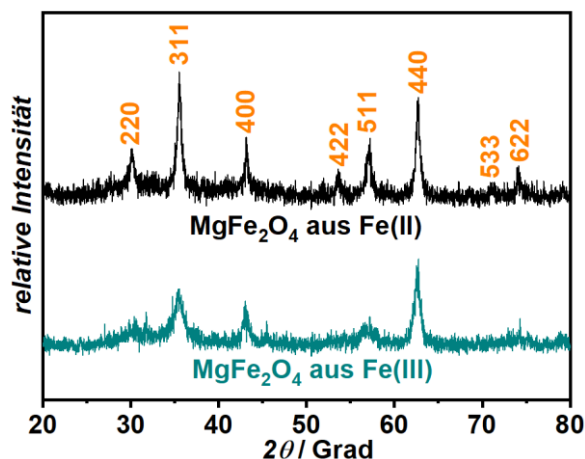


Abbildung 94: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) der Magnesiumferrite hergestellt aus in wässriger Lösung gefällten Hydroxiden, die aus der Kombination der Metallsalze Magnesiumnitrat und Eisen(II)chlorid (rot) und andererseits Magnesium(II)nitrat und Eisen(III)nitrat (schwarz) erhalten wurden.

Tabelle 32: Nach Scherrer berechnete Kristallitgrößen D der mit der Fällungsmethode hergestellten Magnesiumferrite.

Material	Kristallitgröße D / nm		
	311	400	511
MgFe ₂ O ₄ aus Fe(II)	18	28	17
MgFe ₂ O ₄ aus Fe(III)	5	10	6

Interessanterweise spielt dabei die Oxidationsstufe des in der Lösung befindlichen Eisens eine große Rolle bei der Kristallinität des Materials (**Tabelle 32**). Ein Grund dafür könnte in den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Fe(II) und Fe(III) in der Festphasenreaktion des Eisen(III)oxid-Magnesium(II)oxid-Gemisches zum Magnesiumferrit liegen.^[197] Schwerwiegender dürfte jedoch die verlangsamte Fällung durch den vorangehenden Prozess der *in-situ* Oxidation des Fe(II) sein, der zu einer gleichmäßigeren und damit für die Reaktion günstigeren Verteilung der beiden verschiedenen Metall-Hydroxide führt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die genannten Unterschiede sind ebenfalls in der Raman-Spektroskopie zu erkennen (**Abbildung 95**), wo die höhere Kristallinität zu klar aufgelösten Peaks bei dem mit Eisen(II)-Salz hergestellten Magnesiumferrit führt.

In beiden Fällen sind jedoch deutlich die für die *Spinell*-Struktur des Magnesiumferrits charakteristischen Banden erkennbar und Banden anderer Metalloxid-Phasen (z.B: der Korund-Struktur des Hämatits) fehlen. Somit handelt es sich in beiden Fällen um phasenreines Magnesiumferrit.

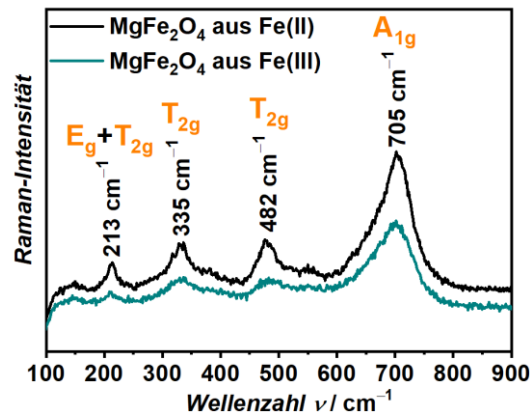


Abbildung 95: Raman-Spektrum der Magnesiumferrite hergestellt aus in wässriger Lösung gefällten Hydroxiden, die aus der Kombination der Metallsalze Magnesium(II)nitrat und Eisen(II)chlorid (rot) und andererseits Magnesium(II)nitrat und Eisen(III)nitrat (schwarz) erhalten wurden.

Die Ergebnisse der N₂-Physisorption (**Abbildung 96** und **Tabelle 33**) die Bildung einheitlicher Nanopartikel im Fall des Fe(II)-Präkursors deren Größe im Bereich der Kristallitgröße liegt durch eine Isotherme des Typ **IV** und einer einheitlichen Porengrößenverteilung mit einem Peak bei $D_{P,BJH} = 16$ nm.

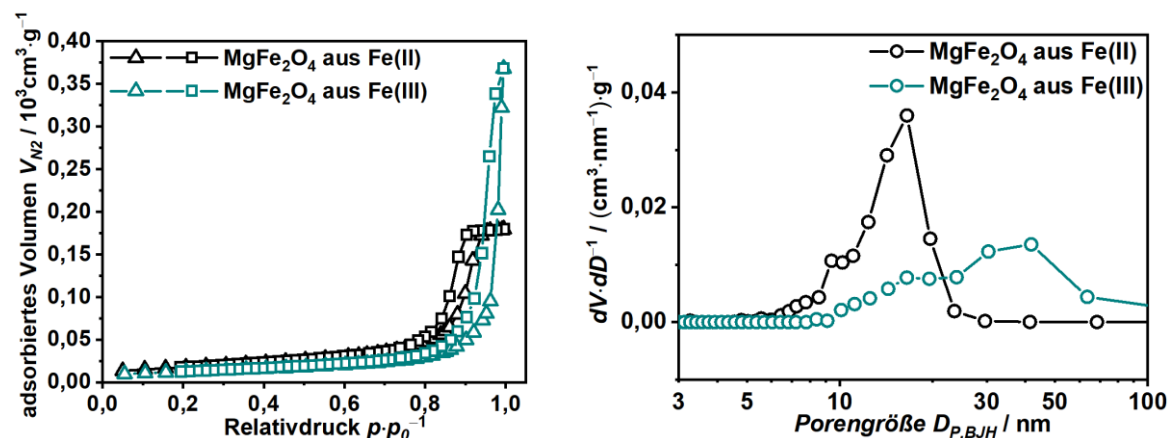


Abbildung 96: N₂-Physisorptionsisothermen (linke Seite) und dazugehörige Porengrößenverteilung (rechte Seite) der Magnesiumferrite hergestellt aus in wässriger Lösung gefällten Hydroxiden, die aus der Kombination der Metallsalze Magnesium(II)nitrat und Eisen(II)chlorid (rot) und andererseits Magnesium(II)nitrat und Eisen(III)nitrat (schwarz) erhalten wurden.

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 33: N₂-Physisorptionsanalyse der mit der Fällungsmethode hergestellten Magnesiumferrite.

Material	Oberfläche $A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
MgFe ₂ O ₄ aus Fe(II)	62	0,28	16,54
MgFe ₂ O ₄ aus Fe(III)	43	0,50	41,15

Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (**Abbildung 97**) zeigen eine Mischung eines makroporösen ($D_P > 50 \text{ nm}$)^[22] und nanoporösen Materials an, das sich aus agglomerierten bzw. miteinander versinterten Nanopartikel zusammensetzt.

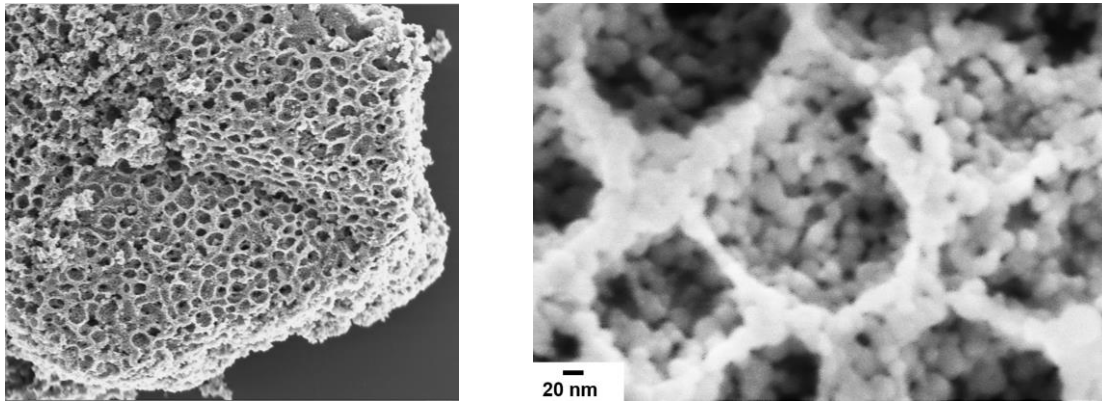


Abbildung 97: Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (links: 20kX; rechts: 100kX) des mit der Fällungsmethode hergestellten Magnesiumferrits.

Die Ergebnisse der Charakterisierung des Materials zeigen, dass die Fällungsmethode sich gut zur Synthese von porösem Magnesiumferrit eignet. Allerdings ist sie aufgrund des hohen pH-Wertes, der für die Fällung der Hydroxide benötigt wird, nicht für die Synthese von Magnesiumferrit in einem nanoporösen Siliziumdioxid angewendet worden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.5.4 Eigenschaften des Magnesiumferrits aus dem "Sol-Gel"-Verfahren

Die Auswirkung der Zugabe von Citronensäure in die wässrige Präkursor-Lösung zeigt in der thermogravimetrischen Analyse (**Abbildung 98**; linke Seite) einen signifikanten Unterschied in dem Mechanismus der Zersetzung auf.

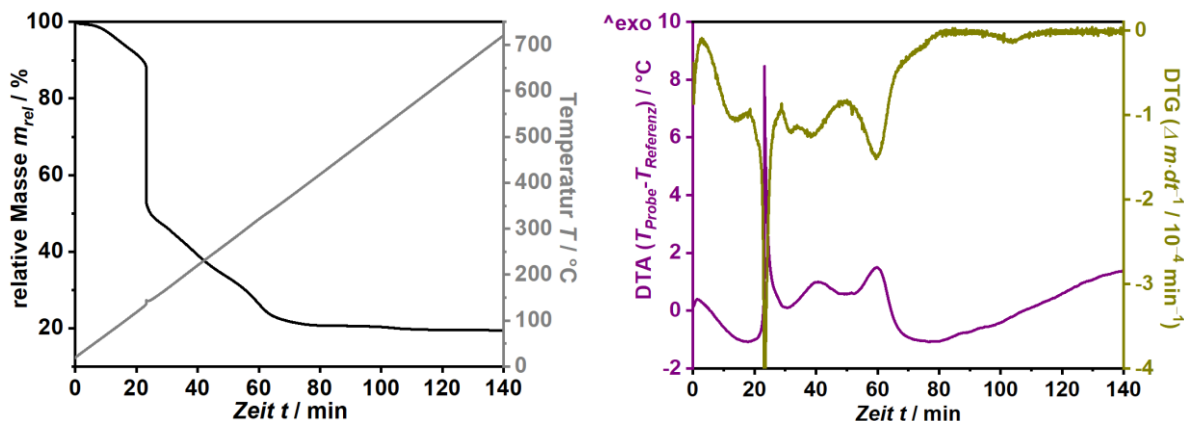


Abbildung 98: Linke Seite: Thermogravimetrische Analyse des Eisen(III)-Nitrat/Magnesium(II)-Nitrat-Präkursors nach Zugabe einer äquimolaren Menge an Citronensäure. Rechte Seite: Aus der thermogravimetrischen Messungen erhaltene Kurven der differentiellen Thermogravimetrie- (dunkelgelb) bzw. differentiellen Thermoanalyse (violett)-

Aus der differentiellen Thermogravimetrie (grüne Linie in **Abbildung 98**; rechte Seite) ergibt sich ein Reaktionsverlauf in vier Stufen.

Die erste Stufe (Abnahme 6.62%) stellt die Abgabe von (Kristall-)Wasser dar.

In der zweiten Stufe (Abnahme 44.75%) erfolgt die Zersetzung der nicht chelatisierten Citronensäure, die vermutlich durch das als Oxidationsmittel dienende Nitrat katalysiert wird.

In der dritten und vierten Stufe (Abnahme insgesamt 27.61%) erfolgt die Zersetzung der gebildeten Chelatkomplexe, was sich an einer erhöhten CO_2 -Konzentration in der Syntheseatmosphäre zeigt (**Abbildung 99**, linke Seite).

Die vollständige Umsetzung des Präkursors ist bei **85 Minuten (425 °C)** abgeschlossen.

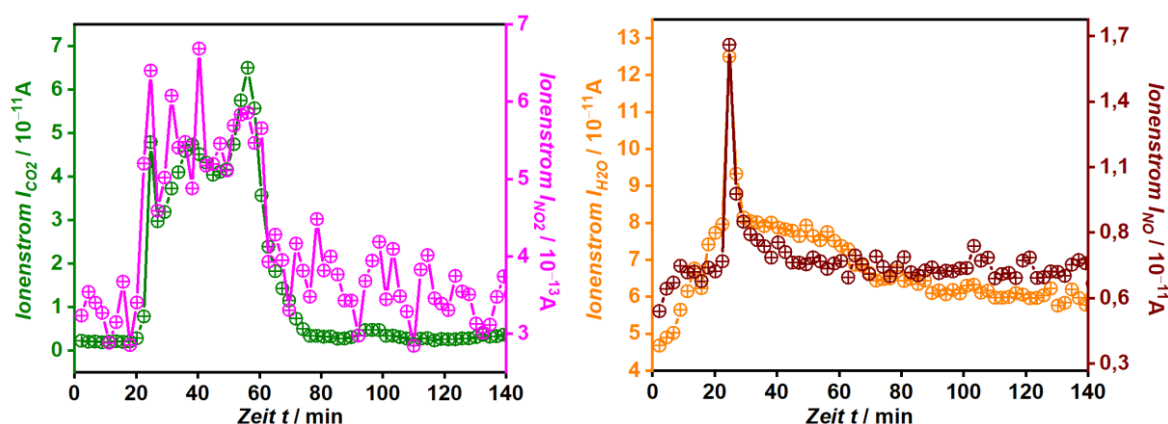


Abbildung 99: Linke Seite: Aus der Analyse der Syntheseatmosphäre erhaltene Ionenstrom für die Massezahl/Ladungsverhältnisse $m/z = 44$ (CO_2^+ ; oliv) sowie $m/z = 46$ (NO_2^+ ; magenta) Rechte Seite: Aus der Analyse der Syntheseatmosphäre erhaltene Ionenstrom für die Massezahl/Ladungsverhältnisse $m/z = 18$ (H_2O^+ ; orange) sowie $m/z = 30$ (NO^+ ; braun).

5. Ergebnisse und Diskussion

Den deutlichen Unterschied in wässriger Lösung bei Zugabe der Citronensäure stellt die thermische Zersetzung der *in-situ* gebildeten Chelat-Komplexe in einer exothermen Reaktion dar, die in der differentiellen Thermoanalyse (violette Linie in **Abbildung 98**, rechte Seite) beobachtet wird.

Die so erhaltene zusätzliche Energie wirkt sich neben der gleichmäßigen Verteilung der Metallionen innerhalb des *in situ* gebildeten Polymernetzwerkes positiv auf die Bildung des Magnesiumferrits aus, wie ein Vergleich des Materials mit und ohne Zugabe von Citronensäure in die wässrige Metallsalz-Lösung bei einer Umsetzungstemperatur bei 500 °C zeigt

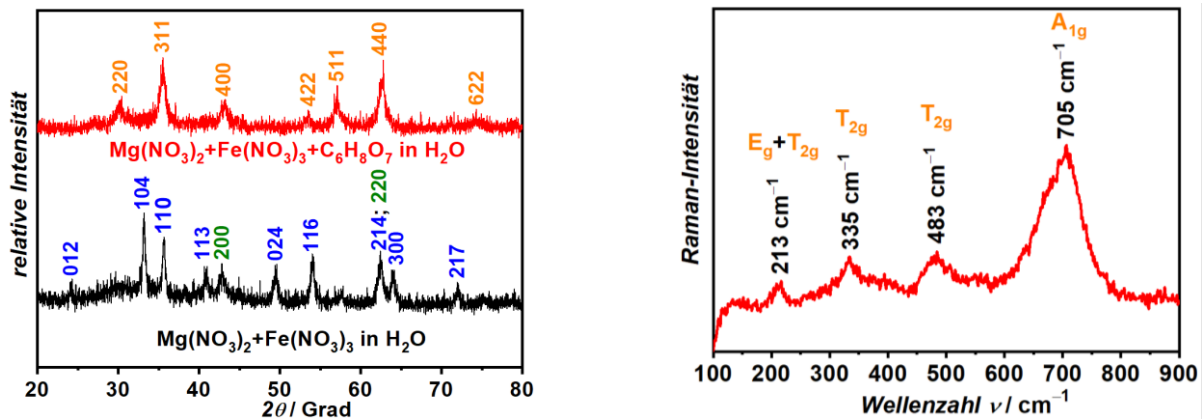


Abbildung 100: Linke Seite: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des aus wässriger Metallsalz-Lösung erhaltenen Präkursor-Gemisches ohne (schwarz) und mit Zugabe von Citronensäure (rot) nach einer thermalen Behandlung bei 500°C. Rechte Seite: Raman-Spektrum des aus dem "Sol-Gel"-Verfahren erhaltenen Magnesiumferrites

Obwohl die Umsetzungstemperatur nah am Punkt der vollständigen Zersetzung des Präkursors liegt, zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm (**Abbildung 100**; linke Seite) die Bildung von Magnesiumferrit mit den Reflexen **220**; **311**; **400**; **422**; **411** sowie **440** an. Die durchschnittliche Kristallitgröße D_{311} beträgt dabei **8 nm**.

Die hohe Phasenreinheit des Materials wird erneut mittels Raman-Spektroskopie (**Abbildung 100**; rechte Seite) nachgewiesen, wo deutlich die für die *Spinell*-Phase erwarteten fünf Schwingungsmoden **A_{1g}**; **E_g** und **3 T_{2g}** erkennbar sind.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der N₂-Physisorption (**Abbildung 101**) zeigen mit einer **Typ IVa** Isotherme mit **H2**-Hysterese, einer hohen aktiven Oberfläche ($A_{BET} = 69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sowie einer engen Porengrößenverteilung mit einem Peak bei **5 nm**, ein nanoporöses Material an.

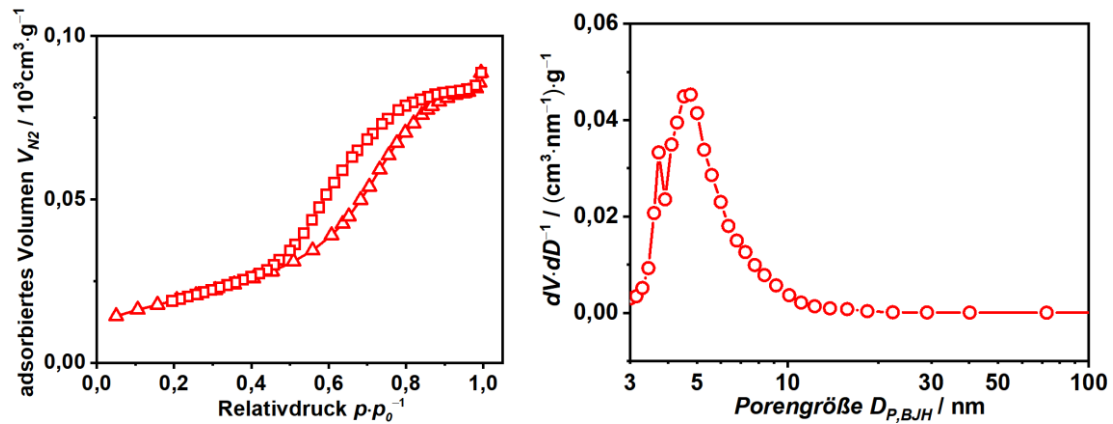


Abbildung 101: N₂-Physisorptionsisotherme (linke Seite) und daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (rechte Seite) für das Magnesiumferrit hergestellt mit dem "Sol-Ge"-Verfahren.

In der Rasterelektronenmikroskopie (**Abbildung 102**) wird das Ergebnis der N₂-Physisorption bestätigt. Es ist klar erkennbar, dass die Agglomeration regelmäßig geformter Nanopartikel zu einer einheitlichen Porosität des mit *Sol-Ge* hergestellten Magnesiumferrits führt.

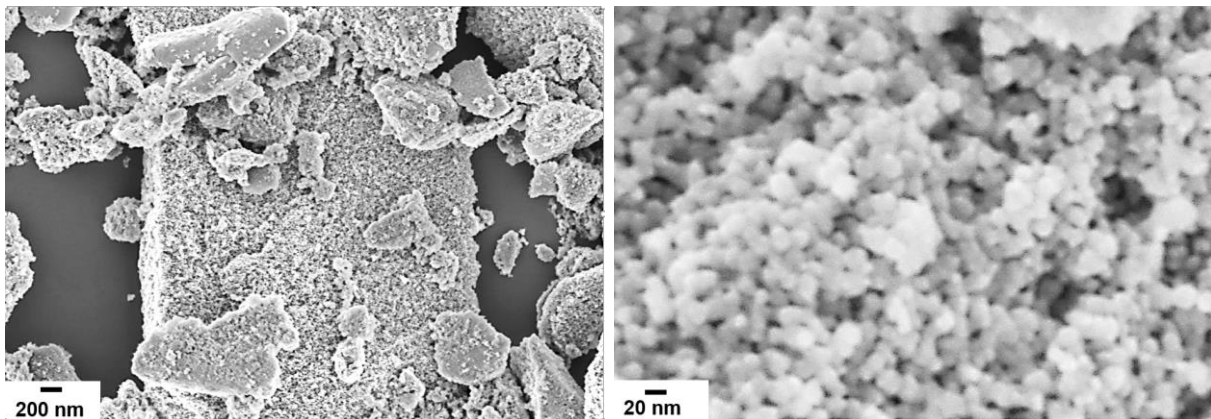


Abbildung 102: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (links: 20kX; rechts: 100kX) des mit dem "Sol-Ge"-Verfahren hergestellten Magnesiumferrits.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.5.5 Kombination der “Wet-Impregnation“-Methode mit dem “Sol-Gel“-Verfahren

Es ist im vorangegangenen Abschnitt gezeigt worden, dass die Synthese von nanoporösem Magnesiumferrit mit der “Sol-Gel“ Methode bereits bei einer verhältnismäßig niedriger Umsetzungstemperatur T (500 °C) gute Ergebnisse liefert. Daher soll diese Synthese auch in einem SBA-15 durchgeführt werden. Dazu wird zunächst auf das Cobalt(II,III)oxid als Modell-System zurückgegriffen.

Die N_2 -Physisorption (**Abbildung 103**) des mit “Wet-Impregnation“ hergestellten $Co_3O_4@SBA-15$ -Komposites zeigt dabei einen bemerkenswerten Unterschied auf. Während sich im Fall der Präkursor-Lösung ohne Citronensäure der erwartete Verlauf mit einer Typ **IVa** Isotherme und gleichmäßig abnehmenden Porenvolumen einstellt, verändert sich bei dem mit Citronensäure hergestellte Material die Form der Hysterese und die Porengrößenverteilung ist zu einer deutlich geringeren Porengröße (5,4 nm zu 7,9 nm; **Tabelle 34**) hin verschoben.

