

Konversionsreaktionen von binären Chalkogeniden zu ternären nano-*MAX*-Materialien und Darstellung von intermetallischen *MA*-Nanopartikeln ($M = \text{Co}, \text{Ni}; A = \text{In}, \text{Sn}; X = \text{S}$) durch Flüssigphasensynthesen



Dissertation

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

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Sebastian Haumann

aus Passau
im Jahr 2018

Die praktischen Arbeiten wurden in der Zeit von Februar 2015 bis Februar 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner und an der MNTF der Universität Augsburg durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Richard Wehrich angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: 17.10.2018

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2018

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Alkwin Slenczka

1. Gutachter: Prof. Dr. Richard Wehrich

2. Gutachter: Prof. Dr. Arno Pfitzner

Weiterer Prüfer: Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, Juli 2018

Sebastian Haumann

Folgende Beiträge wurden während dieser Arbeit veröffentlicht:

1. R. Wehrich, W. Yan, J. Rothballer, P. Peter, S. M. Rommel, **S. Haumann**, F. Winter, C. Schwickert, R. Pöttgen

Tuneable anisotropy and magnetism in $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ – probed by ^{119}Sn Mößbauer spectroscopy and DFT studies
Dalton Trans., **2015**, *44*, 15855-15864.

2. N. Pienack, H. Lüthmann, J. Djamil, S. Permien, C. Näther, **S. Haumann**, R. Wehrich, W. Bensch

Two Pseudopolymorphic Star-Shaped Tetranuclear Co^{3+} Compounds with Disulfide Anions Exhibiting Two Different Connection Modes and Promising Photocatalytic Properties

Chem. Eur.J. **2015**, *21*,13637 –13645.

3. R. Wehrich, K. Köhler, F. Pielhofer, **S. Haumann**

From 3D Intermetallic Antiperovskites to 2D Half Antiperovskites

Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry **2017**, John Wiley and Sons, 1-36.

Konferenz Paper/Poster

S. Haumann, K. Köhler, S. Rommel, R. Wehrich

Synthesis routes and conversion reactions to functional ternary chalcogenides

19th International Symposium on the Reactivity of Solids

Germany, Bayreuth 2018

S. Haumann, R. Wehrich

Synthesis and self-assembly of Cobalt and Nickel Nanoparticles

Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung

Austria, Innsbruck 2016

Z. Anorg. Allg. Chem. **2016**, 994.

S. Haumann, R. Wehrich

Synthesis and self-assembly of Cobalt and Nickel Nanoparticles

15th European Conference on Solid State Chemistry

Austria, Wien **2015**.

S.M. Rommel, **S. Haumann**, P. Peter, R. Wehrich

Zur Reindarstellung des LiNiPO₄

Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung

Germany, Dresden, 15.09.-17.09.2014

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, 640, 2372.

P. Peter, **S. Haumann**, A. Krach, F. Pielhofer, R. Wehrich

Zur Ladungsdichtewelle des Parkerit-Supraleiters Bi₂Rh₃Se₂

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, 640, 2376.

S.A. Tragl, **S. Haumann**, F. Pielhofer, R. Wehrich

Slater-Pauling-Verhalten substituierter Shandite des Sn₂Co₃S₂ Typs

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, 640, 2377.

S. Haumann, F. Pielhofer, S. Tragl, J. Rothballe, R. Wehrich,

Half metal ferromagnetism in Sn₂Co₃S₂ type half antiperovskites

10th European Conference on Magnetic Sensors and Actuators

Austria, Wien **2014**.

Danksagung

An dieser Arbeit hat eine Reihe von Leuten ihren Beitrag geleistet, weshalb ich mich bei ihnen bedanken und sie erwähnen möchte:

Mein Dank gebührt an erster Stelle Herrn Prof. Dr. Richard Wehrich, der mir die Möglichkeit gegeben hat dieses interessante Forschungsgebiet zu bearbeiten und mir dabei große Freiheiten bot, in denen ich mich nicht nur fachlich verwirklichen konnte. Zudem hat er es geschafft ein sehr familiäres Umfeld zu schaffen mit sehr interessanten Diskussionen und freundschaftlichem Umgang.

Außerdem geht mein Dank an Prof. Dr. Arno Pfitzner dafür, dass ich an seinem Lehrstuhl die Möglichkeit hatte, meine gesamten experimentellen Arbeiten durchzuführen und er mir es ermöglichte, an all seinen Geräten messen zu dürfen.

Meinen Arbeitskollegen unseres Arbeitskreises Dr. Jan Rothballer, Dr. Frederik Bachhuber, Dr. Philipp Peter, Dr. Wenjie Yan, Dr. Florian Pielhofer, Dr. Stefan Rommel, Andrea Furthner, Alexander Krach, Korbinian Köhler, Amadeus-Samuel Tragl, Michael Engelhard, Matthias Nesslauer, Jan Endriß, Miximilian Klopfer, Werner Reichel und Lukas Krebs für die gute Arbeitsatmosphäre, die freundschaftlichen Gespräche und die tatkräftige Unterstützung.

Ein weiterer Dank gebührt der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Arno Pfitzner, die mir stets bei Fragen und Problemen zur Seite standen und mich freundschaftlich unterstützt haben.

Ein besonderer Dank geht an die Angestellten Dr. Martina Andratschke, Dr. Marc Schlosser, Daniela Garcia, Freya von Krzivanek, Katharina Tögl, Bianca Frömel, Ulrike Schießl und Florian Truksa der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Arno Pfitzner, die mich tatkräftig unterstützt, mich in technischen Fragen beraten und mir die Geräte am Lehrstuhl zur Verfügung gestellt haben.

Dr. Alexander Hartwig und Dr. Timo Körner des Anwenderzentrums für Material- und Umweltforschung (AMU) an der Universität Augsburg für die REM und EDX Messungen.

Dr. Aladin Ullrich für die TEM-Messungen an der Universität Augsburg.

Professor Dr. Armin Reller und seiner Arbeitsgruppe für die Hilfe an der Universität Augsburg.

Dr. Christian Sternemann und Dr. Michael Paulus für die Synchrotronmessungen am DELTA an der TU Dortmund.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