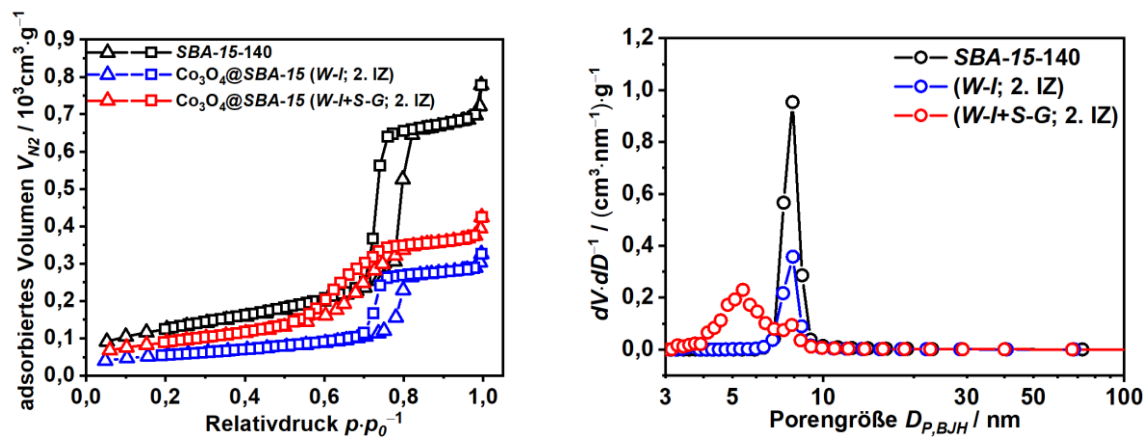


Abbildung 103: N_2 -Physisorptionsisotherme (linke Seite) und daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (rechte Seite) für das als Strukturmatrix verwendete SBA-15 (schwarz) im Vergleich zu den mit der “Wet-Impregnation“-Verfahren hergestellten $Co_3O_4@SBA-15$ -Kompositen hergestellt aus einer Präkursor-Lösung ohne (blau) und mit Citronensäure (rot).

Tabelle 34 N_2 -Physisorptionsanalyse des SBA-15-140 und der $Co_3O_4@SBA-15$ -Komposite hergestellt mit “Wet-Impregnation“-Methode und einer Präkursor-Lösung ohne bzw. mit Citronensäure.

Material	Beladung / w%	Oberfläche $A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
SBA-15-140	/	438	1,12	7,92
“Wet-Impregnation“ (WI)	40	191	0,47	7,93
W-I mit “Sol-Gel“	23	313	0,61	5,41

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Zugabe von Citronensäure zu der Präkursor-Lösung führt zu einer Veränderung des Wachstumsmechanismus des MetallOxids in Poren der Strukturmatrix (**Abbildung 104**). Im Fall der einfachen Präkursor-Lösung erfolgt des Wachstum entlang der Porenachse der Strukturmatrix. Bei Zugabe von Citronensäure erfolgt, vermutlich analog dem *Pecchini*-Prozess, die Reaktion der chelatisierten Metallionen mit den an der Silicaoberfläche befindlichen Hydroxid-Ionen. Somit wächst das Metalloxid entlang der Porenwand der Strukturmatrix an.

Da in diesem Fall das Porenvolumen nicht vollständig gefüllt wird, ergibt sich die ebenfalls beobachtete deutlich geringere Beladung der Strukturmatrix mit dem Cobalt(II,III)oxid (**23 w% zu 40 w%**; vgl. **Tabelle 34**).

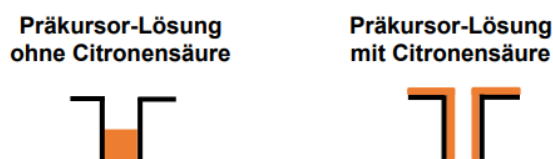


Abbildung 104: Schematische Darstellung des Wachstums des Cobalt(II,III)oxids (hier gelb) in den Poren der Strukturmatrix für den Fall der Präkursor-Lösung ohne (linke Seite) und mit (rechte Seite) Zugabe von Citronensäure.

Nachdem der unterschiedliche Wachstumsmechanismus des MetallOxids innerhalb der Poren der Strukturmatrix anhand des Cobalt(II,III)oxid erklärt wurde, soll nun die Charakterisierung des Magnesiumferrites, das mit dieser Methode in einem *SBA-15* durchgeführt wurde, erfolgen. Durch Variation der Temperatur während Dispersion des *SBA-15* soll der Einfluss der Viskosität der Präkursor-Lösung, die sich durch die Zugabe von Citronensäure leicht erhöht, auf die Imprägnierung der Strukturmatrix untersucht werden. Zudem könnte die erhöhte Temperatur die Reaktion der chelatisierten Metallionen mit der Oberfläche der Strukturmatrix und somit das Ergebnis der Strukturabformung verbessern. In der N_2 -Physisorption der $MgFe_2O_4@SBA-15$ Komposite (**Abbildung 105**), die bei unterschiedlichen Temperaturen der Präkursor-Lösung hergestellt wurden.

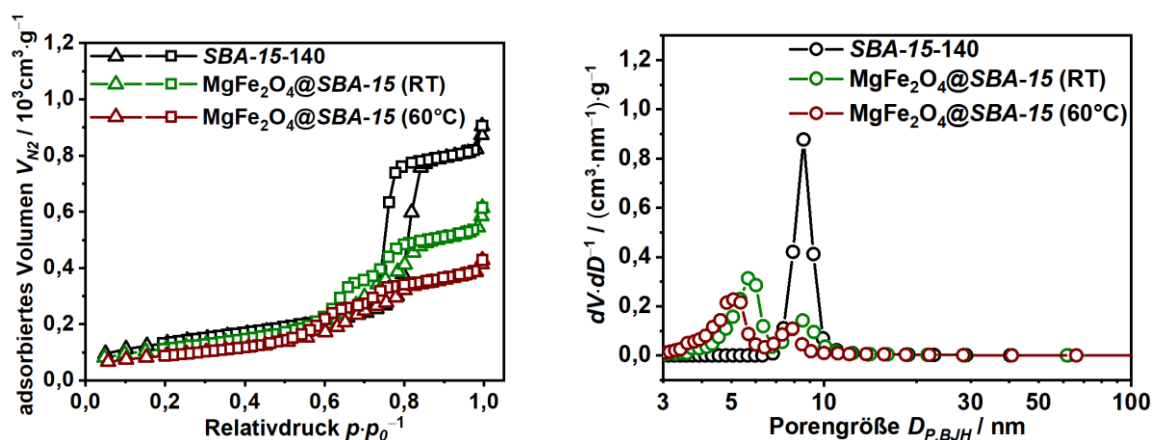


Abbildung 105: N_2 -Physisorptionsisotherme (linke Seite) und daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (rechte Seite) für das als Strukturmatrix verwendete *SBA-15-140* (schwarz) im Vergleich zu den mit dem „*Wet-Imprægation*“-Verfahren hergestellten $MgFe_2O_4@SBA-15$ -Kompositen hergestellt aus einer bei Raumtemperatur (grün) bzw. $60^\circ C$ (braun) behandelten Präkursor-Lösung.

5. Ergebnisse und Diskussion

Aus der Auswertung der N_2 -Physisorption (**Tabelle 35**) wird eine Veränderung der Eigenschaften des $MgFe_2O_4@SBA-15$ -Komposites (stärkere Abnahme der Oberfläche A_{BET} (RT: **396 m²·g⁻¹**; 60°C: **313 m²·g⁻¹**) und des Porenvolumens V_P (RT: **0,9 mL·g⁻¹**; 60°C: **0,6 mL·g⁻¹**)) sowie der Beladung des *SBA-15* mit dem Magnesiumferrit (**23 w%** bei Raumtemperatur zu **27 w%** bei 60 °C) den verschiedenen Rührtemperaturen festgestellt.

Tabelle 35: N_2 -Physisorptionsanalyse eines *SBA-15*-140 und den $MgFe_2O_4@SBA-15$ -Kompositen hergestellt mit der „*Wet-Impregnation*“-Methode kombiniert mit dem „*Sol-Gel*“-Verfahren bei der jeweiligen Rührtemperatur (RT bzw. 60 °C).

Material	Beladung / w%	Oberfläche A_{BET} / m ² ·g ⁻¹	Porenvolumen V_P / mL·g ⁻¹	Porengröße $D_{P,BJH}$ / nm
<i>SBA-15</i> -140	/	462	1,35	8,61
$MgFe_2O_4@SBA-15$ (RT)	23	396	0,90	5,65; 8,50
$MgFe_2O_4@SBA-15$ (60°C)	27	313	0,61	5,04; 7,91

Das Material nach dem Entfernen des *SBA-15* zeigt im Röntgenpulverdiffraktogramm (**Abbildung 106**) jedoch erneut eine geringe Kristallinität, sodass auf die Bestimmung der Kristallitgröße in diesem Fall verzichtet worden ist. Ein Ziel, die im „*Sol-Gel*“-Verfahren bereits bei einer thermalen Behandlung von 500 °C erhaltene hohe Kristallinität des Magnesiumferrites auf die Synthese in den Poren eines nanoporösen Siliziumdioxids zu übertragen, ist also nicht erreicht worden.

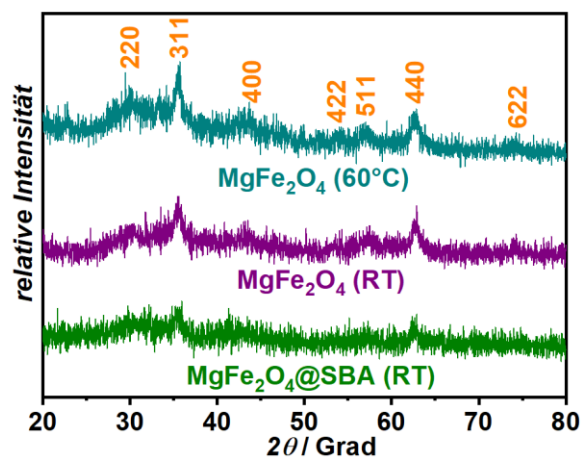


Abbildung 106: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y -Achse verschoben) des mit der Kombination aus dem „*Wet-Impregnation*“-Verfahrens mit dem „*Sol-Gel*“-Verfahren bei Raumtemperatur hergestellten $MgFe_2O_4@SBA-15$ -Komposites (grün) im Vergleich zum Magnesiumferrit nach Entfernen des *SBA-15* (Rührtemperatur: RT: violett; 60 °C: cyan).

5. Ergebnisse und Diskussion

In der N₂-Physisorption des Magnesiumferrits nach Entfernung des SBA-15 (**Abbildung 107** und **Tabelle 36**) zeigt eine **Typ IVa** Isotherme mit **H3**-Hysterese ein poröses Material mit deutlich verschieden hoher Oberfläche (RT: **216 m²·g⁻¹** bzw. RT: **155 m²·g⁻¹**) an.

Die aus der Analyse der MgFe₂O₄@SBA-15-Komposite erwartete signifikante Änderung der porösen Eigenschaften (Porenvolumen/Porengröße) bei Variation der Rührtemperatur ist jedoch nicht zu erkennen.

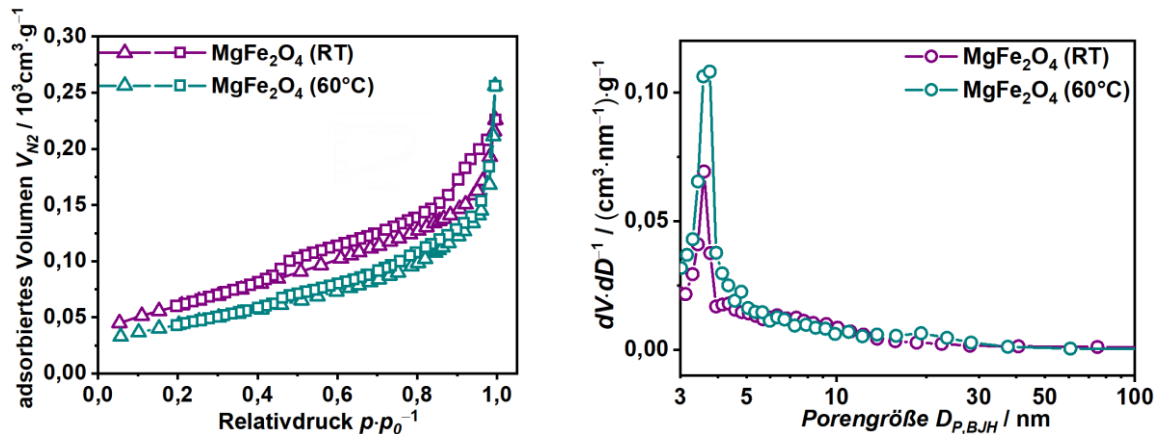


Abbildung 107: N₂-Physisorptionsisotherme (linke Seite) und daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (rechte Seite) des mit der Kombination aus dem "Wet-Impragnation"-Verfahrens mit dem "Sol-Gel"-Verfahren hergestellten Magnesiumferrits nach Entfernung der Strukturmatrix (Rührtemperatur: RT: violett; 60 °C: cyan)

Tabelle 36: N₂-Physisorptionsanalyse für das Magnesiumferrit hergestellt in einem SBA-15-140 mit der Kombination des "Wet-Impragnation"-Verfahrens mit dem "Sol-Gel"-Verfahren bei der jeweiligen Rührtemperatur (RT bzw. 60 °C).

Probe	Oberfläche $A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
MgFe ₂ O ₄ (RT)	216	0,33	3,76
MgFe ₂ O ₄ (60 °C)	155	0,33	3,60

5. Ergebnisse und Diskussion

Um die Kristallinität des Materials zu erhöhen, wurde das bei 60 °C gerührte $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposit erneut bei 900 °C umgesetzt.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix (Abbildung 108) ist deutlich eine Verunreinigung des Materials mit Eisen(III)oxid (Hämatit; Korund Struktur) zu erkennen.

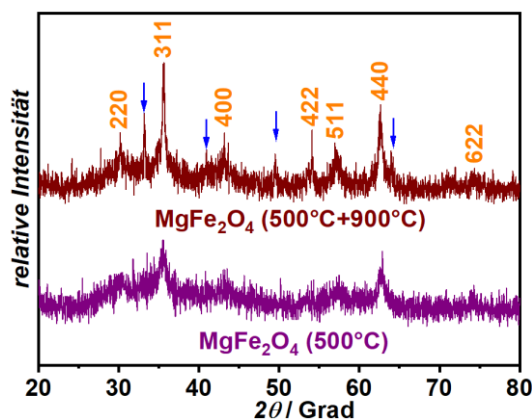


Abbildung 108: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$; zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix nach einer thermischen Behandlung des $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposites bei 500 °C (violett) und einer weiteren thermischen Behandlung bei 900 °C (braun).

In den Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (Abbildung 109) ist ein Gemisch von porösen Material zusammen mit einer plättchenförmigen *bulk*-Phase erkennbar. Aufgrund der hohen statischen Aufladung des Materials ist nicht die bisher verwendete Vergrößerung im Bereich von 100kX möglich gewesen. Die aus der Energiedispersive-Röntgenspektroskopie bestimmte elementare Zusammensetzung des Materials (Tabelle 37) zeigt erneut ein Überschuss von Eisen und hohen Gehalt an Silizium (3 at%) an.

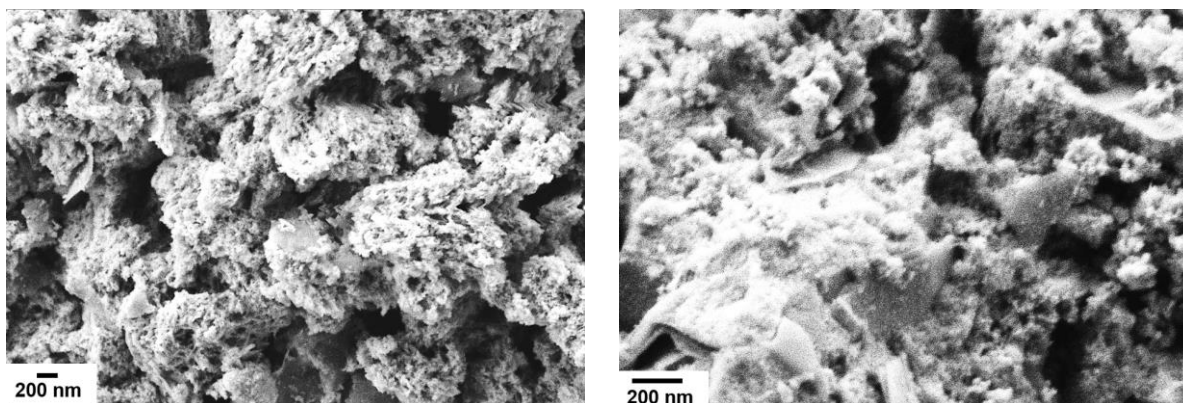


Abbildung 109: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (links: 20kX; rechts: 50kX für das Magnesiumferrit hergestellt in einem *SBA-15-140* mit der Kombination des “*Wet-Impragnation*“-Verfahrens mit dem “*Sol-Gel*“-Verfahren).

Tabelle 37: Elementare Zusammensetzung für das Magnesiumferrit hergestellt mit der Kombination der “*Wet-Impragnation*“-Methode mit dem “*Sol-Gel*“-Verfahren.

Kohlenstoff (K-Linie) / at%	Sauerstoff (K-Linie) / at%	Magnesium (K-Linie) / at%	Eisen (L-Linie) / at%	Silizium (K-Linie) / at%
14,26	50,56	9,30	22,93	2,95

5. Ergebnisse und Diskussion

Um den hohen Gehalt an Silizium des in einem nanoporösen Siliziumdioxid hergestellten Magnesiumferrits auch nach Entfernen der Strukturmatrix (**3 at%**) genauer zu untersuchen, wurde an dem Material die Infrarot-Spektroskopie durchgeführt (**Abbildung 110**).

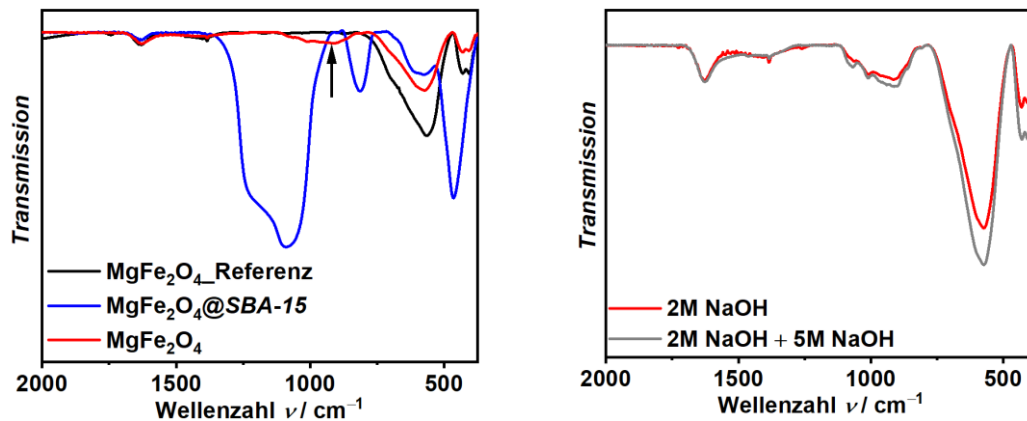


Abbildung 110: Linke Seite: Infrarot-Spektrum (Transmission) eines Magnesiumferrit Referenzmaterials (Fällungsmethode; schwarz) im Vergleich zu dem mit einer Kombination des „Wet-Impregnation“-Verfahrens mit dem „Sol-Gel“-Verfahren hergestellten $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposites (blau) und desselben Materials nach dreimaliger Behandlung in 2M Natriumhydroxid bei 60°C (rot). Rechte Seite: Vergleich der Behandlung des $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{SBA-15}$ -Komposites in 2M Natriumhydroxid (rot) und einer Kombination von 2M Natriumhydroxid und 5M Natriumhydroxid (jeweils dreimal) (grau).

Dabei ist nach der alkalischen Behandlung mit Natriumhydroxid eine Bande im Bereich von 1010 cm^{-1} zu beobachten, die nicht dem Komposit oder dem Magnesiumferrit zugeordnet werden kann (**Tabelle 38**). In der Literatur wird diese Bande zwar ebenfalls als Si-O-Schwingung geführt.^[198] Die Verschiebung im Vergleich zum im Komposit enthaltenen Siliziumdioxid wird jedoch durch darin enthaltene Magnesium-Ionen verursacht.^[199] Dies deutet somit auf die Bildung eines Magnesiumsilikates (Summenformel $\text{Mg}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ zum Beispiel Magnesiumorthosilikat MgSiO_4) hin.

Tabelle 38: Zuordnung der im Infrarot-Spektrum auftretenden Schwingungsbanden.

Wellenzahl ν / cm^{-1}	Vibration
403 (schwach; überlagert)	$\nu(\text{O-Mg-O})^{[199]}$
431 (schwach)	$\nu_2(\text{O-Fe(III)}_{\text{okt.}}-\text{O})^{[200]}$
468 (stark)	$\nu(\text{Si-O-Si})^{[20]}$
538 (mittel)	$\nu_1(\text{O-Fe(III)}_{\text{okt.}}-\text{O})^{[200]}$
913 (mittel)	$\nu(\text{Si-OH})^{[20]}$
~1010 (schwach)	$\nu(\text{Si-OH})$
1095 (sehr stark)	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})^{[20]}$
1629 (schwach)	$\delta(\text{H-O-H})^{[20]}$

5. Ergebnisse und Diskussion

Da diese Silikate unlöslich in basischer Umgebung sind, ist mit einer Änderung der der Konzentration der Base oder Temperatur der Behandlung keine Verbesserung zu erwarten.

Die Löslichkeit von Magnesiumsilikat ist im sauren Bereich deutlich höher, jedoch ist auch das Magnesiumferrit nicht säurestabil, sodass wässrige Lösungen starker anorganischer Säuren (z.B. HF oder HCl) nicht für die Behandlung des Materials in Frage kommen.

Daher wurde eine Behandlung des Materials in methanolischer HCl ($\text{pH}_{\text{gemessen}} = 2.2$) und wässriger Essigsäure ($\text{pH}_{\text{gemessen}} = 3,4$) bei 60 °C durchgeführt.

Die Ergebnisse der Infrarot-Spektroskopie (**Abbildung 111**) zeigen keine Verbesserung der Reinheit des Materials und auch die Energiedispersive-Röntgenspektroskopie zeigt unverändert einen hohen Siliziumgehalt von **3 at%** an.

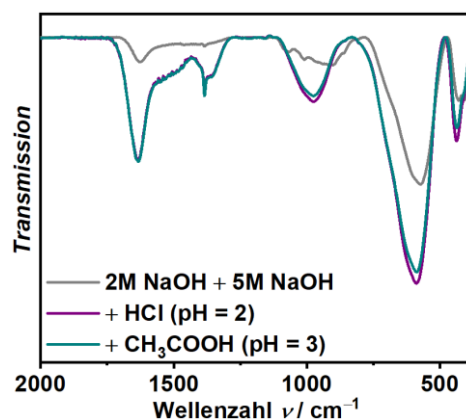


Abbildung 111: Infrarot-Spektrum (Transmission) des mit Natriumhydroxid behandelten $\text{MgFe}_2\text{O}_4@SBA-15$ Komposites im Vergleich zu der Nachbehandlung mit methanolischer Salzsäure (rot) und Essigsäure (blau).

Dies lässt den Schluss zu, dass bei der Synthese des Magnesiumferrits in einem nanoporösen Siliziumdioxid als Nebenprodukt komplexe Magnesiumsilikate auftreten.