Zu guter Letzt danke ich aus ganzem Herzen meinen Eltern Helga und Alfons Haumann, sowie meiner Schwester Stefanie Leitl, meinem Schwager Florian Leitl, meiner Nichte Emma Leitl, meinem Neffen Maximilian Leitl, meiner Oma Marianne Stemplinger und meiner Freundin Stefanie Lomowzew für die uneingeschränkte Unterstützung während meiner Studiums -, Promotions - und Lebenszeit. Ohne euch wäre ich nie so weit gekommen und werde euch das nie vergessen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|-----------------------------------------------------------|----|
| I. | Einleitung..... | 1 |
| 1. | Motivation und Aufbau der Arbeit..... | 1 |
| 2. | Nanopartikel..... | 3 |
| 2.1 | Nanowissenschaft und Nanomaterialien | 3 |
| 2.2 | Synthesemethoden von Nanomaterialien | 4 |
| 2.2.1 | Thermische Zersetzung | 5 |
| 2.2.2 | Copräzipitation | 8 |
| 2.2.3 | Mikroemulsionen | 8 |
| 2.2.4 | Solvothermalsynthese | 8 |
| 2.2.5 | Der Polyolprozess | 9 |
| 2.2.5.1 | Die Redoxreaktion in Glykolen | 10 |
| 2.2.6 | Die Chemie der Konversion | 11 |
| 2.2.6.1 | Diffusionsbasierte Prozesse..... | 11 |
| 2.2.6.2 | Transmetallierungsprozesse..... | 12 |
| 2.2.6.3 | Abscheidungsprozesse | 13 |
| 2.2.7 | Templating..... | 13 |
| 2.2.7.1 | Morphologisches Templating | 13 |
| 2.2.7.2 | Kompositionelles Templating | 14 |
| 2.2.7.3 | Strukturelles Templating | 14 |
| 2.2.8 | Schutz und Stabilisierung von Nanopartikeln..... | 15 |
| II. | Experimenteller Teil | 16 |
| 1. | Verwendete Chemikalien | 16 |
| 2. | Charakterisierungsmethoden..... | 17 |
| 2.1. | Röntgenpulverdiffraktometrie | 17 |
| 2.2. | Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 18 |
| 2.3. | Transelectronenmikroskopie (TEM)..... | 18 |
| 2.4. | UV-VIS - Spektroskopie..... | 19 |
| 2.5. | FIR/MIR - Messungen | 19 |
| 2.6. | Berechnung der Größe und der Verformung mit WinXPOW | 19 |
| 2.7. | Messungen am Synchrotron | 19 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.8. | Berechnungen der elektronischen Strukturen | 20 |
| 3. | Experimenteller Aufbau zur Darstellung von Nanopartikeln | 20 |
| III. | Die Konversion von verschiedenen binären SnS - Vorstufen mit Co^{2+} zu funktionellen, ternären $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ - Nanopartikeln – Bildungsmechanismus, morphologische und strukturelle Beschreibungen ... | 22 |
| 1. | Vorbetrachtungen und Zielsetzungen zu der Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ | 22 |
| 1.1 | Die <i>Shandit</i> - Struktur | 23 |
| 1.2 | Vorarbeiten und Ziele der HAP - Verbindungen..... | 25 |
| 2. | Experimentelles | 27 |
| 2.1 | Reduktion von Kobalt | 27 |
| 2.2 | Allgemeine Synthesestrategie zur Konversionsreaktion von binären Vorstufen zu ternären Verbindungen | 28 |
| 2.3 | Binäre Vorstufen/Template..... | 29 |
| 2.3.1 | Vorarbeiten zu SnS, SnSe und InS/ In_2S_3 | 29 |
| 2.3.2 | Synthesen der binären Vorstufen..... | 31 |
| 2.3.3 | Ergebnisse und Resultate der Synthesen der binären Vorstufen | 34 |
| 2.4 | Resultate und Ergebnisse zur Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ | 58 |
| 2.5 | Ergebnisse zur Synthese von $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2\text{Se}$ | 69 |
| 2.6 | Hochtemperaturmessungen zur Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ | 70 |
| 2.7 | Synchrotronmessungen am DELTA | 74 |
| IV. | Synthese binärer intermetallischer Phasen der Systeme Co-Sn, Ni-Sn, Co-In und Ni-In mittels Polyolprozess – Mechanistische, morphologische und strukturelle Beschreibungen | 79 |
| 1. | Co-Sn - System..... | 79 |
| 1.1 | Synthesen der intermetallischen Co-Sn - Verbindungen | 81 |
| 1.2 | Ergebnisse und Resultate der Co-Sn - Synthesen..... | 83 |
| 2. | Ni-Sn - System..... | 103 |
| 2.1 | Synthesen der intermetallischen Ni-Sn - Verbindungen | 105 |
| 2.2 | Ergebnisse und Resultate der Ni-Sn - Synthesen | 106 |
| 2.3 | Mechanistische Beschreibungen zur Bildung der Co-Sn - und Ni-Sn - Verbindungen | 118 |
| 2.4 | Bandstrukturkalkulationen zu den Co-Sn - und Ni-Sn - Verbindungen | 119 |
| 3. | Co-In - System..... | 120 |
| 3.1 | Synthesen der intermetallischen Co-In - Verbindungen | 121 |
| 3.2 | Ergebnisse und Resultate der Co-In - Synthesen..... | 122 |
| 4. | Ni-In - System | 129 |

| | | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1 | Synthesen der intermetallischen Ni-In - Verbindungen | 131 |
| 4.2 | Ergebnisse und Resultate der Ni-In - Synthesen | 132 |
| 4.3 | Mechanistische Beschreibungen zur Bildung der Co-In - und Ni-In - Verbindungen | 150 |
| 4.4 | Bandstrukturkalkulationen zu den Co-In - und Ni-In - Verbindungen..... | 151 |
| V. | Zusammenfassung und Ausblick | 152 |
| VI. | Literaturverzeichnis | 154 |
| VII. | Anhang..... | 165 |

I. Einleitung

1. Motivation und Aufbau der Arbeit

Die anorganische Chemie leistet einen wichtigen Beitrag in der Erforschung von innovativen und neuartigen Materialien, da ihre Schwerpunkte in der Entwicklung von Technologien in Energiespeichermaterialien, der Kommunikation, dem Verkehrswesen und der chemischen Produktion liegen. Dazu sind bereits vielversprechende ternäre oder multinäre Materialien bekannt, die als topologische Isolatoren, Elektrodenmaterialien, magnetische Legierungen, katalytische Materialien oder Spintronik – Materialien eingesetzt werden können und bei ihrer Synthese immer mehr von computergestützter Chemie unterstützt werden [1–3]. Diese Synthese läuft im Allgemeinen durch Sinter – oder Hochtemperaturschmelzprozesse über Tage oder Wochen ab, da die Elemente teilweise hohe Schmelzpunkte besitzen oder eine gehemmte Diffusion der Atome im Festkörper vorliegt. Die dabei entstehenden auskristallisierten Phasen sind meist die thermodynamisch bevorzugten, stabilen Modifikationen. Diese Methode zeigt jedoch auch Probleme auf, da der Zugang zu Hochtemperaturphasen oder metastabile Phasen schwierig und wenig von den Reaktionsmechanismen bekannt ist. Auch ist der apparative, zeitliche und energetische Aufwand enorm hoch und die Synthese von Nano – oder mikrostrukturierten Produkten ist nur durch eine Nachbehandlung (wie mit der Kugelmühle) der Produkte möglich. Als alternative Methode in der chemischen Synthese stach in den letzten Jahren immer mehr die Nanochemie hervor, die einfach, kostengünstig und nachhaltig in Bezug auf Ressourcen und Umwelt sein soll. Durch diese Nanostrukturierung können nicht nur die Eigenschaften eines Materials entscheidend verändert werden, sondern es können gezielt Größen und Morphologien der Partikel gesteuert werden. Für die eigentliche Synthese der phasenreinen anorganischen Materialien wurden Prozesse mit Polyolen [4–10] und ionischen Flüssigkeiten [11–15] entwickelt. Dabei sind Konzepte zur Herstellung von binären Oxiden, Chalkogeniden, Übergangsmetallen oder Konversionsreaktionen für Oxide oder Nitride hinreichend bekannt und etabliert [10, 16–20], lassen sich allerdings schwer auf intermetallische oder multinäre Verbindungen übertragen.

Eine wenig verbreitetes und selten dargestelltes Konzept für Flüssigphasensynthesen ist die Konversionsreaktion von binären zu ternären Nanopartikeln. Hierbei bleibt die Form und Gestalt des eingesetzten Templats in dem gewünschten Produkt erhalten. Ein Beispiel dafür ist die Konversion von binären intermetallischem Bi_2Pd - und BiPt - Materialien, die als Precursor für die Oxidation zu den gemischten Metalloxiden Bi_2PdO_4 und $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ dienen [18]. Zudem lässt sich dieses Prinzip auf binäre Chalkogenide übertragen, wie die Umwandlungen von $\text{SnS}_{\text{sphärisch}}$ zu *Shandit*-artigen $\text{Sn}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ - Sphären, $\text{PbS}_{\text{Dendriten}}$ zu $\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ – Dendriten und Bi_2S_3 , Röhren zu *Parkerit*-artigen $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ – Röhren [21–25] unter Beibehaltung ihrer Morphologie widerspiegeln. Diese sogenannten Halbantiperowskite (HAP) mit der Zusammensetzung