Diese Silikate können nicht von dem gewünschten Produkt getrennt werden und darüber hinaus wird noch die Bildung des Magnesiumferrits in der Strukturmatrix durch die Veränderung des Verhältnisses von Eisen und Magnesium negativ beeinflusst, was ebenfalls in der Energiedispersiven-Röntgenspektroskopie durch den erhöhten Anteil von Eisen im Material beobachtet wurde.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.6 Magnetische und elektrische Charakterisierung der Magnesiumferrit-Nanopartikel

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Magnesiumferrit-Nanopartikel die, im Rahmen der Untersuchungsmethoden, phasenrein hergestellt wurden, hinsichtlich ihrer magnetischen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden.

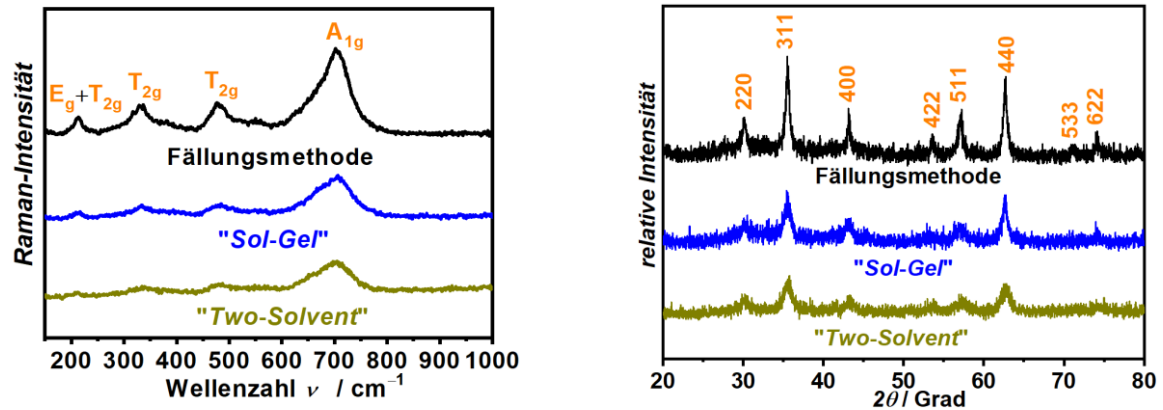


Abbildung 112: Raman-Spektrum (zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben, linke Seite); und Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ – 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben, rechte Seite) der Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der Fällungsmethode (schwarz); dem "Sol-Gel"-Verfahren (blau) und der "Two-Solvent"-Methode (dunkelgelb).

Es zeigt sich anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie und der Raman-Spektroskopie (**Abbildung 112**), dass alle drei untersuchten Materialien die gewünschte *Spinell*-Struktur mit einer Kristallitgröße im Bereich von **5 nm** bis **20 nm** aufweisen.

Im Fall des strukturell ähnlichen Zinkferrits wurde anhand der Verschiebung der Peaks im Raman-Spektrum durch Anpassung mit einem theoretisch berechneten Spektrum der idealen Struktur, analog der Rietveld-Methode bei der Röntgenpulverdiffraktometrie, der Inversionsgrad x bestimmt.^[26,201] Da in dieser Arbeit die Spektren jedoch eine niedrige Auflösung haben und aufgrund der geringen Kristallinität eine starke Verbreiterung der Peaks beobachtet wird, wurde diese Anpassung in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Stattdessen wurde mittels einer Messung das magnetische Momentes μ in Abhängigkeit zum angelegten magnetischen Feld mit der Stärke H gemessen (**Abbildung 113**).

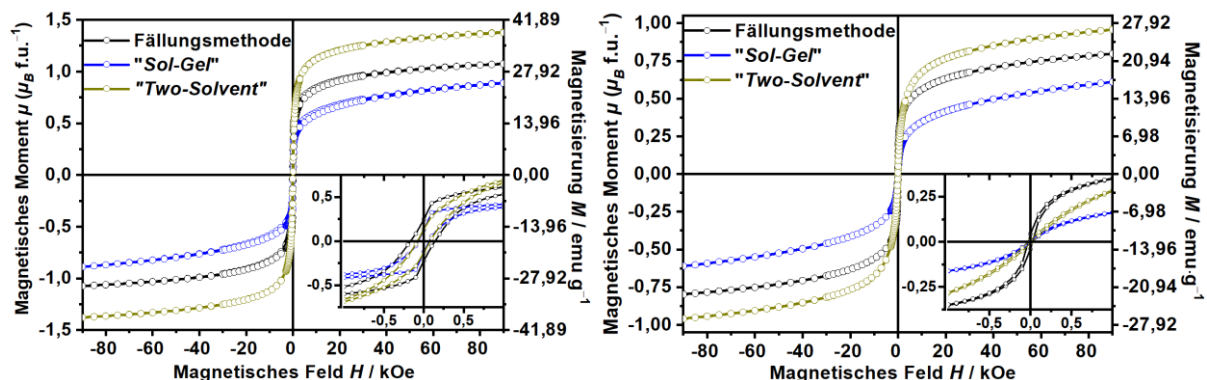


Abbildung 113: Messung des magnetischen Momentes μ bei 10 K (linke Seite) und 300 K (rechte Seite) der Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der Fällungsmethode (schwarz); dem "Sol-Gel"-Verfahren (blau) und der "Two-Solvent"-Methode (dunkelgelb).

5. Ergebnisse und Diskussion

Da das Mg^{2+} -Ion diamagnetisch ist, ist das magnetische Verhalten des Materials, besonders die Sättigungsmagnetisierung, abhängig von der Verteilung der Fe(III) -Ionen in den beiden Subgittern der *Spinel*-Struktur und damit vom Inversionsfaktor x . Der Anteil an Eisen(III) in den Tetraederplätzen, welches ein höheres magnetisches Moment als im Fall der Besetzung des Oktaederplatzes aufweist (vgl. **Abschnitt 2.3**), steigt im Fall eines sinkenden Inversionsgrad x [von perfekt invers ($x = 1$)].

Aus diesem Grund ist eine höhere Sättigungsmagnetisierung M_S bei einem geringeren Inversionsgrad x zu erwarten.

Dieses Verhalten wird in den Messungen bestätigt, da im Fall der hohen Synthesetemperatur des mit „*Two-Solvent*“ hergestellten Materials, das vermutlich auch den niedrigsten Wert für den Inversionsgrad aufweist, bei beiden Temperaturen die höchste Sättigungsmagnetisierung gemessen wurde.

Bei 10 K ist aufgrund der „Einfrierung“ der magnetischen Momente, die unterhalb der sogenannten „*blocking Temperature*“ T_B stattfindet, ein ferrimagnetischen Verhalten der Proben (Auftreten von Remanenz bei $H = 0$) zu beobachten.

Bei 300 K zeigen die untersuchten Materialien ein superparamagnetisches Verhalten, das bei nanostrukturierten Magnesiumferrit bereits beschrieben wurde.^[202–204]

Bei der Messung bei 300 K zeigen die Messungen keine vollständige Sättigung an, sodass die Sättigungsmagnetisierung des Materials durch Auftragen der Magnetisierung M in Abhängigkeit zur inversen Feldstärke H^{-1} ermittelt wird (**Abbildung 114** und **Abbildung 115**).

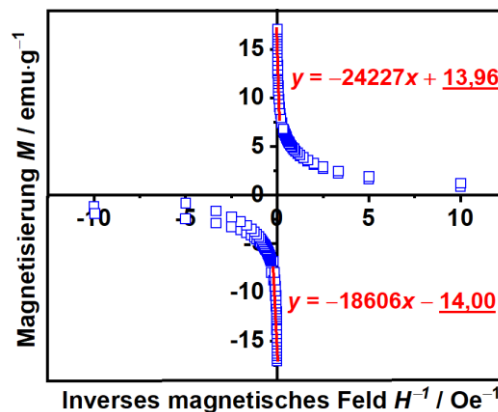


Abbildung 114: Magnetisierung M aufgetragen gegen die inverse Feldstärke H^{-1} für die Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der „*Sol-Ge*“-Verfahren (blau). Darüber hinaus ist für den linearen Bereich die Ausgleichsgerade (rot) mit der entsprechenden Geradengleichung dargestellt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Sättigungsmagnetisierung für die Messungen bei 10 K sowie 300 K sind in **Tabelle 39** zusammengefasst.

Bei 10 K führt das „Einfrieren“ der magnetischen Momente zu Frustationseffekten im Material aus denen eine erhöhte Sättigungsmagnetisierung resultiert.^[86]

Hier liegen das mit „*Sol-Gel*“ und Fällungsmethode hergestellte Magnesiumferrit in der gleichen Größenordnung (**30 emu·g⁻¹**) jedoch sind sie etwas geringer im Vergleich zum Material aus der mit „*Two-Solvent*“-Methode (**37 emu·g⁻¹**).

Bei 300 K führt die thermische Bewegung der Atome zu einer Abschwächung der magnetischen Kopplung der Spins, sodass hier geringere Werte der Sättigungsmagnetisierung M_s (**14 emu·g⁻¹ - 25 emu·g⁻¹**) vorliegen.

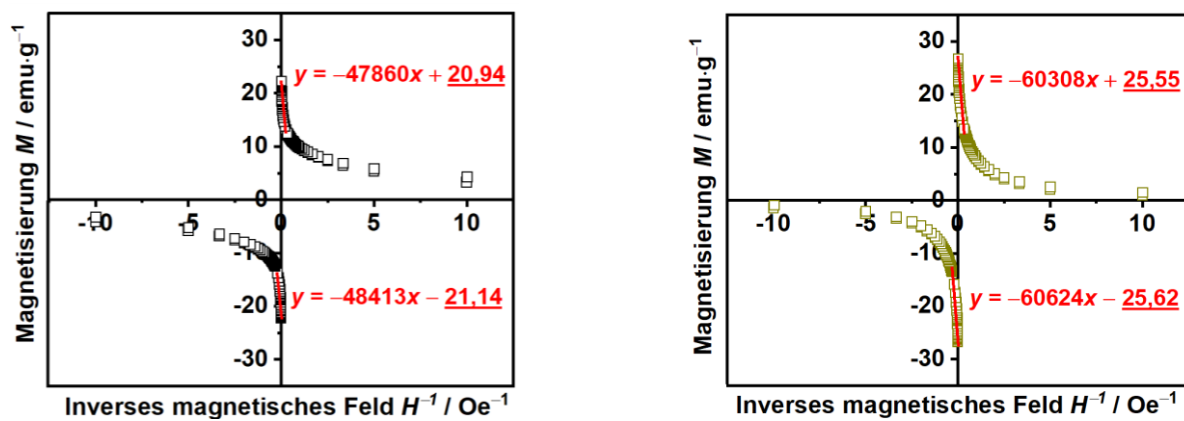


Abbildung 115: Magnetisierung M aufgetragen gegen die inverse Feldstärke H^{-1} für die Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der Fällungsmethode (linke Seite; schwarz) und der „*Two-Solvent*“-Methode (rechte Seite; dunkelgelb).

Darüber hinaus ist für den linearen Bereich die Ausgleichsgerade (rot) mit der entsprechenden Geradengleichung dargestellt.

Es wird keine Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung zu der Kristallinität beobachtet, da das Material aus der Fällungsmethode mit der größten Kristallitgröße ($D_{311} = 20 \text{ nm}$) bei beiden Temperaturen einen geringen Wert aufweist als das mit der „*Two-Solvent*“-Methode hergestellte Magnesiumferrit ($D_{311} = 8 \text{ nm}$). Zusätzlich liegt die Sättigungsmagnetisierung aller Proben unter der des *bulk*-Magnesiumferrits (Raumtemperatur: **33 emu·g⁻¹**)^[86]

Diese Unterschiede ergeben sich aus der Nanostruktur der untersuchten Materialien.

Dabei spielt die hohe Oberfläche des Materials eine entscheidende Rolle. Dadurch kommt es zu einer im Vergleich zur *bulk*-Phase erhöhten Anzahl von Fehlern der Struktur, wie Sauerstoff-Fehlstellen sowie Änderungen in der Verteilung der Metall-Ionen auf den Gitterplätzen. Dies führt zu einer Verdrillung der magnetischen Momente im Material („*Spin-Canting*“), die im Fall des Magnesiumferrits zu einer Abschwächung der Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zum *bulk*-Material führt.^[205]

5. Ergebnisse und Diskussion

Entsprechend der Änderung der Sättigungsmagnetisierung ergeben sich auch Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften der hergestellten Materialien.

Aus der bei Raumtemperatur durchgeführten diffusen UV-Vis-Spektroskopie wurde mittels des *Tauc*-Plots die direkte Bandlücke ermittelt. Im Fall des Magnesiumferrits gibt die die Position der *LM-CT*-Bande (Ligand to Metal-Charge-Transfer, $2p(\text{O}_2^-) \rightarrow 3d(\text{Fe}^{3+})$) an.^[206]

Die graphische Auswertung ist in **Abbildung 116** dargestellt.

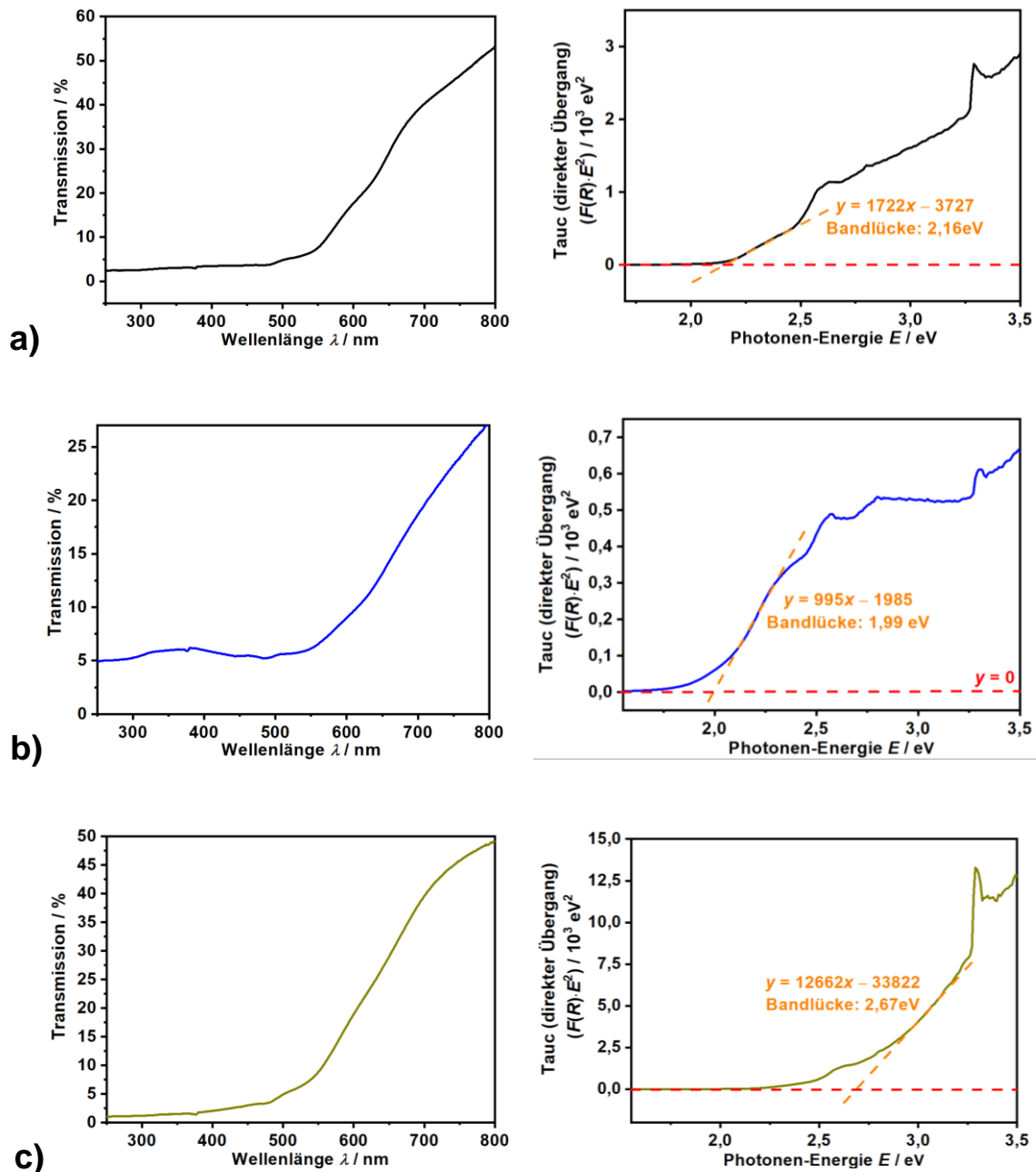


Abbildung 116: UV-Vis-Spektrum (linke Seite) sowie dazugehöriger *Tauc*-Plot für den Fall des direkten Elektronen-Überganges (rechte Seite) mit Bestimmung der Bandlücke durch den Schnittpunkt des linearen Bereiches (orange; gestrichelt) mit der x-Achse ($y = 0$) (rot; gestrichelt) für Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit **a)** Fällungsmethode (schwarze Linie); **b)** „Sol-Gel“-Verfahren (blaue Linie); **c)** „Two-Solvent“-Methode (grüne Linie).

5. Ergebnisse und Diskussion

Es wird für das mit dem „*Sol-Gel*“-Verfahren hergestellte Magnesiumferrits eine Bandlücke von **2,0 eV** erhalten.

Die mittels sich aus der Kristallfeldtheorie ergebende theoretische Bandlücke beträgt **1,7 eV^[206]**. Der gemessene Unterschied ist mit der Abweichung des Materials von der idealen inversen-*Spinell*-Struktur zu erklären.

Das mit der „*Two-Solvent*“-Methode hergestellte Magnesiumferrit weist neben der höchsten Sättigungsmagnetisierung (**25,6 emu·g⁻¹**) auch die stärkste Abweichung von der theoretischen Bandlücke auf (**2,7 eV; Tabelle 39**).

Neben der sehr hohen Oberfläche des Materials (**170 m²·g⁻¹**) spielt vermutlich auch ein erhöhter Grad an Fehlordnung in der Struktur, der sich aus der hohen Temperatur der Umsetzung (900 °C) und eventuell auch aus der Bildung von Nebenphasen (Silikaten) ergibt, eine entscheidende Rolle.

Die mit der Fällungsmethode und „*Sol-Gel*“ hergestellten Magnesiumferrit-Nanopartikel sind aufgrund ihrer Bandlücke im Bereich **2,0 eV -2,2eV** ein vielversprechendes Material für eine Anwendung in der Photokatalyse^[194].

Tabelle 39: Kristallitgröße; obere Sättigungsmagnetisierung M_S bei 300 K sowie aus direktem Übergang bestimmte Bandlücke der Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der Fällungsmethode; dem „*Sol-Gel*“-Verfahren und der „*Two-Solvent*“-Methode.

Methode	Kristallitgröße D_{311} / nm	Sättigungsmagnetisierung M_S / emu·g ⁻¹		Bandlücke / eV
		10 K	300 K	
Fällungsmethode	18	28,6	21,0	2,16
„ <i>Sol-Gel</i> “	6	30,2	14,0	1,99
„ <i>Two-Solvent</i> “	8	37,5	25,6	2,67

6. Zusammenfassung

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Charakterisierung nanoporöser Metalloxide mit *Spinel*-Struktur und deren Anwendung in der Gas-Sensorik.

Zunächst wird die Charakterisierung des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids hergestellt mit zwei „*Nanocasting*“-Verfahren („*Incipient-Wetness*“ sowie „*Solid State-Grinding*“) in einem *KIT-6* vorgestellt.

Aus der Analyse der N_2 -Physisorption und Röntgenpulverdiffraktometrie konnte die erfolgreiche Replikation der geordnet-nanoporösen Strukturmatrix nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie zeigen eine Veränderung der Oberflächenstruktur bei der Umsetzung des Cobalt(II,III)oxids in einer N_2 -Atmosphäre (höherer Anteil an Gittersauerstoff) an.

Anschließend wurde der Einfluss des Einbaus von Fremdmetallen in die Struktur des Cobalt(II,III)oxids am Beispiel von Nickel und Eisen untersucht.

Dabei zeigt sich, dass bei Modifikation des Cobalt(II,III)oxids mit Nickel keine signifikante Änderung der strukturellen Eigenschaften bewirkt und daher ebenfalls ein geordnet-nanoporöses Material erhalten wird.

Bei dem Einbau von Eisen wird dies jedoch nicht erreicht. Dort ist in den Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie keine geordnete Porenstruktur erkennbar, was hauptsächlich auf eine veränderten Körnchengröße des mit Eisen modifizierten Cobalt(II,III)oxids zurückzuführen ist. Versuche durch Variation der Synthesetemperatur bzw. -atmosphäre oder durch einen Wechsel der Strukturmatrix (von *KIT-6* zu *SBA-15*) ein geordnet-nanoporöses Material zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

Die in dieser Arbeit hergestellten geordnet-nanoporösen Cobalt(II,III)oxide wurden anschließend als Halbleiter-Sensor für Kohlenmonoxid eingesetzt.

Das reine Cobalt(II,III)oxid reagiert auf die Zugabe des Kohlenmonoxids mit einer starken Änderung des Widerstandes R (Sensorantwort (R/R_0) im Bereich 3-5) im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich ($c(CO) = 10\text{ppm}-100\text{ppm}$).

Die Ansprechzeit t_{90} liegt bei $c(CO) = 50\text{ ppm}$ im Bereich von 20 Sekunden.

Anhand des Vergleiches der zwei gleichzeitig eingesetzten Sensoren wird bei dem in Luft hergestellten nanoporösem Cobalt(II,III)oxid ein messbarer Einfluss der Schichtdicke des Sensorfilms festgestellt. Zusätzlich ist ein negativer Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Sensorantwort (R/R_0) und den Beladungsgrad α erkennbar.

Bei dem in N_2 hergestellten nanoporösem Cobalt(II,III)oxid fallen die Unterschiede zwischen Sensoren deutlich geringer aus. Dies ist vermutlich auf einen gleichmäßigen Sensorfilm aufgrund der geringeren Größenunterschiede der Partikel im Vergleich zu dem in Luft hergestellten Material zurückzuführen.

6. Zusammenfassung

Der bereits in der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie festgestellte Unterschied der Oberflächeneigenschaften des bei verschiedenen Syntheseatmosphären hergestellten Cobalt(II,III)oxids wird durch einen höheren Belegungsgrad α im Fall des in N_2 hergestellten Materials beobachtet. Interessanterweise wirkt sich in diesem Fall die Feuchtigkeit nicht negativ auf die Sensorantwort (R/R_0) und den Belegungsgrad α aus.

Durch den Einbau von Nickel in das Cobalt(II,III)oxid werden die elektronischen Eigenschaften des Materials deutlich verändert, was sich besonders an einer deutlich höheren Leitfähigkeit des Sensormaterials (**100 Ω** zu **500 Ω**) zeigt.

Diese Veränderung wirkt sich ebenso negativ auf das p -Verhalten des Sensors aus und die Sensorantwort (R/R_0) liegt nur noch im Bereich von **1,2-1,4**.

Der darauffolgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese von nanoporösem Magnesiumferrit in einem SBA-15.

Dafür wurde zunächst mittels thermogravimetrischer Analyse der Zersetzungsmechanismus der als Präkursor eingesetzten Gemisches aus Magnesium(II)nitrat und Eisen(III)nitrat in den Lösungsmitteln Wasser und Ethanol untersucht.

Der signifikante Unterschied zwischen der Zersetzungstemperaturen des Metallsalz-Gemisches (**380°C** (Wasser) zu **405°C** (Ethanol)) wird ebenfalls in der Röntgenpulverdiffraktometrie des bei 500°C umgesetzten Materials durch eine stark unterschiedliche Kristallinität deutlich.

Das in Ethanol hergestellte Material wurde daraufhin erneut bei höheren Temperaturen umgesetzt. Bei einer Synthesetemperatur 900 °C wurde schließlich phasenreines Magnesiumferrit erhalten.

Bei dieser Temperatur wurde die „Two-Solvent“-Methode durchgeführt.

Es konnte mit diesem Verfahren zwar phasenreines Magnesiumferrit hergestellt werden, wie die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie und Raman-Spektroskopie zeigen.

Jedoch weisen die N_2 -Physisorption sowie die Aufnahmen der Transmissionselektronenmikroskopie auf agglomerierten Nanopartikeln hin.

Daher wurde mittels einer Kombination von Schmelzimprägnierung und „Two-Solvent“ versucht geordnet-nanoporöses Magnesiumferrit zu erhalten.

Vermutlich aufgrund der ungünstigen Verteilung des Präkursors auf der Oberfläche der Strukturmatrix ist jedoch in diesem Fall eine Verunreinigung mit nicht umgesetzten Eisen(III)oxid erkennbar.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie in Kombination mit Raman-Spektroskopie zeigt, dass bei Zugabe einer äquimolaren Menge an Citronensäure in die wässrige Metallsalz-Lösung phasenreines Magnesiumferrit bereits bei einer verhältnismäßig niedrigen Synthesetemperatur von 500°C erhalten wird.

6. Zusammenfassung

Daher wurde versucht durch Kombination des „*Sol-Gel*“-Verfahrens und der „*Wet-Impregnation*“-Methode nanoporöses Magnesiumferrit in einem SBA-15 herzustellen. Dabei kommt es zu einer bemerkenswerten Änderung des Wachstumsmechanismus in der Strukturmatrix. In den bislang in der Arbeit hergestellten Metalloxid@SiO₂-Kompositen verläuft das Wachstum des Materials entlang der Porenachse. Bei Zugabe der Citronensäure, hingegen, erfolgt das Wachsen des Metalloxids entlang der Porenwand, was durch einen Pecchini-artigen Prozess der durch die Citronensäure chelatisierten Metall-Ionen mit den Hydroxid-Ionen auf der Oberfläche des Siliziumdioxids erklärt werden kann.

Dadurch ergibt sich nach dem Entfernen der Strukturmatrix eine Mischung aus porösem Material und einer plättchenförmigen *bulk*-Phase, wie Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie zeigen.

Allerdings wird auch in diesem Fall selbst nach einer Behandlung bei 900 °C kein phasenreines Magnesiumferrit erhalten. Die Untersuchung dieses Materials mit der Infrarot-Spektroskopie weist auf die Bildung von Magnesiumsilikaten hin. Diese spielen vermutlich eine entscheidende Rolle für die nicht erfolgreich Synthese von Magnesiumferrit in den Poren eines nanoporösen Siliziumdioxids.

Bei den in dieser Arbeit hergestellten phasenreinen Magnesiumferrit-Nanopartikeln (Fällungsmethode, „*Sol-Gel*“ sowie „*Two-Solvent*“) wurden abschließend die magnetischen und elektronischen Eigenschaften untersucht.

Hierbei zeigen alle Proben bei 300 K superparamagnetisches Verhalten, das durch das „Einfrieren“ der magnetischen Momente unterhalb der Blocktemperatur T_B (10 K) in Ferrimagnetismus übergeht.

Durch die inverse *Spinel*-Struktur und dem diamagnetischen Verhalten des Magnesiums hängt die Magnetisierung des Materials direkt mit dem Inversionsgrad x zusammen. Je niedriger der Wert von x , desto höher ist die Sättigungsmagnetisierung M_S .

Die mittels diffuser UV-Vis-Spektroskopie ermittelten Bandlücken (direkter Übergang) der Magnesiumferrit-Nanopartikel liegen im Bereich von **1,99 eV - 2,76 eV** und damit wird im Gegensatz zum Zinkferrit^[26], eine Abhängigkeit der Struktur (Inversionsgrad x) und den elektronischen Eigenschaften des Magnesiumferrits beobachtet.

7. Ausblick

7. Ausblick

Im Bereich der vorgestellten Synthesen sind bei der Kombination der „Wet-Impregnation“-Methode und dem „Sol-Gel“-Verfahren weitere Untersuchungen notwendig.

In erster Linie sollten Messungen der Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt werden, um Aussagen über die Verteilung der Metalloxide in der Strukturmatrix treffen zu können.

Durch Messungen während der Umsetzung (z.B. *in-situ* Infrarot-Spektroskopie und/oder *in-situ* Röntgenpulverdiffraktometrie) sollte der Zersetzungsmechanismus des Präkursors und der Einfluss intermediär gebildeter Phasen (z.B. Hydroxide) auf die Struktur und Verteilung des Materials auf der Oberfläche der Strukturmatrix untersucht werden.

Wird das organische Templat im nanoporösen Siliziumdioxid nicht durch thermische Behandlung, sondern durch Extraktion (in Ethanol; heißer Schwefelsäure oder mit einer Kombination von Salpetersäure und Wasserstoffperoxid) entfernt, wird die Polarität der Oberfläche erhöht und damit die Strukturabformung eventuell verbessert.

Auch eine Funktionalisierung der Oberfläche des Siliziumdioxids mit Citronensäure oder anderen chelatisierenden Molekülen (z.B. Oxalsäure) könnte interessante Erkenntnisse liefern. Dabei sollten Phosphate als Ankergruppe in Betracht gezogen werden, da in der Arbeitsgruppe bereits gezeigt werden konnte, dass damit die Anbindung organischer Moleküle wie L-Prolin oder Adenosinmonophosphat möglich ist.^[207]

Bei der Charakterisierung des Magnesiumferrits sollten durch Messungen mit Mößbauer-Spektroskopie der genaue Inversionsfaktor x bestimmt werden.

Wird dies mit mehreren Referenzmaterialien durchgeführt, könnte später eine qualitative Abschätzung des Inversionsfaktors x mittels Raman-Spektroskopie erfolgen.^[26]

Bei den sensorischen Messungen des Cobalt(II,III)oxids zeigte sich, dass besonders das in N_2 -Atmosphäre Material zuverlässige Ergebnisse liefert.

Hier sind durch Variation der Messparameter (Temperatur; Sauerstoffgehalt; Feuchtigkeit) weitere Erkenntnisse über den genauen Mechanismus der Oxidation von Kohlenmonoxid an der Oberfläche des Cobalt(II,III)oxids möglich.

8. Quellenverzeichnis

8. Quellenverzeichnis

- [1] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, 202, 1.
- [2] E. Armstrong, C. O'Dwyer, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 6109.
- [3] S. Yoshioka, S. Kinoshita, *Forma* **2002**, 17, 169.
- [4] C. Zhu, H. Li, S. Fu, D. Du, Y. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 517.
- [5] W. Y. Li, L. N. Xu, J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 851.
- [6] Y.-H. Jin, S.-D. Seo, H.-W. Shim, K.-S. Park, D.-W. Kim, *Nanotechnology* **2012**, 23, 125402.
- [7] D. Narsimulu, B. N. Rao, M. Venkateswarlu, E. S. Srinadhu, N. Satyanarayana, *Ceramics International* **2016**, 42, 16789.
- [8] H. Chen, S. Yang, *Nanoscale Horiz.* **2015**, 1, 96.
- [9] X. Deng, W. N. Schmidt, H. Tüysüz, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 6127.
- [10] R. van de Krol, Y. Liang, J. Schoonman, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2311.
- [11] A. Walcarius, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4098.
- [12] G. Kwak, J. Hwang, J.-Y. Cheon, M. H. Woo, K.-W. Jun, J. Lee, K.-S. Ha, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 1773.
- [13] X. Yang, S. Wu, L. Peng, J. Hu, X. Wang, X. Fu, Q. Huo, J. Guan, *RSC Adv.* **2015**, 5, 102508.
- [14] F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2294.
- [15] J.-L. Cao, G.-J. Li, Y. Wang, G. Sun, X.-D. Wang, B. Hari, Z.-Y. Zhang, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, 2, 477.
- [16] H. Gong, J. Zhu, K. Lv, P. Xiao, Y. Zhao, *New J. Chem.* **2015**, 39, 9380.
- [17] Y. Ren, Z. Ma, L. Qian, S. Dai, H. He, P. G. Bruce, *Catal. Lett.* **2009**, 131, 146.
- [18] A. E.-A. A. Said, M. M.M. Abd El-Wahab, S. A. Soliman, M. N. Goda, *Process Safety and Environmental Protection* **2016**, 102, 370.
- [19] D. Gu, C.-J. Jia, C. Weidenthaler, H.-J. Bongard, B. Spliethoff, W. Schmidt, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2015** 137, 11407.
- [20] S. G. de Ávila, L. C. C. Silva, J. R. Matos, *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 234, 277.
- [21] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 31, 579.
- [22] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pieroti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
- [23] X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B.-L. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 481.
- [24] B. Coasne, *New J. Chem.* **2016**, 40, 4078.
- [25] D. Schneider, D. Mehlhorn, P. Zeigermann, J. Kärger, R. Valiullin, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 3439.
- [26] L. I. Granone, A. C. Ulpe, L. Robben, S. Klimke, M. Jahns, F. Renz, T. M. Gesing, T. Bredow, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 28267.
- [27] N.-S. Chen, X.-J. Yang, E.-S. Liu, J.-L. Huang, *Sensors and Actuators B* **2000**, 66, 178.
- [28] G. Li, L. Li, Y. Li, J. Shi, *New J. Chem.* **2015**, 39, 1742.

8. Quellenverzeichnis

- [29] S. Diodati, L. Nodari, M. M. Natile, A. Caneschi, C. de Julián Fernández, C. Hoffmann, S. Kaskel, A. Lieb, V. Di Noto, S. Mascotto, R. Saini, S. Gross, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1, 875.
- [30] J. Julin, I. Napari, H. Vehkamäki, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 224517-1-8.
- [31] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepp, *Mater. Horiz.* **2016**, 3, 91.
- [32] M. P. Pechini, Patenschrift: *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor* Publikationsdatum: 11.07.1967, Patent-Nr.: US3330697.
- [33] J. Lin, M. Yu, C. Lin, X. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2007** 111, 5835.
- [34] H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, T. Maehara, *Applied Surface Science* **2008**, 254, 2319.
- [35] R. Köferstein, T. Walther, D. Hesse, S. G. Ebbinghaus, *J. Alloys. Compd.* **2015**, 638, 141.
- [36] A. Biabani, M. Rezaei, Z. Fattah, *Journal of Natural Gas Chemistry* **2012**, 21, 415.
- [37] D. Gu, F. Schüth, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 313.
- [38] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
- [39] P. Holmqvist, P. Alexandridis, B. Lindman, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1149.
- [40] H. Stegemeyer (Ed.), *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen; Entwicklung; Anwendung*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **1999**.
- [41] M. Choi, W. Heo, F. Kleitz, R. Ryoo, *Chem. Comm.* **2003**, 12, 1340.
- [42] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 153, 100.
- [43] B. Smarsly, S. Polarz, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10473.
- [44] A. Thomas, H. Schlaad, B. Smarsly, M. Antonietti, *Langmuir* **2003**, 19, 4455.
- [45] V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 142, 67.
- [46] M. Mesa, L. Sierra, J.-L. Guth, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 112, 338.
- [47] A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* **2003**, 27, 73.
- [48] F. Kleitz, F. Bérubé, R. Guillet-Nicolas, C.-M. Yang, M. Thommes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 9344.
- [49] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173, 1.
- [50] Y. Wan, D. Zhao, *Chemical reviews* **2007**, 107, 2821.
- [51] Y. K. Bae, O. H. Han, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 106, 304.
- [52] D. Gu, W. Schmidt, C. M. Pichler, H.-J. Bongard, B. Spliethoff, S. Asahina, Z. Cao, O. Terasaki, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 11222.
- [53] Z. Zhang, A. Mayoral, I. Melián-Cabrera, *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, 220, 110.
- [54] S. Ek, A. Root, M. Peussa, L. Niinistö, *Thermochimica Acta* **2001**, 379, 201.

8. Quellenverzeichnis

- [55] T. Benamor, L. Michelin, B. Lebeau, C. Marichal, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 147, 334.
- [56] J. M. Kim, S. M. Chang, S. M. Kong, K.-S. Kim, J. Kim, W.-S. Kim, *Ceramics International* **2009**, 35, 1015.
- [57] H. Tüysüz, C. Weidenthaler, F. Schüth, *Chemistry* **2012**, 18, 5080.
- [58] X. Deng, K. Chen, H. Tüysüz, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 40.
- [59] A. Rumplecker, F. Kleitz, E.-L. Salabas, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 485.
- [60] F. Jiao, A. H. Hill, A. Harrison, A. Berko, A. V. Chadwick, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5262.
- [61] Y. M. Wang, Z. Y. Wu, H. J. Wang, J. H. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 2374.
- [62] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4036.
- [63] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S. H. Joo, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7960.
- [64] J. Roggenbuck, T. Waitz, M. Tiemann, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 113, 575.
- [65] J. van der Meer, I. Bardez, F. Bart, P.-A. Albouy, G. Wallez, A. Davidson, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 118, 183.
- [66] J. van der Meer, I. Bardez-Giboire, C. Mercier, B. Revel, A. Davidson, R. Denoyel, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3507.
- [67] J. R.A. Sietsma, H. Friedrich, A. Broersma, M. Versluijs-Helder, A. J. van Dillen, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *Journal of Catalysis* **2008**, 260, 227.
- [68] M. Tiemann, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 961.
- [69] S. Haffer, T. Waitz, M. Tiemann, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 2075.
- [70] X. Sun, Y. Shi, P. Zhang, C. Zheng, X. Zheng, F. Zhang, Y. Zhang, N. Guan, D. Zhao, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14542.
- [71] F. M. Sayler, A. J. Grano, J.-H. Smått, M. Lindén, M. G. Bakker, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 184, 141.
- [72] J. K. Shon, S. S. Kong, Y. S. Kim, J.-H. Lee, W. K. Park, S. C. Park, J. M. Kim, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 120, 441.
- [73] S. Haffer, T. Walther, R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus, M. Tiemann, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 24471.
- [74] M. Bagheri, M. A. Bahrevar, A. Beitollahi, *Ceramics International* **2015**, 41, 11618.
- [75] X. Gu, W. Zhu, C. Jia, R. Zhao, W. Schmidt, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5337.
- [76] D. Klaus, S. Amrehn, M. Tiemann, T. Wagner, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 188, 133.
- [77] T. Tsoncheva, L. Ivanova, J. Rosenholm, M. Linden, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 89, 365.
- [78] Y. Wang, Y. Wang, J. Ren, Y. Mi, F. Zhang, C. Li, X. Liu, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, 183, 277.
- [79] E. L. Salabaş, A. Rumplecker, F. Kleitz, F. Radu, F. Schüth, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2977.

8. Quellenverzeichnis

- [80] E. Pellicer, M. Cabo, A. López-Ortega, M. Estrader, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, Z. Saghi, P. Midgley, E. Rossinyol, I. V. Golosovsky, A. Mayoral, J. D. Prades, S. Suriñach, M. D. Baró, J. Sort, J. Nogués, *Nanoscale* **2013**, 5, 5561.
- [81] T. Grewe, X. Deng, H. Tüysüz, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3162.
- [82] C. Xiao, X. Lu, C. Zhao, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10122.
- [83] T. Valdés-Solís, P. Tartaj, G. Marbán, A. B. Fuertes, *Nanotechnology* **2007**, 18, 145603.
- [84] Y. Sun, G. Ji, M. Zheng, X. Chang, S. Li, Y. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 945.
- [85] J. Zhu, Q. Gao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 124, 144.
- [86] M. Gu, B. Yue, R. Bao, H. He, *Materials Research Bulletin* **2009**, 44, 1422.
- [87] B. Li, M. Li, C. Yao, Y. Shi, D. Ye, J. Wu, D. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 6742.
- [88] Y. Wang, H. Zhao, M. Li, J. Fan, G. Zhao, *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 147, 534.
- [89] M. M. Nair, H. Yen, F. Kleitz, *C. R. Chimie* **2014**, 17, 641.
- [90] J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 835.
- [91] H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1217.
- [92] T. Valdés-Solís, A. B. Fuertes, *Materials Research Bulletin* **2006**, 41, 2187.
- [93] Y. Shi, Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3854.
- [94] M. Gaudon, N. Pailhé, A. Wattiaux, A. Demourgues, *Materials Research Bulletin* **2009**, 44, 479.
- [95] G. Economos, *Journal of The American Ceramic Society* **1955**, 38, 241.
- [96] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York **2007**.
- [97] J. Chen, X. Wu, A. Selloni, *Phys. Rev. B* **2011**, 83, 129.
- [98] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guèrault, J.-M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, 12, 7795.
- [99] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York **2007**.
- [100] V. Šepelák, A. Feldhoff, P. Heitjans, F. Krumeich, D. Menzel, F. J. Litterst, I. Bergmann, K. D. Becker, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3057.
- [101] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Auflage, De Gruyter, Berlin **2014**.
- [102] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, 3, 318.
- [103] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim **2006**.
- [104] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg **2017**.
- [105] L. Mohammed, H. G. Gomaa, D. Ragab, J. Zhu, *Particuology* **2017**, 30, 1.
- [106] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8, 2836.
- [107] M. Mehrmohammadi, K. Y. Yoon, M. Qu, K. P. Johnston, S. Y. Emelianov, *Nanotechnology* **2011**, 22, 1.

8. Quellenverzeichnis

- [108] A. Nigam, S. J. Pawar, *Ceramics International* **2020**, 46, 4058.
- [109] S. Gul, S. B. Khan, I. U. Rehman, M. A. Khan, M. I. Khan, *Front. Mater.* **2019**, 6, 1.
- [110] T. P. Sumangala, C. Mahender, N. Venkataramani, S. Prasad, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, 382, 225.
- [111] M. Atif, S. K. Hasanain, M. Nadeem, *Solid State Communications* **2006**, 138, 416.
- [112] S. Maensiri, M. Sangmanee, A. Wiengmoon, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, 4, 221.
- [113] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2005**.
- [114] R. Marschall, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 2421.
- [115] R. Dom, R. Subasri, K. Radha, P. H. Borse, *Solid State Communications* **2011**, 151, 470.
- [116] Z. Luo, C. Li, D. Zhang, T. Wang, J. Gong, *Chem. Commun.* **2015**, 52, 9013.
- [117] K. J. McDonald, K.-S. Choi, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4863.
- [118] H. Lv, L. Ma, P. Zeng, D. Ke, T. Peng, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3665.
- [119] Air Liquide, *Sicherheitsdatenblatt Kohlenmonoxid* **2018**.
- [120] J. P. Collman, J. I. Brauman, T. R. Halbert, K. S. Suslick, *PNAS* **1976**, 73, 3333.
- [121] G. Wiegleb, *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis: Messgeräte, Sensoren, Anwendungen*, Springer Vieweg, 1. Auflage, Wiesbaden **2016**.
- [122] B. N. Grgur, N. M. Marković, C. A. Lucas, P. N. Ross Jr., *J. Serb. Chem. Soc.* **2001**, 66, 785.
- [123] H.-J. Kim, J.-H. Lee, *Sensors and Actuators B* **2014**, 192, 607.
- [124] G. Korotcenkov, *Materials Science and Engineering R* **2008**, 61, 1.
- [125] M. Tiemann, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8376.
- [126] G. Jiménez-Cadena, J. Riu, F. X. Rius, *Analyst* **2007**, 132, 1083.
- [127] A. Gurlo, R. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3826.
- [128] A.-K. Elger, C. Hess, *Angew. Chem.* **2019**, 131, 15199.
- [129] A. Tricoli, M. Righettoni, A. Teleki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7632.
- [130] N. Barsan, U. Weimar, *Journal of Electroceramics* **2001**, 7, 143.
- [131] J. A. Anta, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, 17, 124.
- [132] N. Bârsan, U. Weimar, *J. Phys.: Condens Matter* **2003**, 15, R813-R839.
- [133] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B: Chemical* **1991**, 3, 147.
- [134] A. Rothschild, Y. Komen, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95, 6374.
- [135] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4036.
- [136] H. Tüysüz, M. Comotti, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2008**, 34, 4022.
- [137] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem* **2011**, 3, 24.
- [138] Y. Zhao, F. Dong, W. Han, H. Zhao, Z. Tang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 273, 1.

8. Quellenverzeichnis

- [139] L. Lukashuk, K. Föttinger, E. Kolar, C. Rameshan, D. Teschner, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, N. Yigit, H. Li, E. McDermott, M. Stöger-Pollach, G. Rupprechter, *Journal of Catalysis* **2016**, *344*, 1.
- [140] P. Mars, D. W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Suppl. 1* **1954**, *3*, 41.
- [141] C. Doornkamp, V. Poncet, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *162*, 19.
- [142] C.-Y. Liu, C.-F. Chen, J.-P. Leu, *Sensors and Actuators B* **2009**, *137*, 700.
- [143] S. Vetter, S. Haffer, T. Wagner, M. Tiemann, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, *206*, 133.
- [144] S. Vladimirova, V. Krivetskiy, M. Rumyantseva, A. Gaskov, N. Mordvinova, O. Lebedev, M. Martyshov, P. Forsh, *Sensors* **2017**, *17*, 2216.
- [145] R. Jain, E. S. Gnanakumar, C. S. Gopinath, *ACS omega* **2017**, *2*, 828.
- [146] X.-L. Xu, E. Yang, J.-Q. Li, Y. Li, W.-K. Chen, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 384.
- [147] X. L. Xu, J. Q. Li, *Surface Science* **2011**, *605*, 1962.
- [148] M. Hübner, C. E. Simion, A. Tomescu-Stănoiu, S. Pokhrel, N. Bârsan, U. Weimar, *Sensors and Actuators B* **2011**, *153*, 347.
- [149] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature* **2009**, *458*, 746.
- [150] P. M. Kouotou, H. Vieker, Z. Y. Tian, P. H. Tchoua Ngamou, A. El Kasmi, A. Beyer, A. Götzhäuser, K. Kohse-Höinghaus, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3359.
- [151] M. Ladd, R. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography: Analysis by X-Rays and Neutrons*, 5. Auflage, Springer Science+Buisness Media, New York **2013**.
- [152] S. K. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Pratices*, 3. Auflage, Springer-Verlag; Capital Publishing Company, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London **2015**.
- [153] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* **1918**, *2*, 98.
- [154] C. Weidenthaler, *Nanoscale* **2011**, *3*, 792.
- [155] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nature Nanotech.* **2011**, *6*, 534.
- [156] M. Thommes, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 1059.
- [157] M. Thommes, K. A. Cychosz, *Adsorption* **2014**, *20*, 233.
- [158] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
- [159] M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark, *Langmuir* **2006**, *22*, 756.
- [160] S. Brunbauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [161] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, 1. Auflage, Micromeritics Instrument Corp., USA **1997**.
- [162] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [163] R. Guillet-Nicolas, R. Ahmad, K. A. Cychosz, F. Kleitz, M. Thommes, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4351.
- [164] J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2013**, *437*, 3.
- [165] J. C. Groen, L. A.A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *60*, 1.

8. Quellenverzeichnis

- [166] O. Kadlec, M. M. Dubinin, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, 31, 479.
- [167] P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für technische Physik* **1931**, 12, 593.
- [168] R. López, R. Gómez, *J Sol-Gel Sci Technol* **2012**, 61, 1.
- [169] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, *Technical Gazette* **2011**, 18, 117.
- [170] Daniel Meixner. *Optische Aktivierung zur Selektivitätssteigerung gegenüber reduzierenden Gasen eines Ozonsensors auf Halbleiterbasis* **2015**, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen.
- [171] Umweltsensortechnik GmbH, Betriebsanweisung: *MOX gas sensors: Calculation of the operating temperature* **2016**.
- [172] H. Yen, Y. Seo, R. Guillet-Nicolas, S. Kaliaguine, F. Kleitz, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10473.
- [173] J. P. Singh, S. O. Won, W. C. Lim, I.-J. Lee, K. H. Chae, *Journal of Molecular Structure* **2016**, 1108, 444.
- [174] L. B. McCusker, R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 36.
- [175] M. Sakeye, S. Ziller, H. Amenitsch, M. Lindén, J.-H. Smått, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 1854.
- [176] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, West Sussex **2003**.
- [177] Y. Xu, Z. Liu, D. Chen, Y. Song, R. Wang, *Progress in Natural Science: Materials International* **2017**, 27, 197.
- [178] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W.M. Lau, A. R. Gerson, R. S.C. Smart, *Applied Surface Science* **2011**, 257, 2717.
- [179] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.* **2004**, 36, 1564.
- [180] P. Masset, J.-Y. Poinso, P. J.-C., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, 83, 457.
- [181] C.-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien, *Thermochimica Acta* **2008**, 473, 68.
- [182] J. Majzlan, A. N. Alpers, C. B. Koch, R. B. McCleskey, S. C.B. Myneni, J. M. Neil, *Chemical Geology* **2011**, 284, 296.
- [183] M. C. D'Antonio, A. Wladimirsky, D. Palacios, L. Coggiolaa, A. C. Gonzalez-Baro, E. J. Baran, R. C. Mercader, *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 445.
- [184] H. S. C. O'Neill, A. Navrotsky, *American Mineralogist* **1983**, 68, 181.
- [185] C. Stella, N. Soundararajan, K. Ramachandran, *AIP Advances* **2015**, 5, 87104.
- [186] K. Wieczorek-Ciurowa, A. J. Kozak, *J. Therm. Anal. Cal.* **1999**, 58, 647-451.
- [187] P. Melnikov, V. A. Nascimento, I. V. Arkhangelsky, L. Z. Z. Consolo, L. C. S. de Oliveira, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, 115, 145.
- [188] K. H. Stern, *J. Phys Chem Ref. Data* **1972**, 1, 747.
- [189] A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, *Results in Physics* **2017**, 7, 3007.
- [190] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4151.
- [191] W. B. White, B. A. DeAngelis, *Spectrochim. Acta, Part A* **1967**, 23A, 985.
- [192] S. J. Oh, D. C. Cook, H. E. Townsend, *Hyperfine Interact.* **1998**, 112, 59.
- [193] P. S. Sidhu, *Clays and Clay Minerals* **1988**, 36, 31.

8. Quellenverzeichnis

- [194] K. Kirchberg, A. Becker, A. Bloesser, T. Weller, J. Timm, C. Suchomski, R. Marschall, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 27126.
- [195] M. Hanesch, *Geophysical Journal International* **2009**, 177, 941.
- [196] J. Chandradass, A. H. Jadhav, K. H. Kim, H. Kim, *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 517, 164.
- [197] N. M. Deraz, O. H. Abd-Elkader, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 8632.
- [198] P. Terzioğlu, S. Yucel, *BioResources* **2012**, 7, 5435.
- [199] A. M. Hofmeister, H. Cynn, P. C. Burnley, C. Meade, *American Mineralogist* **1999**, 84, 454.
- [200] R. Köferstein, T. Walther, D. Hesse, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 6509.
- [201] Z. Wang, D. Schiferl, Y. Zhao, H. S. C. O'Neill, *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, 2317.
- [202] Q. Chen, Z. J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 3156.
- [203] V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, M. R. Phadatare, S. H. Pawar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2013**, 332, 48.
- [204] R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus, *RSC Adv.* **2015**, 5, 71491.
- [205] R. Winpenny, *Molecular Cluster Magnets*, World Scientific, Singapur **2012**.
- [206] N. Pailhé, A. Wattiaux, M. Gaudon, A. Demourgues, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, 181, 1040.
- [207] C. Weinberger, T. Heckel, P. Schnippering, M. Schmitz, A. Guo, W. Keil, H. C. Marsmann, C. Schmidt, M. Tiemann, R. Wilhelm, *Nanomaterials* **2019**, 9, 249.

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Photonischer Effekt der Pfauenfeder (linke Seite) durch eine geordnete Nano-Struktur von Melanin-Einheiten (rechte Seite). ^[3]	3
Abbildung 2: Wichtige Kenngrößen geordnet-nanoporöser Materialien am Beispiel eines hexagonalen Porensystems.(varierte Darstellung aus Referenz ^[20])	3
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Pecchini-Prozesses. ^[31]	5
Abbildung 4: Linke Seite: Phasendiagramm des ternären Gemisches Wasser; n-Butanol und Pluronic P-123 [®] (Summenformel E ₂₀ P ₇₀ E ₂₀) bei der Temperatur $T = 25^{\circ}\text{C}$. ^[39]	6
Abbildung 5: SBA- 15 Silica mit hexagonaler Porenstruktur in Vorderansicht (links) und im Querschnitt (rechts) für drei Fälle der hydrothermalen Behandlung (varierte Darstellung aus Referenz ^[48]):	8
Abbildung 6: Darstellung der möglichen Anordnungen der Silanol-Gruppen auf der Oberfläche des Siliziumdioxids (varierte Darstellung aus Referenz ^[49]), die entscheidend für dessen Polarität sind. Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien dargestellt	8
Abbildung 7: Synthese von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid in einem KIT-6 mit dem "Hard-Templat"-Verfahren.	10
Abbildung 8: Spinel-Struktur im Kugelmodell: ^[97] Die Sauerstoffatome (rot) bilden eine dichteste Kugelpackung aus, in deren Tetraeder- und Oktaederplätzen die Metallkationen A ²⁺ (hellblau) und B ³⁺ (dunkelblau) verteilt sind.	14
Abbildung 9: Aufspaltung der d-Orbitale des Co ³⁺ -Ions im oktaedrischen Ligandenfeld (linke Seite) und des Co ²⁺ -Ions im tetraedrischen Ligandenfeld (rechte Seite). ^[97]	15
Abbildung 10: Durch das äußere Magnetfeld H induzierte Magnetisierung M eines ferromagnetischen (blau) superparamagnetischen (violett) und paramagnetischen (grün) Materials [varierte Darstellung aus Referenz ^[105]]	17
Abbildung 11: a) Schematische Darstellung der Weiß'schen Bezirke in einem polykristallinen Material. ^[104]	18
Abbildung 12: Koerzitivkraft H_c in Abhängigkeit zur Größe des magnetischen Nanopartikels.....	18
Abbildung 13: a) Anordnung der magnetischen Momente der Metall-Kationen A ²⁺ und B ³⁺ in den Teilgittern der Spinel-Struktur.....	19
Abbildung 14: Bandschema eines n -Halbleiters (linke Seite) und p -Halbleiters (rechte Seite). ^[113]	20
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Vorgänge in einer einfachen elektrochemischen Zelle.	21
Abbildung 16: Aufbau eines Sensorsubstrates zur Widerstandsmessung von Metalloxid-Partikel-Filmen. ^[125]	22
Abbildung 17: Bandstruktur eines n -Typ Halbleiters bei Exposition eines oxidierenden Gases (CO) mit den Abstand z von der Oberfläche ($z=0$; rechte Seite) zur Mitte des Partikels (linke Seite). ^[130]	23
Abbildung 18: Linke Seite: Schematische Darstellung der Veränderung der Ladungsträgerverteilung innerhalb von Metalloxid-Partikeln (n -Typ-Halbleiter) bei Kontakt mit Luft (Ionosorptionsmodell).	23

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 19: Linke Seite: Schematische Darstellung der Veränderung der Ladungsträgerverteilung innerhalb von Metalloxid-Partikeln (p-Typ-Halbleiter) bei Kontakt mit Luft (Ionosorptionsmodell).	24
Abbildung 20: Oben: Zweidimensionale Darstellung (x-z-Ebene) eines Metalloxid-Filmes bei Exposition eines Gases. Die gelben Pfeile geben die Richtung des Gasflusses an. ^[132]	24
Abbildung 21: Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften eines Metalloxid-Films (n-Typ-Halbleiter) von dessen Partikelgröße D bei Kontakt mit Luft (Ionosorptionsmodell): ^[129] Oben: Partikelgröße D deutlich größer als Breite der durch Gaskontakt gebildeten Verarmungsrandschicht 2δ	25
Abbildung 22: Schematischer Aufbau für die Röntgenpulverdiffraktometrie (übersetzt aus Referenz ^[152]).	29
Abbildung 23: Röntgenbeugung an den Atomen A_1 und A_2 eines Kristallgitters mit den Netzebenenabstand d (variierte Darstellung aus Referenz ^[151]). θ bezeichnet den Einfallswinkel des Strahls. Die Punkte Q und R stellen eine gedachte Verlängerung des einfallenden bzw. gebeugten Röntgenstrahles dar.	30
Abbildung 24: Einteilung der sechs Arten von Physisorptionsisothermen (links) und die fünf Formen der Hysterese (rechts). Der Punkt B in der Physisorptionsisotherme des Typs II bezeichnet die Ausbildung der Monolage. ^[158]	32
Abbildung 25: Desorption des Adsorptivs bei einem Netzwerk von verengten Poren. ^[156]	35
Abbildung 26: Normiertes Röntgenpulverdiffraktogramm im Bereich des Einfallswinkels $2\theta = 20^\circ$ - 80° (grau; kompakt) eines Cobalt(II,III)oxids (Co_3O_4) und die theoretische Anpassung der Reflexe 311 ; 511 und 440 mittels der Lorentz-Funktion (rot; gestrichelt).....	36
Abbildung 27: In dieser Arbeit verwendetes Sensorsubstrat der Firma UMWELTSENSORTECHNIK GMBH (links oben) und der entsprechende Querschnitt entlang der eingezeichneten roten Linie (unten; variiert aus Referenz ^[170]).	40
Abbildung 28: Versuchsaufbau für die resistive Gasmessung.	41
Abbildung 29: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 0,55^\circ$ - 3°) der Cobalt(II,III)oxide hergestellt mit „Incipient-Wetness“ (3.IZ) und „Solid-State-Grinding“ (1.IZ) nach Entfernen des KIT-6-80 (linke Seite) bzw. KIT-6-140 (rechte Seite).	47
Abbildung 30: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) der Cobalt(II,III)oxide nach Entfernen des KIT-6 hergestellt mit „Incipient-Wetness“ (3.IZ; rot) und „Solid-State-Grinding“ (1.IZ; grau) nach Entfernen des KIT-6-80.	47
Abbildung 31: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die daraus bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) der Cobalt(II,III)oxide hergestellt mit „Solid-State-Grinding“ und „Incipient-Wetness“ nach Entfernen des a) KIT-6-80 und b) KIT-6-140	48
Abbildung 32: Vergleich der Porengrößenverteilung $D_{P,BJH}$ bestimmt aus Adsorptionsast (grau) und Desorptionsast (violett) der Physisorptionsisotherme des mit dem „Incipient-Wetness“ Verfahren hergestellten Cobalt(II,III)oxid.	49

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 33: Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (50kX; 200kX (oben links)) des mit "Solid-State-Grinding" in einem KIT-6-80 hergestellten Materials.....	50
Abbildung 34: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von <i>bulk</i> -Cobalt(II,III)oxid hergestellt unter den Atmosphären Luft (orange) oder in N ₂ (grau).....	51
Abbildung 35: N ₂ -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) von-Cobalt(II,III)oxid (<i>bulk</i> -Form) hergestellt unter den Atmosphären Luft (orange) oder N ₂ (grau).	52
Abbildung 36: Röntgenpulverdiffraktogramm (Linke Seite; $2\theta = 0,55^\circ\text{-}3^\circ$; Rechte Seite: $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6 unter den Atmosphären Luft (cyan) oder N ₂ (rot).....	53
Abbildung 37: N ₂ -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) von einem Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6 in Luft (cyan) sowie unter N ₂ -Atmosphäre (rot).....	53
Abbildung 38: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie a) 50kx; sowie 150kX (jeweils oben links) b) 5kX bzw. 10kX des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6-140 in Luft (linke Seite) und N ₂ (rechte Seite).	54
Abbildung 39: XPS-Spektrum (Survey-Modus) des in Luft hergestellten nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (Zuordnung der Peaks gemäß der Referenzen ^[177,178]).....	55
Abbildung 40: Co _{2p} -Spektrum (linke Seite) sowie O _{1s} -Spektrum (rechte Seite) für das in Luft (cyan) und Stickstoff (rot) hergestellte Cobalt(II,III)oxid. Im Co _{2p} -Spektrum ist zusätzlich die aus Referenz ^[148] entnommene Anpassung für Co ₃ O ₄ dargestellt (blau) Im O _{1s} Spektrum sind zusätzlich die theoretischen Fits ^[177] der Sauerstoff-Spezies Gittersauerstoff (gestrichelt; violett); Hydroxid-Ion (gestrichelt; rot) und adsorbiertes Carbonat/Wasser (gestrichelt; schwarz) dargestellt.	56
Abbildung 41: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von reinem Cobalt(II,III)oxid (schwarz) zusammen mit 10mol% Nickel versetzten Cobalt(II,III)oxid (violett)	57
Abbildung 42: N ₂ -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) von Cobalt(II,III)oxid (schwarz) im Vergleich zum mit Nickel(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid (violett).....	57
Abbildung 43: Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (Survey-Modus) des mit Nickel modifizierten Cobalt(II,III)oxids. (Zuordnung der Peaks gemäß der Referenzen ^[177,178])	58
Abbildung 44: Co _{2p} -(linke Seite) sowie O _{1s} -Spektrum (rechte Seite) des mit Nickel modifizierten Cobalt(II,III)oxids.	59
Abbildung 45: Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (50kx sowie 150kx (oben links)) des reinen (links) und Nickel(II) modifizierten (rechts) Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6-140.....	59
Abbildung 46: Röntgenpulverdiffraktogramm (Linke Seite; $2\theta = 0,55^\circ\text{-}3^\circ$; Rechte Seite: $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) von Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit 10mol% Fe(II) (blau) bzw. 10mol% Fe(III) (braun). .	61

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 47: Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (<i>Survey</i> -Modus; Zuordnung der Peaks gemäß der Referenzen ^[177,178]) des Cobalt(II,III)oxids modifiziert mit Eisen (II) (linke Seite; blaue Linie) und Eisen(III) (rechte Seite; braune Linie).....	62
Abbildung 48: Linke Seite: Fe _{2p} -Spektrum des mit Fe(II) (blau) und Fe(III) (braun) modifizierten Cobalt(II,III)oxids.	62
Abbildung 49: Aus XPS erhaltenes Co _{2p} (linke Seite) sowie O _{1s} -Spektrum (rechte Seite) für das mit Eisen(II) (blau) bzw. das mit Eisen (III) (braun) modifizierten Cobalt(II,III)oxid.	63
Abbildung 50: N ₂ -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (schwarz) im Vergleich zum mit Eisen(II) (blau) bzw. Eisen(III) (braun) modifizierten Cobalt(II,III)oxid.	64
Abbildung 51: Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (50kx sowie 150kx (jeweils oben links)) des mit Eisen(II) (linke Seite) bzw. Eisen(III) (rechte Seite) modifizierten Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem <i>KIT-6</i>	65
Abbildung 52: Infrarot-Spektrum des Cobalt(II)nitrat+Eisen(II)sulfat-Gemisches im Vergleich zu nanoporösem Cobalt(II,III)oxid (bei 250 °C umgesetzt; schwarz); sowie zu mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid umgesetzt bei 250 °C (rot) bzw. 500 °C (grün).....	66
Abbildung 53: Röntgenpulverdiffraktogramm (Linke Seite; $2\theta = 0,55^\circ\text{-}3^\circ$; Rechte Seite: $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der <i>y</i> -Achse verschoben) von Cobalt(II,III)oxid hergestellt bei 250°C (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit 10mol% Eisen(II) hergestellt bei 250°C (rot); 350°C (blau) und 500°C (grün).	67
Abbildung 54: N ₂ -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids hergestellt bei 250 °C (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit 7,5 w% Eisen(II) hergestellt bei 250 °C (rot); 350 °C (blau) und 500 °C (grün).	67
Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramm (Linke Seite; $2\theta = 0,55^\circ\text{-}3^\circ$; Rechte Seite: $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der <i>y</i> -Achse verschoben) von nanoporösem Cobalt(II,III)oxid (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit 10mol% Eisen(II) jeweils hergestellt in einem <i>SBA-15</i>	68
Abbildung 56: N ₂ -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit-Eisen(II) (blau) hergestellt in einem <i>SBA-15</i> bzw. <i>KIT-6</i> (magenta).	69
Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der <i>y</i> -Achse verschoben) von reinem nanoporösem Cobalt(II,III)oxid (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Eisen(II) in dem Verhältnis Co:Fe = 8:1 (blau); Co:Fe = 4:1 (orange); Co:Fe = 2,33:1 (magenta); Co:Fe = 2:1 (violett) und Co:Fe = 1:1 (cyan).	70

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 58: N ₂ -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die entsprechende Porengrößenverteilung (rechte Seite) des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids (schwarz) im Vergleich zu Cobalt(II,III)oxid modifiziert mit Eisen(II) in dem Verhältnis Co:Fe = 8:1 (blau); Co:Fe = 4:1 (orange); Co:Fe = 2,33:1 (magenta); Co:Fe = 2:1 (violett) und Co:Fe = 1:1 (cyan)	71
Abbildung 59: Verlauf der gemessenen Feuchtigkeit während der Messungen.	72
Abbildung 60: Am Gasmischer eingestellte (schwarz) sowie die am Messausgang mittels elektrochemischen Sensors gemessene (blau) Konzentration von Kohlenmonoxid.....	73
Abbildung 61: Vergleich der gemessenen CO ₂ - (linke Seite) bzw. CO-Konzentration (rechte Seite) in Abhängigkeit zur Messzeit t der kommerzielle erhältlichen Gasbeutel PLASTIGAS®.....	73
Abbildung 62: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0) c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6 unter Luft (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv)	75
Abbildung 63: Gasmessung im Konzentrationsbereich $c(\text{CO})$ 10 ppm – 30 ppm für das Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6 (Luftatmosphäre).....	76
Abbildung 64 a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0) c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6 unter Luft (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv)	77
Abbildung 65: Sensorantwort R/R_0 in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $c(\text{CO})$ bei niedriger Feuchtigkeit von Sensor 1 (Dreieck; violett) und Sensor 2 (Quadrat; cyan) für den Lauf 1 (links) und Lauf 2 (rechts).....	78
Abbildung 66: Ansprechzeit t_{90} in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $c(\text{CO})$ bei niedriger Feuchtigkeit von Sensor 1 (Dreieck; violett) und Sensor 2 (Quadrat; cyan) für den Lauf 1(links) und Lauf 2 (rechts).....	79
Abbildung 67: Doppeltlogarithmische Auftragung der aus dem Widerstand R ermittelten Leitfähigkeit G gegen den Partialdruck des KohlenmonOxids $p(\text{CO})$ von Sensor 1 für den ersten (schwarz) und zweiten Lauf (rot).	80
Abbildung 68: Vergleich der Sensorantwort (R/R_0) von Sensor 1 (lila) und Sensor 2 (cyan) nach Lauf 1 (linke Seite) und Lauf 2 (rechte Seite) für den Fall der mittleren Feuchtigkeit.	81
Abbildung 69: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0) c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6 unter N ₂ (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv)	83
Abbildung 70: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0) c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids hergestellt in einem KIT-6 unter N ₂ (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv)	84
Abbildung 71: Schematische Darstellung der Verteilung der Partikel von Cobalt(II,III)oxid hergestellt in Luft (linke Seite) und N ₂ -Atmosphäre (rechte Seite) auf dem Sensorsubstrat. Die roten Kreise zeigen Stellen mit schlechter Kontaktierung des Sensorfilms mit dem Substrat an.	85

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 72: Sensorantwort R/R_0 (links) und Ansprechzeit t_{90} (rechts) in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $\alpha(\text{CO})$ bei niedriger Feuchtigkeit von Sensor 1 (Dreieck; blau) und Sensor 2 (Quadrat; rot) für den Lauf 1.	85
Abbildung 73: Vergleich der Sensorantwort (R/R_0) von Sensor 1 (blau) und Sensor 2 (rot) nach Lauf 1 (links) und Lauf 2 (rechts) für den Fall der mittleren Feuchtigkeit. .	86
Abbildung 74: Sensorantwort (R/R_0) des unter Luft (rot) und N_2 -Atmosphäre (orange) hergestellten Cobalt(II,III)oxids bei niedriger (links) und mittlerer Feuchtigkeit (rechts).	87
Abbildung 75: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0 ; c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids modifiziert mit 6w% Ni(II) (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv)	88
Abbildung 76: a) Gemessener Widerstand R b) Sensorantwort (R/R_0 ; c) Temperatur T_H des Cobalt(II,III)oxids modifiziert mit 6w% Ni(II) (Sensor 1: rot; Sensor 2: oliv)	89
Abbildung 77: Sensorantwort (R/R_0) (linke Seite) und Ansprechzeit t_{90} (rechte Seite) in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $\alpha(\text{CO})$ bei niedriger Feuchtigkeit von Sensor 1 (Dreieck; schwarz) und Sensor 2 (Quadrat; grau) für den Lauf 1.	90
Abbildung 78: Linke Seite: Vergleich der Sensorantwort (R/R_0) von Sensor 1 nach Lauf 1 (schwarz) und Lauf 2 (lila).	91
Abbildung 79: Linke Seite: Sensorantwort (R/R_0) in Abhängigkeit der angebotenen CO-Konzentration $\alpha(\text{CO})$ bei mittlerer Feuchte von Sensor 1 (Dreieck; blau) und Sensor 2 (Quadrat; cyan) für den Lauf 1.	91
Abbildung 80: Relative Masse m_{rel} (schwarz) sowie die gemessene Temperatur T (grau) in Abhängigkeit der Zeit t eines aus wässriger Lösung erhaltenen Gemisches von Eisen(III)-Nitrat und Magnesium(II)-Nitrat (Verhältnis Fe/Mg = 2).	92
Abbildung 81: Linke Seite: Differentielle-Thermoanalyse (violett) und die differentielle Thermogravimetrie (dunkelgelb) aufgetragen gegen die Messzeit t	92
Abbildung 82: Linke Seite: Relative Masse m_{rel} (schwarz) sowie die gemessene Temperatur T (grau) in Abhängigkeit der Zeit t eines aus ethanolischer Lösung erhaltenen Gemisches von Eisen(III)nitrat und Magnesium(II)nitrat (Verhältnis Fe/Mg = 2).	93
Abbildung 83: Links: Differentielle Thermogravimetrie (dunkelgelb) aufgetragen gegen die Messzeit t . Rechts: Aus der Massenspektroskopie der Syntheseatmosphäre erhaltene Ionenströme für die Massezahl/Ladungs-Verhältnisse $m/z = 18$ (H_2O^+ , blau) sowie $m/z=46$ (NO_2^+ , pink).	94
Abbildung 84: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y -Achse verschoben) des Präkursor-Gemisches erhalten aus wässriger (linke Seite; schwarze Linie) und ethanolischer Lösung (rechte Seite; rote Linie) nach einer thermischen Behandlung von 500°C	94
Abbildung 85: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, zur Klarheit entlang der y -Achse verschoben) des getrockneten Präkursor-Gemisches aus ethanolischer Lösung bei der Umsetzungstemperatur 500°C (rot) sowie nach einer Nachbehandlung des so hergestellten Materials bei 800°C (braun) und 900°C (cyan). Die die blauen Pfeile zeigen das Auftreten von Eisenoxid an und die	

9. Abbildungsverzeichnis

orangenen Pfeile repräsentieren die theoretischen Reflexlagen des Magnesiumferrits (JCPDS: 73-2410)	95
Abbildung 86: Thermogravimetrische Analyse des Metallsalz-Gemisches (schwarz) und Metallsalz@SBA-15-Komposit (magenta)	96
Abbildung 87: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix. Die initiale thermischen Behandlung des MgFe_2O_4 @SBA-15-Komposites war 500°C (braun) und es wurde bei den Temperaturen 800°C (rot) bzw. 900°C (cyan) erneut thermisch behandelt.	96
Abbildung 88: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des Magnesiumferrits jeweils nach Entfernen der Strukturmatrix hergestellt mit dem "Two-Solvent"- (dunkelgelb) und dem Schmelzimpregnierungs-Verfahren (oliv) im Vergleich zu dem mit der "Wet-Impregnation"-Methode bei 800°C hergestellten Material (rot).	97
Abbildung 89: Raman-Spektrum (zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) der Magnesiumferrite hergestellt in einem SBA-15 mit der "Two-Solvent"-Methode (900°C) und der "Wet-Impregnation"-Methode (800°C). Die Zahlen stellen die jeweiligen Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Peak-Maxima dar.	98
Abbildung 90: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 0,55^\circ$ - 3°) von SBA-15-100 (schwarz) und de, MgFe_2O_4 @SBA-15-Komposit nach einer thermischen Behandlung bei 900°C (rot).	99
Abbildung 91: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) und daraus bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) des SBA-15-100 (schwarz) im Vergleich zu dem MgFe_2O_4 @SBA-15-Komposit nach Umsetzung bei 900°C (violett).	99
Abbildung 92: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) und daraus bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) des mit der "Two-Solvent" Methode in einem SBA-15-100 (grau) sowie in einem SBA-15-140 (dunkelgelb) hergestellten Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix.	100
Abbildung 93: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (linke Seite; Vergrößerungsstufe: 50kX sowie 150kX (im Bild oben links)) sowie der Transmissionselektronenmikroskopie (Vergrößerungsstufe: 150kX; rechte Seite) des Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix hergestellt mit der "Two-Solvent"-Methode in einer SBA-15-140.	101
Abbildung 94: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) der Magnesiumferrite hergestellt aus in wässriger Lösung gefällten Hydroxiden, die aus der Kombination der Metallsalze Magnesiumnitrat und Eisen(II)chlorid (rot) und andererseits Magnesium(II)nitrat und Eisen(III)nitrat (schwarz) erhalten wurden.	102
Abbildung 95: Raman-Spektrum der Magnesiumferrite hergestellt aus in wässriger Lösung gefällten Hydroxiden, die aus der Kombination der Metallsalze Magnesium(II)nitrat und Eisen(II)chlorid (rot) und andererseits Magnesium(II)nitrat und Eisen(III)nitrat (schwarz) erhalten wurden.	103

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 96: N ₂ -Physisorptionsisothermen (linke Seite) und dazugehörige Porengrößenverteilung (rechte Seite) der Magnesiumferrite hergestellt aus in wässriger Lösung gefällten Hydroxiden, die aus der Kombination der Metallsalze Magnesium(II)nitrat und Eisen(II)chlorid (rot) und andererseits Magnesium(II)nitrat und Eisen(III)nitrat (schwarz) erhalten wurden.	103
Abbildung 97: Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie (links: 20kX; rechts: 100kX) des mit der Fällungsmethode hergestellten Magnesiumferrits.	104
Abbildung 98: Linke Seite: Thermogravimetrische Analyse des Eisen(III)-Nitrat/Magnesium(II)-Nitrat-Präkursors nach Zugabe einer äquimolaren Menge an Citronensäure.	105
Abbildung 99: Linke Seite: Aus der Analyse der Syntheseatmosphäre erhaltene Ionenstrom für die Massezahl/Ladungsverhältnisse $m/z = 44$ (CO ₂ ⁺ ; oliv) sowie $m/z = 46$ (NO ₂ ⁺ ; magenta)	105
Abbildung 100: Linke Seite: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des aus wässriger Metallsalz-Lösung erhaltenen Präkursor-Gemisches ohne (schwarz) und mit Zugabe von Citronensäure (rot) nach einer thermalen Behandlung bei 500°C.	106
Abbildung 101: N ₂ -Physisorptionsisotherme (linke Seite) und daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (rechte Seite) für das Magnesiumferrit hergestellt mit dem "Sol-Ge"-Verfahren.	107
Abbildung 102: Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (links: 20kX; rechts: 100kX) des mit dem "Sol-Ge"-Verfahren hergestellten Magnesiumferrits.	107
Abbildung 103: N ₂ -Physisorptionsisotherme (linke Seite) und daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (rechte Seite) für das als Strukturmatrix verwendete SBA-15 (schwarz) im Vergleich zu den mit der "Wet-Impregnation"-Verfahren hergestellten Co ₃ O ₄ @SBA-15-Kompositen hergestellt aus einer Präkursor-Lösung ohne (blau) und mit Citronensäure (rot).	108
Abbildung 104: Schematische Darstellung des Wachstums des Cobalt(II,III)oxids (hier gelb) in den Poren der Strukturmatrix für den Fall der Präkursor-Lösung ohne (linke Seite) und mit (rechte Seite) Zugabe von Citronensäure.	109
Abbildung 105: N ₂ -Physisorptionsisotherme (linke Seite) und daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (rechte Seite) für das als Strukturmatrix verwendete SBA-15-140 (schwarz) im Vergleich zu den mit dem "Wet-Impregnation"-Verfahren hergestellten MgFe ₂ O ₄ @SBA-15-Kompositen hergestellt aus einer bei Raumtemperatur (grün) bzw. 60°C (braun) behandelten Präkursor-Lösung.	109
Abbildung 106: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des mit der Kombination aus dem "Wet-Impregnation"-Verfahrens mit dem "Sol-Ge"-Verfahren bei Raumtemperatur hergestellten MgFe ₂ O ₄ @SBA-15-Komposites (grün) im Vergleich zum Magnesiumferrit nach Entfernen des SBA-15 (Rührtemperatur: RT: violett; 60 °C: cyan).	110

9. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 107:** N₂-Physisorptionsisotherme (linke Seite) und daraus abgeleitete Porengrößenverteilung (rechte Seite) des mit der Kombination aus dem „*Wet-Impregnation*“-Verfahrens mit dem „*Sol-Ge*“-Verfahren hergestellten Magnesiumferrits nach Entfernung der Strukturmatrix (Rührtemperatur: RT: violett; 60 °C: cyan)..... 111
- Abbildung 108:** Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° ; zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben) des Magnesiumferrits nach Entfernen der Strukturmatrix nach einer thermischen Behandlung des MgFe₂O₄@ SBA- 15-Komposites bei 500°C (violett) und einer weiteren thermischen Behandlung bei 900°C (braun)..... 112
- Abbildung 109:** Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (links: 20kX; rechts: 50kX für das Magnesiumferrit hergestellt in einem SBA- 15-140 mit der Kombination des „*Wet-Impragnation*“-Verfahrens mit dem „*Sol-Ge*“-Verfahren. 112
- Abbildung 110:** Linke Seite: Infrarot-Spektrum (Transmission) eines Magnesiumferrit Referenzmaterials (Fällungsmethode; schwarz) im Vergleich zu dem mit einer Kombination des „*Wet-Impregnation*“-Verfahrens mit dem „*Sol-Ge*“-Verfahren hergestellten MgFe₂O₄@ SBA- 15-Komposites (blau) und desselben Materials nach dreimaliger Behandlung in 2M Natriumhydroxid bei 60°C (rot)..... 113
- Abbildung 111:** Infrarot-Spektrum (Transmission) des mit Natriumhydroxid behandelten MgFe₂O₄@ SBA- 15 Komposites im Vergleich zu der Nachbehandlung mit methanolischer Salzsäure (rot) und Essigsäure (blau). 114
- Abbildung 112:** Raman-Spektrum (zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben, linke Seite): und Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 20^\circ$ - 80° , zur Klarheit entlang der y-Achse verschoben, rechte Seite) der Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der Fällungsmethode (schwarz); dem „*Sol-Ge*“-Verfahren (blau) und der „*Two-Solvent*“-Methode (dunkelgelb)..... 115
- Abbildung 113:** Messung das magnetischen Momentes μ bei 10 K (link Seite) und 300 K (rechte Seite) der Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der Fällungsmethode (schwarz); dem „*Sol-Ge*“-Verfahren (blau) und der „*Two-Solvent*“-Methode (dunkelgelb). 115
- Abbildung 114:** Magnetisierung M aufgetragen gegen die inverse Feldstärke H^{-1} für die Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der „*Sol-Ge*“-Verfahren (blau). .. 116
- Abbildung 115:** Magnetisierung M aufgetragen gegen die inverse Feldstärke H^{-1} für die Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der Fällungsmethode (linke Seite; schwarz) und der „*Two-Solvent*“-Methode (rechte Seite; dunkelgelb). 117
- Abbildung 116:** UV-Vis-Spektrum (linke Seite) sowie dazugehöriger $Tauc$ -Plot für den Fall des direkten Elektronen-Überganges (rechte Seite) mit Bestimmung der Bandlücke durch den Schnittpunkt des linearen Bereiches (orange; gestrichelt) mit der x-Achse ($y = 0$) (rot; gestrichelt) für Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit a) Fällungsmethode (schwarze Linie); 118

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Nanoporöse Metalloxide hergestellt mit dem “ <i>Hard-Templat</i> “-Verfahren	13
Tabelle 2: Konfiguration der in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetall-Kationen in der oktaedrischen (Oktr.) bzw. tetraedrischen (Tetr.) Koordination mit der entsprechenden Ligandenfeldstabilisierungsenergie $LFSE_{oktr.}$ bzw. $LFSE_{tetr.}$ (aus Referenz ^[99]) und der daraus gemäß Gleichung (5) berechnete Oktaederplatzpräferenzenergie ($OPSE$).....	16
Tabelle 3: Die Gitterkonstante a sowie die Kristallitgröße D für das mit den unterschiedlichen Methoden hergestellten Cobalt(II,III)oxid.	48
Tabelle 4: N ₂ -Physisorptionsanalyse für das mit den unterschiedlichen Methoden hergestellten nanoporöse Cobalt(II,III)oxid. Die Werte in den eckigen Klammern stammen aus Referenz ^[73]	49
Tabelle 5: Aus der Energiedispersive-Röntgenspektroskopie bestimmte elementare Zusammensetzung des Cobalt(II,III)oxids hergestellt mit der “ <i>Solid-State-Grinding</i> “-Methode in einem KIT-6-80.	50
Tabelle 6: Kristallitgröße D für die <i>bulk</i> -Cobalt(II,III)oxide hergestellt unter den verschiedenen Syntheseatmosphären.	51
Tabelle 7: N ₂ -Physisorptionsanalyse für <i>bulk</i> -Cobalt(II,III)oxid hergestellt	52
Tabelle 8: N ₂ -Physisorptionsanalyse vom nanoporösem Cobalt(II,III)oxid hergestellt in verschiedenen Syntheseatmosphären.....	54
Tabelle 9: Aus der XPS-Messung (<i>Survey-Modus</i>) ermittelte elementare Zusammensetzung.	56
Tabelle 10: Aus den theoretischen Fits bestimmter Anteil (in %) und berechneter Anteil am Metalloxid (in at%) der einzelnen Sauerstoffspezies auf der Cobalt(II,III)oxid Oberfläche.....	56
Tabelle 11: N ₂ -Physisorptionsanalyse für das reine sowie mit Nickel(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid.	58
Tabelle 12: Aus dem <i>Survey-Modus</i> ermittelte elementare Zusammensetzung	58
Tabelle 13: Elementaren Zusammensetzung des reinen und mit Nickel(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6.	60
Tabelle 14: Nach Scherrer berechnete Kristallitgröße für mit Eisen modifiziertes Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6.....	61
Tabelle 15: Aus dem <i>Survey-Modus</i> ermittelte elementare Zusammensetzung	62
Tabelle 16: Ergebnisse der N ₂ -Physisorptionsanalyse für das reine sowie das mit Eisen modifizierte Cobalt(II,III)oxid.	64
Tabelle 17: Elementaren Zusammensetzung des mit Eisen(II) bzw. Eisen(III) modifizierten Cobalt(II,III)oxid hergestellt in einem KIT-6.	65
Tabelle 18: Zuordnung der im Infrarot-Spektrum auftretenden Schwingungsbanden.	66
Tabelle 19: N ₂ -Physisorptionsanalyse für das reine sowie mit Eisen(II) modifizierten Cobalt(II,III)oxid.	68
Tabelle 20: N ₂ -Physisorptionsanalyse für das reine sowie das mit Eisen(II) modifizierte Cobalt(II,III)oxid.	69
Tabelle 21: N ₂ -Physisorptionsanalyse für das reine sowie mit Eisen(II) modifizierte Cobalt(II,III)oxid.	71

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 22: Strukturelle Eigenschaften der verwendeten Sensormaterialien.	72
Tabelle 23: Zeitpunkt der Störungen des gemessenen Widerstandes R ausgehend von der Zugabe des Kohlenmonoxids.	78
Tabelle 24: Aus der Steigung der Ausgleichsgerade bestimmter Belegungsgrad α .	81
Tabelle 25: Belegungsgrad α für das Cobalt(II,III)oxid bei mittlerer Feuchtigkeit.	82
Tabelle 26: Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmter Belegungsgrad α	86
Tabelle 27: Belegungsgrad α für die einzelnen Messungen.	86
Tabelle 28: Aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm erhaltener Einfallswinkel $2\theta_{10}$ und daraus bestimmte Gitterkonstante a des $SBA-15-100$ sowie des $MgFe_2O_4@SBA-15$ -Komposites.	99
Tabelle 29: N_2 -Physisorptionsanalyse des $SBA-15$ sowie des $MgFe_2O_4@SBA-15$ -Komposites.	99
Tabelle 30: N_2 -Physisorptionsanalyse des Magnesiumferrits hergestellt mit der "Two-Solvent"-Methode nach Entfernen des $SBA-15$	100
Tabelle 31: Elementare Zusammensetzung des Magnesiumferrits hergestellt mit der "Two Solvent"-Methode in einem $SBA-15-140$ nach Entfernen der Strukturmatrix.	101
Tabelle 32: Nach Scherrer berechnete Kristallitgrößen D der mit der Fällungsmethode hergestellten Magnesiumferrite.	102
Tabelle 33: N_2 -Physisorptionsanalyse der mit der Fällungsmethode hergestellten Magnesiumferrite.	104
Tabelle 34: N_2 -Physisorptionsanalyse des $SBA-15-140$ und der $Co_3O_4@SBA-15$ -Komposite hergestellt mit "Wet- <i>Impregnation</i> "-Methode und einer Präkursor-Lösung ohne bzw. mit Citronensäure	108
Tabelle 35: N_2 -Physisorptionsanalyse eines $SBA-15-140$ und den $MgFe_2O_4@SBA-15$ -Kompositen hergestellt mit der "Wet- <i>Impregnation</i> "-Methode kombiniert mit dem "Sol- <i>Gel</i> "-Verfahren bei der jeweiligen Rührtemperatur (RT bzw. 60 °C).	110
Tabelle 36: N_2 -Physisorptionsanalyse für das Magnesiumferrit hergestellt in einem $SBA-15-140$ mit der Kombination des "Wet- <i>Impragnation</i> "-Verfahrens mit dem "Sol- <i>Gel</i> "-Verfahren bei der jeweiligen Rührtemperatur (RT bzw. 60 °C).	111
Tabelle 37: Elementare Zusammensetzung für das Magnesiumferrit hergestellt mit der Kombination der "Wet- <i>Impragnation</i> "-Methode mit dem "Sol- <i>Gel</i> "-Verfahren...	112
Tabelle 38: Zuordnung der im Infrarot-Spektrum auftretenden Schwingungsbanden.	113
Tabelle 39: Kristallitgröße; obere Sättigungsmagnetisierung M_s bei 300 K sowie aus direktem Übergang bestimmte Bandlücke der Magnesiumferrit-Nanopartikel hergestellt mit der Fällungsmethode; dem "Sol- <i>Gel</i> "-Verfahren und der "Two-Solvent"-Methode.	119

Anhang A1: Charakterisierung des geordnet-nanoporösem Siliziumdioxides

Im Folgenden erfolgt die Charakterisierung des geordnet-nanoporösem Siliziumdioxides **KIT-6** welches in dieser Arbeit als Strukturmatrix für das mit dem “*Nanocasting*“-Verfahren hergestellten Cobalt(II,III)oxid dient.

In ist das Röntgenpulverdiffraktogramm des **KIT-6** bei verschiedenen Temperaturen der hydrothermalen Behandlung (80 °C sowie 140 °C) dargestellt.

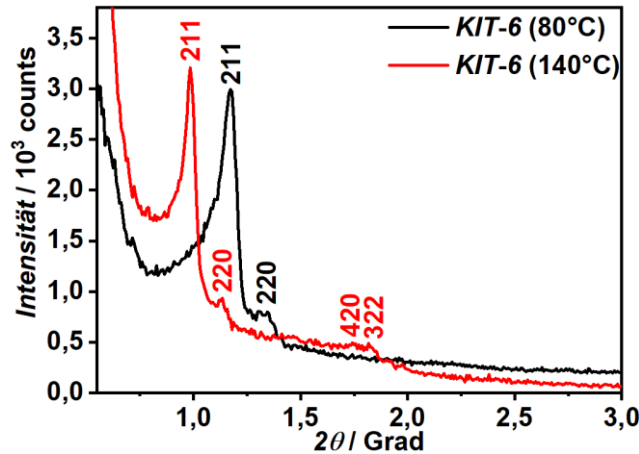


Abbildung A1: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 0,55^\circ\text{--}3^\circ$) des geordnet-nanoporösen Siliziumdioxides **KIT-6** nach einer hydrothermalen Behandlung bei 80 °C (schwarz) bzw. 140 °C (rot).

Die Verschiebung der Röntgenpulverdiffraktogramme resultiert aus der unterschiedlichen Größe und damit verändertem Abstand der Poren im **KIT-6**. Es sind die bei der kubischen $Ia\bar{3}d$ -Symmetrie erwarteten Reflexe erkennbar:^[38] der **211**- und der **220**-Reflex sowie -in Ansätzen- zusätzlich der **420**-Reflex und der **322**-Reflex bei dem bei 140 °C hydrothermal behandelten **KIT-6**.

Die hydrothermale Behandlungstemperatur wird im weiteren Verlauf der Arbeit verkürzt wie folgt angegeben: **KIT-6-140**.

Mithilfe der *Bragg*-Bedingung (**Gleichung 14**) wird der Netzebenenabstand d des nanoporösen Siliziumdioxides berechnet. Dafür wird in dieser Arbeit der Einfallswinkel des intensivsten Reflexes **2 Theta₂₁₁** verwendet.

In **Tabelle A1** sind der aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm bestimmte Netzebenenabstand d_{211} sowie die nach (**Gleichung 16**) berechnete Gitterkonstante a des **KIT-6-Silica** bei den verschiedenen Temperaturen der hydrothermalen Behandlung (80 °C bzw. 140 °C) dargestellt. Die Werte für die Gitterkonstante liegen bei **18 nm** (**KIT-6-80**) sowie **22 nm** (**KIT-6-140**).

Tabelle A1: Aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm bestimmter Einfallswinkel $2\theta_{211}$, der daraus berechnete Netzebenenabstand d_{211} sowie die Gitterkonstante a des **KIT-6** bei verschiedenen Temperaturen der hydrothermalen Behandlung.

Silica	$2\theta_{211}$ / Grad	Netzebenenabstand d_{211} / nm	Gitterkonstante a / nm
KIT-6-80	1,17	7,5	18
KIT-6-140	0,98	9,0	22

Anhang A1: Charakterisierung des geordnet-nanoporösem Siliziumdioxides

In der Analyse der N₂-Physisorption (**Abbildung A2** und **Tabelle A2**) zeigen die Isothermen des Typs **IVa** jeweils ein nanoporöses Material an.

Die **H1**-Hysterese weist zudem auf zylindrisch geformte Poren hin.

Die monomodale Verteilung der Porengröße $D_{P,BJH}$ bei **6 nm** (*KIT-6-80*) bzw. **10 nm** (*KIT-6-140*) zeigt die bereits im Röntgenpulverdiffraktogramm beobachtete hohe Ordnung des Porensystems des *KIT-6* an.

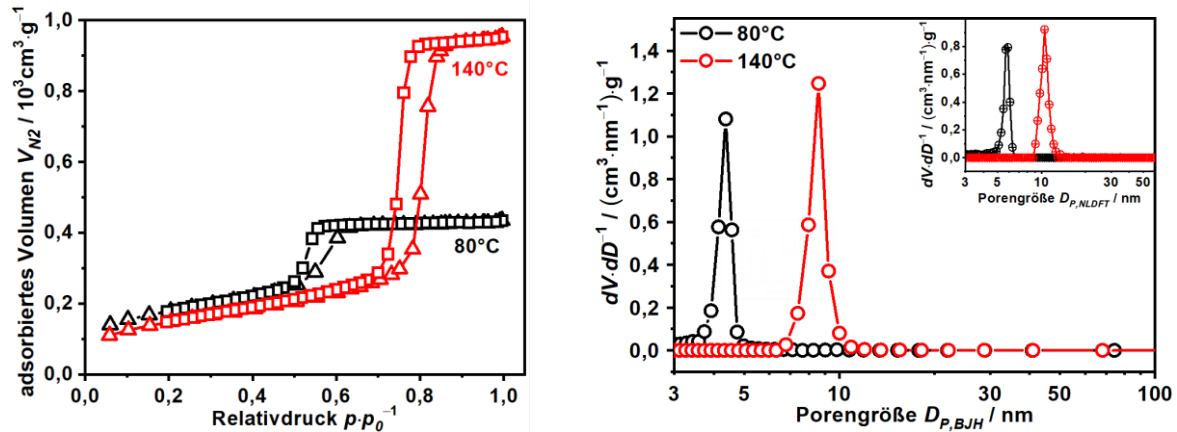


Abbildung A2: N₂-Physisorptionsisothermen (linke Seite) und die aus dem Desorptionsast mittels *BJH*-Methode sowie *NLDFT* (Inset) bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) des *KIT-6* nach einer hydrothermalen Behandlung bei 80°C (schwarz) bzw. 140°C (rot).

Aus der Porengröße D_P und der Gitterkonstante a wird die Dicke der Porenwand t_P bestimmt.

Im Fall des kubischen *KIT-6* erfolgt die Berechnung von t_P gemäß der **Gleichung 17**:^[59]

$$t_P = \frac{a}{2} - D_{P,NLDFT} \quad (20)$$

Tabelle A2: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsanalyse für das *KIT-6* bei verschiedenen Temperaturen der hydrothermalen Behandlung.

Material	Oberfläche	Porenvolumen	Porengröße / nm		Dicke Porenwand
	$A_{BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_P / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{P,BJH}$	$D_{P,NLDFT}$	t_P / nm
<i>KIT-6-80</i>	604	0,67	4,36	5,78	3,22
<i>KIT-6-140</i>	515	1,47	8,59	10,48	0,52

Anhang A2: Thermogravimetrische Analyse des Cobalt(II)nitrates

Thermogravimetrische Analyse des Cobalt(II)nitrates

In diesem Abschnitt wird der Mechanismus des Zerfalls des als Präkursor verwendeten Metallsalzes Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) untersucht (Abbildung A3; linke Seite). Diese zeigt die relative Masse m_{rel} , die das Verhältnis der Masse m_t zum Zeitpunkt t und der bekannten Startmasse m_0 darstellt, in Abhängigkeit zu der Messzeit t an. Im vorliegenden Fall ist ein gleichmäßiger Verlauf des Zerfalls mit einer gesamten Masseabnahme von **71,66%** zu beobachten.¹

Bei der differentiellen Thermogravimetrie (DTG), die die nach der Zeit abgeleiteten Messwerte der TGA, also die "Geschwindigkeit" der Masseabnahme, wiedergibt,¹ sind deutlich vier Stufen während des Zerfalls des Metallsalzes zu beobachten (Abbildung A3; rechte Seite).

Die Differenz-Thermoanalyse (DTA) gibt den Temperaturverlauf der Reaktion an. Dazu wird die Differenz der Temperatur der Probe und der Temperatur einer Referenz außerhalb des Reaktionsraumes verwendet.¹ Da die gemessenen Temperaturdifferenzen der Probe stets negativ sind (**Abbildung A3**; rechts; violett) sind die beim Zerfall stattfindenden Reaktionen jeweils endotherm.

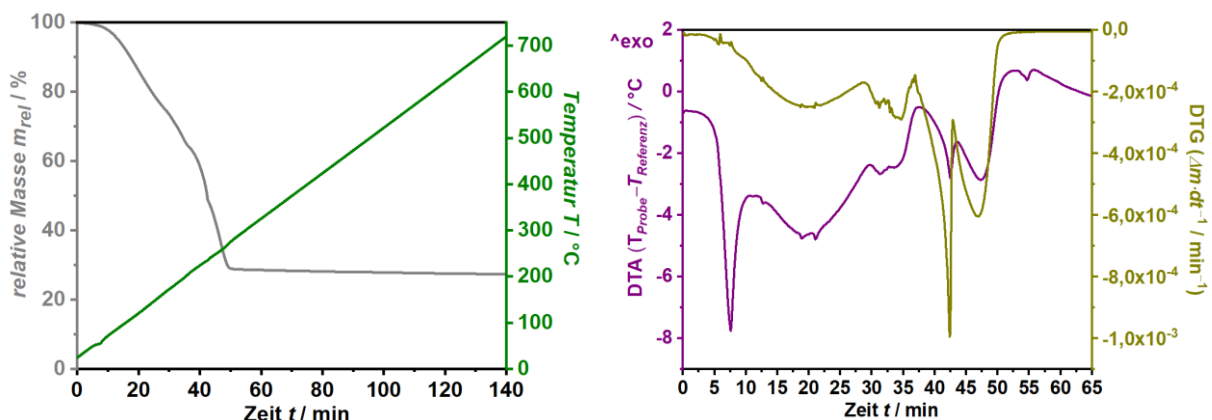


Abbildung A3: Linke Seite: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Es sind die relative Abnahme der Probenmasse (grau) und die Messtemperatur (olivgrün) jeweils aufgetragen gegen die Messzeit t dargestellt.

Rechte Seite: Differenz-Thermoanalyse (DTA, violett) und die differentielle Thermogravimetrie (DTG; dunkelgelb) ebenfalls aufgetragen gegen die Messzeit t . Der Zusatz \wedge_{exo} in der DTA zeigt die Richtung eines exothermen Reaktionsverlaufes an.

¹ G.W. Ehrenstein, G.Riedel, P.Trawiel *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, 2003.

Anhang A2: Thermogravimetrische Analyse des Cobalt(II)nitrates

Um die einzelnen Stufen der Zersetzung genauer zu untersuchen, wurde die Syntheseatmosphäre in regelmäßigen Zeitabständen mittels Massenspektroskopie nach den gasförmigen Reaktionsprodukten Wasser (H_2O^+ ; $m/z = 18$) und Stickstoffdioxid (NO_2^+ ; $m/z = 46$) untersucht (**Abbildung A4**).

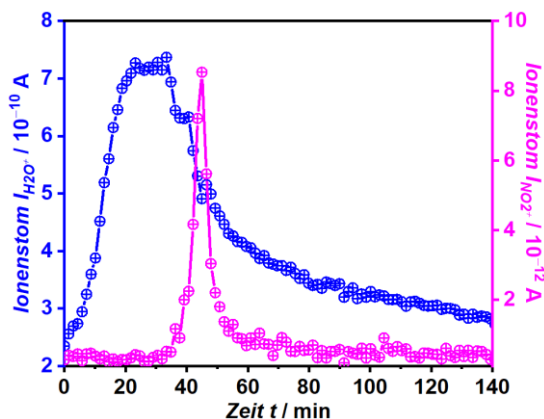
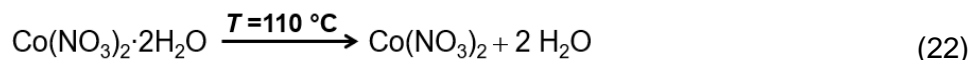
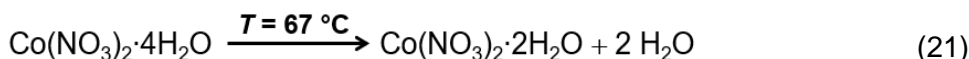
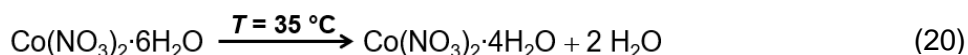


Abbildung A4: Aus der Syntheseatmosphäre erhaltene Ionenströme für das Massezahl/Ladungs-Verhältnis $m/z = 18$ (H_2O^+ , blau) sowie $m/z = 46$ (NO_2^+ , pink).

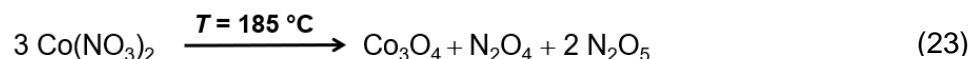
Aus den Ergebnissen der thermogravimetrischen Analyse lassen sich folgende Aussagen zur Zersetzung des Präkursors treffen:

In der ersten Stufe (**5. Minute - 30. Minute**) und der zweiten Stufe (**30. Minute - 36. Minute**) findet die Abgabe des Kristallwassers statt, was an einem Peak bei dem Massezahl/Ladungs-Verhältnis $m/z = 18$ (H_2O^+) erkennbar ist. Diese Abgabe ist wiederum in drei Stufen unterteilt (Die Temperaturangaben beziehen sich dabei auf den Startpunkt der Reaktion):²



Die in dieser Arbeit eingestellte Heizrate von $5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ erlaubt in diesem Fall allerdings keine genaue Zuordnung dieser Reaktionen.

In den beiden anderen Stufen (**37 Minute – 50 Minute**) erfolgt die Zersetzung des Cobalt(II)-Nitrates zum Cobalt(II,III)oxid (Co_3O_4):



²C.Erhardt, M.Gjikaj, W. Brockner, *Thermochimica Acta* **2005**, 432, 36.

Anhang A2: Thermogravimetrische Analyse des Cobalt(II)nitrates

Die gebildeten Stickoxide Distickstofftetroxid (N_2O_4) und Distickstoffpentoxid (N_2O_5) hängen wiederum in folgendem Gleichgewicht miteinander zusammen:³



Dabei befindet sich Distickstofftetroxid in einem Dimerisierung-Gleichgewicht mit Stickstoffdioxid, das jedoch weit auf der Seite des NO_2 liegt (90% bei 100°C)³.



Aufgrund dieses Gleichgewichtes zeigt die Analyse der beim Massezahl/Ladungsverhältnis m/z gleich 46 (NO_2^+) im Bereich der 36 Minute bis 50 Minute die Zersetzung des Cobalt(II)nitrats an.

Bei der Messzeit t von **50 Minuten** (entspricht einer Temperatur von **280°C**) ist die Bildung des Cobalt(II,III)oxids vollständig abgeschlossen.

Wenn das Metallsalz auf das mesoporöse Siliziumdioxid aufgebracht wird, ist bei der thermogravimetrische Analyse (**Abbildung A5**, linke Seite) und bei Vergleich der Ionenströme des Massezahl/Ladungsverhältnis $m/z = 46$ (NO_2^+ ; **Abbildung A5**, rechte Seite) eine Beschleunigung der Zersetzung zu beobachten, sodass die Bildung des Cobalt(II,III)oxids bereits nach **38. Minuten** (**190°C**) vollständig abgeschlossen ist.

Der Grund hierfür besteht in einer günstigen Verteilung des Präkursors auf der Oberfläche bzw. in den Poren des nanoporösen Siliziumdioxids.

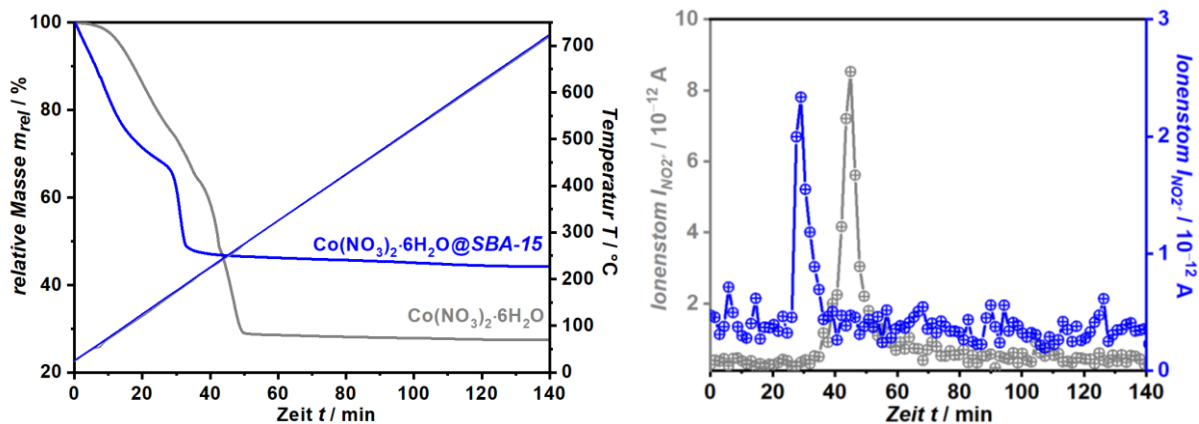


Abbildung A5: Thermogravimetrische Analyse (linke Seite) sowie aus der Syntheseatmosphäre erhaltene Ionenströme für das Massezahl/Ladungsverhältnis $m/z = 46$ (NO_2^+ ; rechte Seite) für das Cobalt(II)nitrat^oHexahydrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; grau) im Vergleich zu dem Metallsalz verteilt auf einem mesoporöses Siliziumdioxid (*KIT-6*; blau).

³P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim 2006.

Anhang A3: Wachstum des Cobalt(II,III)oxids in den Poren des KIT-6

Wachstum des Cobalt(II,III)oxids in den Poren des KIT-6

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Komposite nach den 2. und 3. Imprägnierungszyklus (**Abbildung A6**) zeigt die starke Abnahme der Intensität der Reflexe aufgrund eines deutlich geringeren Materialkontrastes. Der Vergleich der Gitterkonstante a zeigt im Fall der Komposite keine Abweichung von der des KIT-6-140 (22 nm)

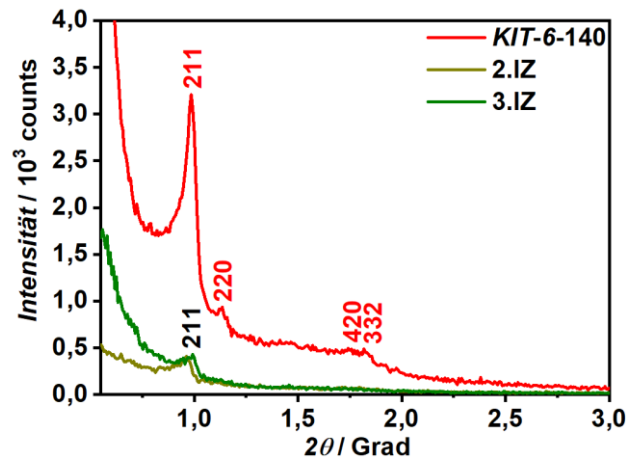


Abbildung A6: Röntgenpulverdiffraktogramm ($2\theta = 0,55^\circ\text{--}3^\circ$) eines KIT-6-140 (rot) im Vergleich zu den $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Kompositen nach dem 2. (dunkelgelb) sowie 3. Imprägnierungszyklus (IZ) (grün).

Die Analyse der N_2 -Physisorption (**Abbildung A7** und **Tabelle A3**) zeigt ein Wachstum des Cobalt(II,III)oxids entlang der Porenachse der Strukturmatrix an.

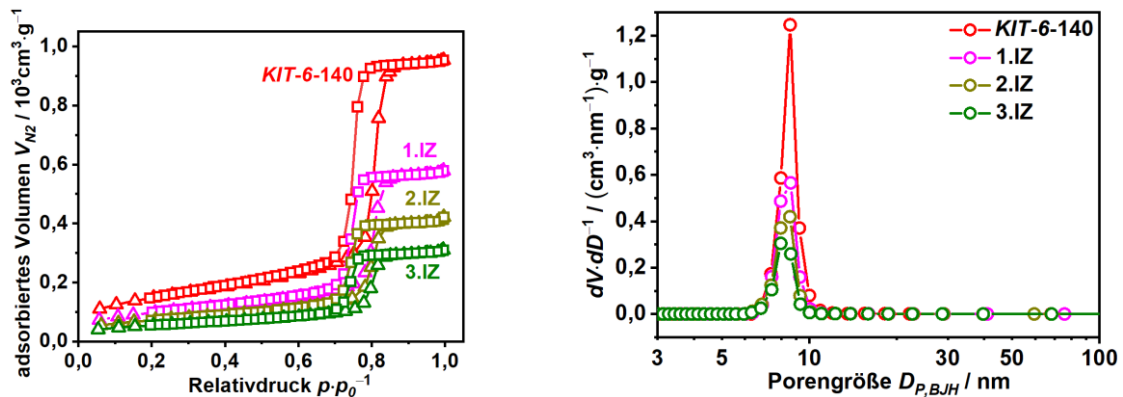


Abbildung A7: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die daraus bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) eines KIT-6-140 (rot) im Vergleich zu den $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Kompositen nach dem 1. (pink); 2. (dunkelgelb) sowie 3 (grün). Imprägnierungszyklus.

Anhang A3: Wachstum des Cobalt(II,III)oxids in den Poren des KIT-6

Es handelt sich sowohl beim *KIT-6* als auch bei den $\text{Co}_3\text{O}_4@KIT-6$ -Kompositen um eine Typ **IVa** Isotherme mit **H1**-Hysterese. Die Oberfläche A_{BET} sinkt dabei linear von **516 m²·g⁻¹** der Strukturmatrix über **336 m²·g⁻¹** und **251 m²·g⁻¹** auf **188 m²·g⁻¹** nach dem dritten Imprägnierungszyklus (**Abbildung A8**; linke Seite).

Ein ähnlich gleichmäßiger Verlauf ist auch bei dem Porenvolumen V_P von **1,34 cm³·g⁻¹** (*KIT-6-140*) auf **0,47 cm³·g⁻¹** (3.IZ) zu beobachten (**Abbildung A8**; rechte Seite)

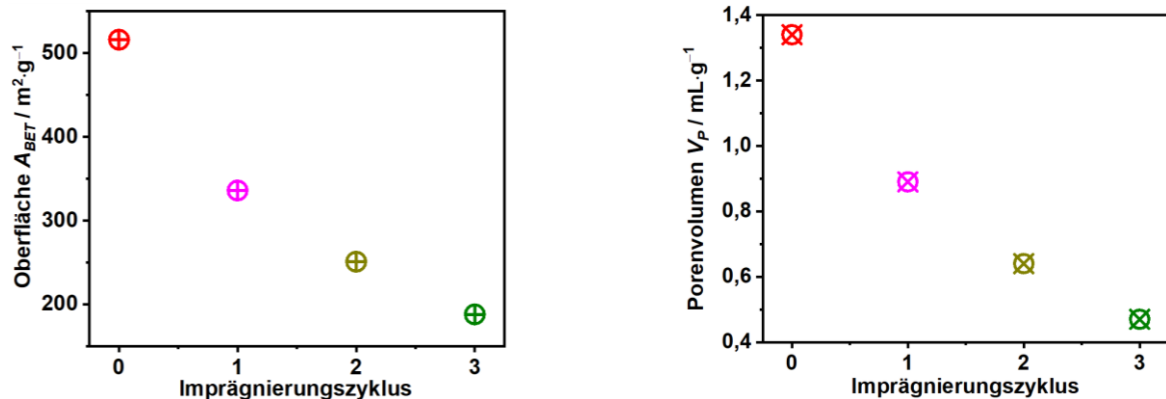


Abbildung A8: Oberfläche A_{BET} (linke Seite) und Porenvolumen V_P (rechte Seite) der $\text{Co}_3\text{O}_4@KIT-6$ -Komposite nach dem jeweiligen Imprägnierungszyklus.

Zudem ist keine signifikante Änderung der Porengröße $D_{P,BJH}$ zu beobachten. Sie fällt von **8,6 nm** der reinen Strukturmatrix auf **8,0 nm** nach dem dritten Imprägnierungsschritt ab. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zunächst die größeren Poren mit dem Material gefüllt werden und die noch nicht vollständig gefüllten Poren geringerer Größe in den $\text{Co}_3\text{O}_4@KIT-6$ -Kompositen die Messungen leicht verfälschen.

Tabelle A3: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsanalyse für das *KIT-6-140* im Vergleich zu den $\text{Co}_3\text{O}_4@KIT-6$ -Kompositen.

Material	Beladung / w%	Oberfläche A_{BET} / m ² ·g ⁻¹	Porenvolumen V_P / cm ³ ·g ⁻¹	Porengröße $D_{P,BJH}$ / nm
<i>KIT-6-140</i>	/	516	1,34	8,59
1.IZ	30,2	336	0,89	8,62
2.IZ	43,0	251	0,64	8,58
3.IZ	48,8	188	0,47	7,98

Anhang A3: Wachstum des Cobalt(II,III)oxids in den Poren des KIT-6

Eine weitere erfolgversprechende Methode für die Synthese des nanoporösen Cobalt(II,III)oxids stellt die „Solid-State-Grinding“ Methode dar. Hier ist eine hohe Beladung des KIT-6 mit dem Cobalt(II,III)oxid in einem Imprägnierungszyklus möglich. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt dabei das gleiche Verhalten wie die mit „Incipient-Wetness“ hergestellten $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Komposite mit einer konstanten Gitterkonstante **a** bei **22 nm**. Die Analyse der N_2 -Physisorption (**Abbildung A9** und **Tabelle A4**) weist auch in diesem Fall auf ein gleichmäßiges Wachstum des Cobalt(II,III)oxids innerhalb der Poren der Strukturmatrix hin.

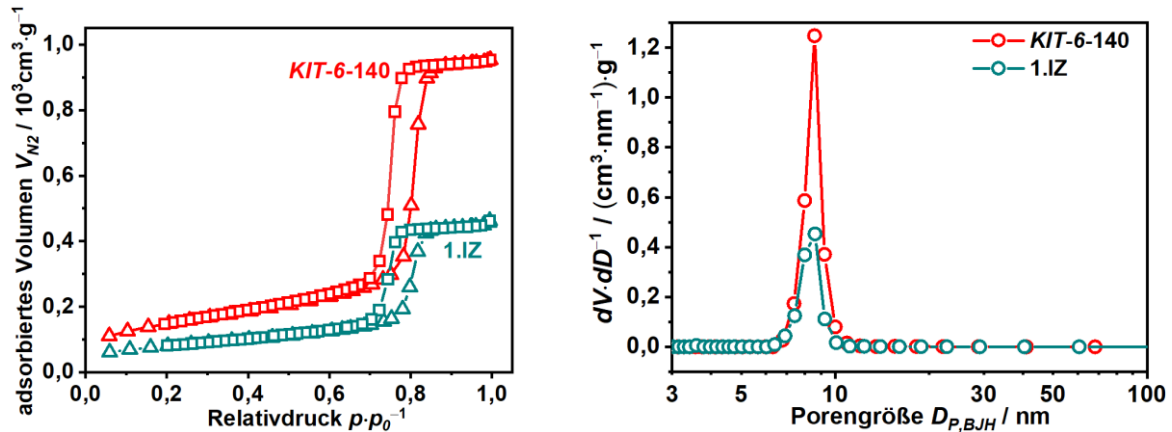


Abbildung A9: N_2 -Physisorptionsisothermen (linke Seite) sowie die daraus bestimmte Porengrößenverteilung (rechte Seite) eines KIT-6-140 (rot) im Vergleich zu dem $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Komposit hergestellt mit dem „Solid-State-Grinding“-Verfahren nach dem 1. Imprägnierungszyklus (cyan).

Die **Beladung** des KIT-6 mit dem Cobalt(II,III)oxid ist in derselben Größenordnung wie das mit „Incipient-Wetness“ hergestellten $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Komposites nach dem zweiten Imprägnierungszyklus. (**39 w%** Co_3O_4 zu **43 w%**).

Da alle in dieser Arbeit vorgestellten $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Komposite, auch im Fall des Einbaus von Fremdmetallen, dasselbe Verhalten zeigen, wird auf eine weitere Darstellung der $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Komposite verzichtet.

Tabelle A4: Ergebnisse der N_2 -Physisorptionsanalyse für das $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{KIT-6}$ -Komposit.

Material	Beladung / w%	Oberfläche $A_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Porenvolumen $V_P / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Porengröße $D_{P,BJH} / \text{nm}$
KIT-6-140	/	516	1,34	8,59
1.IZ	39,4	267	0,72	8,64

Anhang A4: Tabellarische Auswertung der Gasmessungen

Cobalt(II,III)oxid (K/T-6; Luft; 4% Feuchtigkeit)

Tabelle A5: Sensorantwort (R/R_0) mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) zusammen mit der Ansprechzeit t_{90} in Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Sensorantwort (R/R_0)		Standardabweichung σ		Ansprechzeit t_{90} / sec	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1						
10	2,556	2,854	1,080E-03	3,115E-04	44	43
20	2,837	3,547	2,040E-03	6,798E-04	27	24
30	3,260	3,664	1,260E-03	1,210E-03	17	19
20	2,857	2,981	4,986E-04	2,150E-03	20	23
50	3,637	3,788	2,725E-02	2,536E-02	7	10
100	4,172	4,228	3,758E-02	4,308E-02	6	7
Sensor 2						
10	2,623	2,871	6,747E-04	2,074E-04	111	107
20	2,830	3,408	1,390E-03	6,999E-04	71	67
30	3,189	3,512	4,895E-04	6,954E-04	49	60
20	3,266	3,372	6,760E-04	6,964E-04	38	45
50	4,133	4,216	6,990E-03	5,660E-03	13	23
100	4,617	4,670	3,750E-03	3,760E-03	13	14

Tabelle A5b: Leitfähigkeit G mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Leitfähigkeit G / 10^{-4} S		Standardabweichung σ	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1				
10	5,719	5,123	2,427E-07	5,591E-08
20	5,154	4,122	3,709E-07	7,899E-08
30	4,485	3,990	1,727E-07	1,315E-07
20	4,606	4,414	8,041E-08	3,181E-07
50	3,618	3,474	2,719E-06	2,327E-06
100	3,154	3,113	2,906E-06	3,178E-06
Sensor 2				
10	3,380	3,088	8,696E-08	2,230E-08
20	3,133	2,601	1,537E-07	5,342E-08
30	2,780	2,524	4,269E-08	4,999E-08
20	3,926	3,802	8,126E-08	7,853E-08
50	3,102	3,041	5,249E-07	4,083E-07
100	2,777	2,745	2,256E-07	2,211E-07

Anhang A4: Tabellarische Auswertung der Gasmessungen

Cobalt(II,III)oxid (KIT-6; Luft; 55% Feuchtigkeit)

Tabelle A6: Sensorantwort (R/R_0) mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) zusammen mit der Ansprechzeit t_{90} in Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Sensorantwort (R/R_0)		Standardabweichung σ		Ansprechzeit t_{90} / sec	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1						
10	2,401	2,448	6,354E-04	2,789E-04	45	47
20	2,652	2,808	5,167E-04	8,355E-04	18	28
30	2,868	2,949	3,936E-04	4,447E-04	17	20
20	2,710	2,778	7,226E-04	1,470E-03	25	27
50	3,194	3,370	5,030E-03	4,800E-03	11	15
100	3,678	3,763	4,990E-03	5,490E-03	7	8
Sensor 2						
10	2,027	2,043	4,840E-04	3,579E-04	93	94
20	2,176	2,266	1,912E-04	2,433E-04	58	66
30	2,332	2,384	1,749E-04	2,231E-04	49	53
20	2,460	2,502	4,698E-04	4,991E-04	41	43
50	2,780	2,895	2,490E-03	2,170E-03	23	25
100	3,138	3,202	1,850E-03	1,420E-03	15	17

Tabelle A6b: Leitfähigkeit G mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Leitfähigkeit G / 10^{-4} S		Standardabweichung σ	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1				
10	1,148	1,126	3,038E-08	1,283E-08
20	1,039	0,982	2,025E-08	2,920E-08
30	0,961	0,935	1,319E-08	1,410E-08
20	1,180	1,151	3,145E-08	6,093E-08
50	1,001	0,949	1,580E-07	1,351E-07
100	0,869	0,850	1,180E-07	1,240E-07
Sensor 2				
10	1,080	1,072	2,580E-08	1,877E-08
20	1,006	0,966	8,841E-09	1,037E-08
30	0,939	0,919	7,041E-09	8,599E-09
20	1,222	1,202	2,334E-08	2,398E-08
50	1,082	1,039	9,703E-08	7,798E-08
100	0,958	0,939	5,646E-08	4,162E-08

Anhang A4: Tabellarische Auswertung der Gasmessungen

Cobalt(II,III)oxid (KIT-6; N₂; 4% Feuchtigkeit)

Tabelle A7: Sensorantwort (R/R_0) mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) zusammen mit der Ansprechzeit t_{90} in Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Sensorantwort (R/R_0)		Standardabweichung σ		Ansprechzeit t_{90} / sec	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1						
10	2,116	2,248	6,808E-04	4,487E-04	119	98
20	2,395	2,778	3,658E-04	1,410E-03	51	64
30	2,736	3,049	1,780E-03	3,220E-03	48	51
20	2,623	2,672	5,664E-04	4,024E-04	58	54
50	3,105	3,428	2,940E-03	3,490E-03	23	29
100	3,769	3,975	2,340E-03	2,410E-03	18	18
Sensor 2						
10	2,303	2,428	5,714E-04	8,889E-04	103	85
20	2,622	2,994	6,428E-04	5,283E-04	44	50
30	2,971	3,287	1,230E-03	3,920E-03	37	38
20	2,487	2,531	5,220E-04	1,020E-03	66	62
50	2,937	3,258	2,880E-03	3,360E-03	26	34
100	3,594	3,792	2,420E-03	2,300E-03	19	19

Tabelle A7b: Leitfähigkeit G mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Leitfähigkeit G / 10^{-4} S		Standardabweichung σ	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1				
10	10,500	9,864	3,370E-07	1,969E-07
20	9,257	7,981	1,414E-07	4,065E-07
30	8,104	7,271	5,264E-07	7,675E-07
20	8,026	7,879	1,733E-07	1,187E-07
50	6,780	6,141	6,432E-07	6,247E-07
100	5,586	5,296	3,472E-07	3,213E-07
Sensor 2				
10	9,318	8,839	2,313E-07	3,237E-07
20	8,184	7,168	2,007E-07	1,265E-07
30	7,223	6,529	2,984E-07	7,778E-07
20	8,955	8,801	1,880E-07	3,561E-07
50	7,583	6,835	7,441E-07	7,062E-07
100	6,197	5,874	4,176E-07	3,561E-07

Anhang A4: Tabellarische Auswertung der Gasmessungen

Cobalt(II,III)oxid (KIT-6; N₂; 55% Feuchtigkeit)

Tabelle A8: Sensorantwort (R/R_0) mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) zusammen mit der Ansprechzeit t_{90} in Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Sensorantwort (R/R_0)		Standardabweichung σ		Ansprechzeit t_{90} / sec	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1						
10	2,618	2,669	1,800E-03	4,926E-04	96	95
20	3,057	3,197	4,060E-04	8,846E-04	46	48
30	3,352	3,404	1,130E-03	7,809E-04	34	33
20	3,045	3,110	1,120E-03	5,670E-04	51	50
50	3,681	3,891	4,630E-03	4,300E-03	20	23
100	4,356	4,461	3,100E-03	3,610E-03	13	12
Sensor 2						
10	2,705	2,760	1,220E-03	7,69E-04	80	79
20	3,127	3,312	6,085E-04	2,84E-03	38	41
30	3,447	3,530	1,830E-03	7,27E-04	28	28
20	3,000	3,063	9,35E-04	6,90E-04	57	56
50	3,653	3,830	4,95E-03	4,50E-03	21	23
100	4,303	4,394	3,27E-03	4,01E-03	13	13

Tabelle A8b: Leitfähigkeit G mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Leitfähigkeit G / 10^{-4} S		Standardabweichung σ	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1				
10	2,145	2,103	1,47E-07	3,882E-08
20	1,837	1,756	2,44E-08	4,860E-08
30	1,675	1,649	5,64E-08	3,784E-08
20	1,735	1,698	6,37E-08	3,10E-08
50	1,435	1,358	1,80E-07	1,50E-07
100	1,213	1,184	8,62E-08	9,59E-08
20	9,257	7,981	1,414E-07	4,065E-07
Sensor 2				
10	1,970	1,930	8,899E-08	5,376E-08
20	1,704	1,609	3,316E-08	1,378E-07
30	1,545	1,509	8,211E-08	3,106E-08
20	1,916	1,877	5,973E-08	4,23E-08
50	1,573	1,500	2,132E-07	1,76E-07
100	1,335	1,308	1,015E-07	1,19E-07

Anhang A4: Tabellarische Auswertung der Gasmessungen

Cobalt(II,III)oxid (KIT-6; Nickel; 4% Feuchtigkeit)

Tabelle A9: Sensorantwort (R/R_0) mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) zusammen mit der Ansprechzeit t_{90} in Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Sensorantwort (R/R_0)		Standardabweichung σ		Ansprechzeit t_{90} / sec	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1						
10	1,332	1,361	1,820E-04	2,294E-04	15	15
20	1,365	1,443	2,847E-04	1,240E-04	9	10
30	1,421	1,452	2,276E-04	1,919E-04	7	8
20	1,371	1,403	2,285E-04	2,038E-04	9	9
50	1,429	1,499	3,890E-03	4,250E-03	4	6
100	1,510	1,547	6,170E-03	5,890E-03	4	4
Sensor 2						
5	1,326	1,364	2,197E-04	1,844E-04	14	15
15	1,342	1,445	3,050E-04	1,168E-04	8	10
25	1,403	1,444	1,281E-04	1,205E-04	7	8
20	1,385	1,426	1,834E-04	2,150E-04	8	8
50	1,431	1,526	3,750E-03	3,120E-03	4	5
100	1,513	1,564	6,670E-03	4,070E-03	4	3

Tabelle A9b: Leitfähigkeit G mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Leitfähigkeit G / 10^{-3} S		Standardabweichung σ	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1				
10	8,070	7,900	1,103E-06	1,331E-06
20	7,880	7,450	1,643E-06	6,402E-07
30	7,570	7,400	1,212E-06	9,782E-07
20	7,930	7,750	1,32E-06	1,13E-06
50	7,610	7,250	2,08E-05	2,06E-05
100	7,200	7,030	2,95E-05	2,68E-05
Sensor 2				
10	3,730	3,630	6,184E-07	4,906E-07
20	3,690	3,430	8,386E-07	2,770E-07
30	3,530	3,430	3,223E-07	2,861E-07
20	3,760	3,650	4,98E-07	5,512E-07
50	3,640	3,410	9,55E-06	6,990E-06
100	3,440	3,330	1,52E-05	8,673E-06

Anhang A4: Tabellarische Auswertung der Gasmessungen

Cobalt(II,III)oxid (KIT-6; Nickel; 55% Feuchtigkeit)

Tabelle A10: Sensorantwort (R/R_0) mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) zusammen mit der Ansprechzeit t_{90} in Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Sensorantwort (R/R_0)		Standardabweichung σ		Ansprechzeit t_{90} / sec	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1						
10	1,238	1,263	9,559E-05	1,348E-04	14	14
20	1,253	1,322	2,053E-04	2,294E-04	9	9
30	1,299	1,325	4,809E-05	1,630E-04	6	8
20	1,320	1,347	1,815E-04	1,361E-04	10	9
50	1,355	1,428	5,122E-04	7,311E-04	5	5
100	1,426	1,455	3,110E-03	2,830E-03	3	4
Sensor 2						
10	1,174	1,206	1,133E-04	7,348E-05	11	12
20	1,176	1,259	2,204E-04	1,450E-04	8	9
30	1,221	1,252	4,773E-05	9,779E-05	8	8
20	1,279	1,313	1,423E-04	1,279E-04	9	9
50	1,301	1,391	5,220E-04	8,885E-04	4	5
100	1,371	1,408	2,600E-03	2,740E-03	3	4

Tabelle A10b: Leitfähigkeit G mit der dazugehörigen Standardabweichung σ aus der letzten Minute der Gaszugabe (60 Messwerte) Abhängigkeit zu der CO-Konzentration $c(\text{CO})$.

$c(\text{CO})$	Leitfähigkeit G / 10^{-3} S		Standardabweichung σ	
	Lauf 1	Lauf 2	Lauf 1	Lauf 2
Sensor 1				
10	5,080	4,980	3,925E-07	5,313E-07
20	5,020	4,760	8,220E-07	8,250E-07
30	4,840	4,750	1,792E-07	5,840E-07
20	4,920	4,820	6,761E-07	4,874E-07
50	4,790	4,550	1,813E-06	2,328E-06
100	4,550	4,460	9,940E-06	8,693E-06
Sensor 2				
10	2,380	2,320	2,296E-07	1,412E-07
20	2,370	2,220	4,450E-07	2,555E-07
30	2,290	2,230	8,946E-08	1,743E-07
20	2,330	2,270	2,598E-07	2,215E-07
50	2,300	2,150	9,215E-07	1,371E-06
100	2,180	2,120	4,133E-06	4,122E-06

Anhang A5: Chemikalienverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Substanz (Reinheit)	Hersteller	Piktogramm ^[a]	H-Sätze ^[b]	P-Sätze ^[c]
Citronensäure	UBP*	GHS07	H319	P280- P305+P351+P338
Cobalt(II)nitrat- Hexahydrat (≥97%)	MERCK	GHS03 GHS05 GHS07 GHS08 GHS09	H271-H302+H332- H317-H318-H334- H341-H350-H360F- H410	P210-P273- P304+P340+P312- P305+P351+P338- P308+P313
Cobalt(II)hydroxid (99%)	SIGMA- ALDRICH	GHS07 GHS08 GHS09	H317-H334-H411	P261-P272-P273-P284- P342+P311-P501
Eisen(II)chlorid- Tetrahydrat (≥98%)	MERCK	GHS05 GHS07	H302-HH315-H318	P280- P305+P351+P338-P310
Eisen(II)sulfat- Heptahydrat (99,5%)	MERCK	GHS07	H302-H315-H319	P280- P305+P351+P338- P332+P313
Eisen(III)nitrat- Nonahydrat (98%)	ABCR	GHS05	H314	P280- P303+P361+P353- P305+P351+P338
Essigsäure	UPB	GHS02 GHS05	H226-H314	P210-P280- P301+P330+ P331, P303+P361+P353- P305+P351+P338
Ethanol (absolut)	MERCK	GHS02 GHS07	H225-H319	P210-P233- P305+P351+P338
Kohlenmonoxid	AIR LIQUIDE	GHS02 GHS04 GHS06 GHS08	H220-H280-H331- H360D-H372	P202-P260-P210- P308+P313-P377-P381- P304+P340+P315- P403-P405
<i>n</i> -Butanol	UPB	GHS02 GHS05 GHS07	H226-H302-H315- H318-H335-H336	P210-P260-P280- P302+P352- P304+P340- P305+P351+P338
Magnesium(II)nitrat- Hexahydrat (97%)	SIGMA- ALDRICH	/	/	/
Natriumhydroxid	UPB	GHS05	H290-H314	P233-P280- P303+P361+P353- P305+P351+P338-P310
Pluronic P-123®	SIGMA- ALDRICH	/	/	/
Salzsäure (37%)	UPB	GHS05 GHS07	H290-H314-H335	P280- P303+P361+P353- P304+P340- P305+P351+P338-P310
Tetraethylorthosilikat (>99%)	ABCR	GHS02 GHS07	H226-H319-H335	P210-P305+P351+P338
Wasser (entmineralisiert)	UPB	/	/	/
Wasser (LC-MS Grad)	MERCK	/	/	/

* entstammt dem Bestand der Universität Paderborn (UPB).

Anhang A5: Chemikalienverzeichnis

[a]Gefahrenpiktogramme

GHS02: Gefahr oder Achtung entzündlich

GHS03: Gefahr oder Achtung brandfördernd

GHS04: Achtung Komprimierte Gase

GHS05: Gefahr oder Achtung ätzend etc. Kat. 1

GHS06: Gefahr Giftig Kat. 1 - 3

GHS07: Achtung Giftig Kat. 4 (Gesundheitsschädlich)

Ätz- oder Reizwirkung Kat. 2

Niedrige systemische Gesundheitsgefährdung

GHS08: Gefahr oder Achtung

Systemische Gesundheitsgefährdung

GHS09: Achtung umweltgefährlich

[b]H-Sätze

H220: Extrem entzündbares Gas.

H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar.

H272: Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.

H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.

H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

H300+H310+H330: Lebensgefahr bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H302+H332: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen.

H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.

H315: Verursacht Hautreizungen.

H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

H319: Verursacht schwere Augenreizung.

H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.

H331: Giftig bei Einatmen

H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen.

Anhang A5: Chemikalienverzeichnis

H334: Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.

H335: Kann die Atemwege reizen.

H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.

H341: Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.

H350: Kann Krebs erzeugen.

H360D: Kann Kind im Mutterleib schädigen.

H360F: Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.

H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition

H410: Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

H411: Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

[c]P-Sätze

P202: Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.

P233: Behälter dicht geschlossen halten.

P260: Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.

P261: Einatmen von Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.

P262: Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.

P272: Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.

P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.

P284: [Bei unzureichender Belüftung] Atemschutz tragen.

P301+P330+P331: BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.

P302+P352: BEI BERÜHRUNG MIT HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.

P303+P361+P353: BEI BERÜHRUNG MIT HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].

P304+P340: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.

Anhang A5: Chemikalienverzeichnis

P304+P340+P312: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

P304+P340+P315: BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

P305+P351+P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P308+P313: Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P310: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

P332+P313: Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P337+P313: Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P342+P311: Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

P377: Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.

P381: BEI Leckage: Alle Zündquellen entfernen.

P403: An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

P405: Unter Verschluss aufbewahren.

P501: Entsorgung des Inhalts / des Behälters gemäß den örtlichen / regionalen / nationalen / internationalen Vorschriften.

Anhang A6: Verwendete Proben für die Arbeit

Verzeichnis der in dieser Arbeit verwendeten Proben

Material	Strukturmatrix (Imprägnierungsmethode)	Probenname	Charakterisierung
KIT-6-80	/	Lu5	PXRD; N ₂ -Physisorption
KIT-6-140	/	Lu2	PXRD; N ₂ -Physisorption
SBA-15-100	/	PAT004	PXRD; N ₂ -Physisorption
SBA-15-140	/	YZS1; PAT142	PXRD; N ₂ -Physisorption
Co ₃ O ₄ @KIT-6	KIT-6-140 ("Incipient-Wetness")	Lu13(1) Lu13(2) Lu13(3)	PXRD; N ₂ -Physisorption
meso-Co ₃ O ₄	KIT-6-80 ("Incipient-Wetness")	Lu16(4)	PXRD; N ₂ -Physisorption; REM/EDX
meso-Co ₃ O ₄	KIT-6-140 ("Incipient-Wetness")	Lu13(4)	PXRD; N ₂ -Physisorption;
Co ₃ O ₄ @KIT-6	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	Lu19(1)	PXRD; N ₂ -Physisorption
meso-Co ₃ O ₄	KIT-6-80 ("Solid-State-Grinding")	Lu20(2)	PXRD; N ₂ -Physisorption; REM/EDX
meso-Co ₃ O ₄	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	Lu19(2)	PXRD; N ₂ -Physisorption; REM/EDX
bulk-Co ₃ O ₄	/	PAT042_1)	PXRD; N ₂ -Physisorption
bulk-Co ₃ O ₄ (in N ₂ hergestellt)	/	JBBulk_N ₂	PXRD; N ₂ -Physisorption
meso-Co ₃ O ₄	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	JB06_2	PXRD; N ₂ -Physisorption; XPS; REM/EDX; CO-Sensor
meso-Co ₃ O ₄ (in N ₂ hergestellt)	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	JB01_2 BD3a	PXRD; N ₂ -Physisorption; XPS; REM/EDX; CO-Sensor
meso-Co ₃ O ₄ (Einbau Ni(II))	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	PAT150_2	PXRD; N ₂ -Physisorption; XPS, REM/EDX; CO-Sensor
meso-Co ₃ O ₄ (Einbau Fe(II))	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	PAT150_3	PXRD; N ₂ -Physisorption; IR; XPS, REM/EDX
meso-Co ₃ O ₄ (Einbau Fe(III))	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	PAT150_4	PXRD; N ₂ -Physisorption; XPS, REM/EDX
meso-Co ₃ O ₄ (+Fe(II); 250°C)	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	PAT105_2	PXRD; N ₂ -Physisorption; IR
meso-Co ₃ O ₄ (+Fe(II); 350°C; N ₂)	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	BD3b	PXRD; N ₂ -Physisorption; IR
meso-Co ₃ O ₄ (+Fe(II); 500°C)	KIT-6-140 ("Solid-State-Grinding")	PAT084_2	PXRD; N ₂ -Physisorption; IR

Anhang A6: Verwendete Proben für die Arbeit

Material	Strukturmatrix (Imprägnierungsmethode)	Probenname	Charakterisierung
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ (+Fe(II); 8:1)	KIT-6-140 ("Wet-Imprägnation")	Lu14_4	PXRD; N ₂ -Physisorption
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ (+Fe(II); 4:1)	KIT-6-140 ("Wet-Imprägnation")	Lu15_4	PXRD; N ₂ -Physisorption
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ (+Fe(II); 2,33:1)	KIT-6-140 ("Wet-Imprägnation")	PAT052_3	PXRD; N ₂ -Physisorption
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ (+Fe(II); 2:1)	KIT-6-140 ("Wet-Imprägnation")	DB004	PXRD; N ₂ -Physisorption
<i>meso</i> -Co ₃ O ₄ (+Fe(II); 1:1)	KIT-6-140 ("Wet-Imprägnation")	1u1David	PXRD; N ₂ -Physisorption
<i>bulk</i> -MgFe ₂ O ₄ (H ₂ O; 500°C)	/	BYZ-5Referenz	PXRD
<i>bulk</i> -MgFe ₂ O ₄ (EtOH; 800°C)	/	YZ-2Referenz	PXRD
<i>bulk</i> -MgFe ₂ O ₄ (EtOH; 900°C)	/	BYZ-5_900	PXRD
MgFe ₂ O ₄ (EtOH; 500°C)	SBA-15-140 ("Wet-Imprägnation")	BYZ30g	PXRD
MgFe ₂ O ₄ (EtOH; 800°C)	SBA-15-140 ("Wet-Imprägnation")	PAT028_2)	PXRD; Raman
MgFe ₂ O ₄ (EtOH; 900°C)	SBA-15-140 ("Wet-Imprägnation")	BYZ30_900g	PXRD
MgFe ₂ O ₄ (900°C)	SBA-15-140 ("Two-Solvent" + Schmelze)	PAT096_2)	PXRD; REM/EDX
MgFe ₂ O ₄ (900°C)	SBA-15-100 ("Two-Solvent")	PAT007	PXRD; N ₂ -Physisorption
MgFe ₂ O ₄ (900°C)	SBA-15-140 ("Two-Solvent")	YZ14_2g	PXRD; Raman; N ₂ -Physisorption; REM/EDX Magnetismus; UV/VIS
MgFe ₂ O ₄ (500°C)	-Fällungsmethode (Fe(II))-	KN-2	PXRD; Raman; N ₂ -Physisorption; REM/EDX; Magnetismus; UV/Vis
MgFe ₂ O ₄ (500°C)	-Fällungsmethode (Fe(III))-	KN-9	PXRD; Raman; N ₂ -Physisorption
MgFe ₂ O ₄ (500°C)	-"Sol-Gel"-	KN-5 BYZ36Referenz	PXRD; Raman; N ₂ -Physisorption; REM/EDX; Magnetismus; UV/VIS

Anhang A6: Verwendete Proben für die Arbeit

Material	Strukturmatrix (Imprägnierungsmethode)	Probenname	Charakterisierung
Co ₃ O ₄ @SBA-15 (Rühren 60°C; 500°C)	SBA-15-140 (<i>“Wet-Impregnation”</i>)	PAT147_2IS_1	N ₂ -Physisorption
Co ₃ O ₄ @SBA-15 (Rühren 60°C; 500°C)	SBA-15-140 (<i>“Two-Solvent”</i> + <i>“Sol-Gel”</i>)	PAT147_2IS_2	N ₂ -Physisorption
MgFe ₂ O ₄ (Rühren RT; 500°C)	SBA-15-140 (<i>“Two-Solvent”</i> + <i>“Sol-Gel”</i>)	BYZ36g	PXRD; N ₂ -Physisorption
MgFe ₂ O ₄ (Rühren 60°C; 500°C)	SBA-15-140 (<i>“Two-Solvent”</i> + <i>“Sol-Gel”</i>)	PAT141_2	PXRD; Raman; N ₂ -Physisorption; REM/EDX
MgFe ₂ O ₄ (Rühren RT; 500°C+900°C)	SBA-15-140 (<i>“Two-Solvent”</i> + <i>“Sol-Gel”</i>)	BYZ36_900g	PXRD; N ₂ -Physisorption; IR; REM/EDX