$A_2M_3X_2$ zeigen spannende elektrische, optische und magnetische Eigenschaften und können durch ihre strukturelle Flexibilität mit Substitutionen an $M = \text{Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Ir}$, $A = \text{In, Sn, Tl, Pb, Bi, Sb}$ und $X = \text{S, Se, Te}$ gezielt verändert werden [26–29]. Besonders intensiv wurde in letzter Zeit bei diesen Materialien an dem ferromagnetischen Halbmetall $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ geforscht. Liu et al. [30] stellten in ihrer Arbeit heraus, dass es sich bei dieser Verbindung um ein magnetisches Weyl-Halbmetall handelt, das einen großen anomalen Hall-Effekt und einen großen Hall-Winkel bis zu 150 K aufweist. Die quasi-zweidimensionale Kristallstruktur mit gestapelten Kagomé-Netzen stellt sich dabei als exzellente Plattform für exotische topologische Zustände heraus und in Kombination mit Weyl-Kreuzungspunkten nahe der Fermi-Energie in der Bandstruktur ist $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ ein spannender Kandidat für einen möglichen Quantenanomalen-Hall-Effekt.

Nach Erklärungen zu Nanomaterialien, Darstellungen von verschiedenen Synthesemethoden und Prozessen und Beschreibung der allgemeinen experimentellen Arbeiten in Kapitel I und Kapitel II, besteht Kapitel III aus einer Kombination von Konversionschemie und HAP-Verbindungen. Das Ziel in diesem Teil der Arbeit ist es eine Flüssigphasensynthese aufbauend auf Polyolprozessen für die Darstellung der Kobalt-haltigen *Shandite* (speziell $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$) in Form einer Konversionsreaktion zu entwickeln. Die binären Chalkogenide SnS , SnSe und In_2S_3 sollen dabei als Template und als Ausgangspunkt für den Konversionsprozess zum ternären Co-*Shandit* oder für Abscheidungsprozesse (Core@Shell - /gleichverteilte Partikel) dienen. Nach erfolgreicher Synthese ist es beabsichtigt, die erhaltenen Nanopartikel röntgenographisch und auf spezielle Morphologien mittels Elektronenmikroskopie zu untersuchen. Zudem wird Wert darauf gelegt, den Reaktionsmechanismus mit genauer Betrachtung des Zwischenprodukts (Core@Shell - /gleichverteilte Partikel) und den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Synthese zu analysieren. Zusätzlich soll der Mechanismus der Reaktion für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ in der Lösung mit einer Festkörperreaktion durch in situ HT-XRD-Messungen verglichen und schließlich auf Magnetostriktionseffekte im Co-Sn-*Shandit* durch Synchrotronmessungen eingegangen werden.

Im zweiten thematischen Abschnitt dieser Arbeit in Kapitel IV, bei dem es auch um die Synthese von nano – und mikrokristallinen Materialien geht, spielen intermetallische, binäre Verbindungen eine große Rolle. Intermetallische Phasen sind dabei chemische Verbindungen, die aus mindestens zwei Metallen oder mehr bestehen und Gitterstrukturen besitzen, die sich von denen der konstituierenden Metalle unterscheiden. Sie kommen dabei als Supraleiter, Katalysatoren, Permanentmagnete, Thermoelektrika und Form-Gedächtnismaterialien zum Einsatz [31]. Diese Art der Materialien wurde deshalb schon mehrmals in Nanosynthesen hergestellt. So konnte Bi_3Ni mit Hilfe einer reduktiven Umsetzung in Ethylenglykol bei 240 °C produziert und der seltene Fall von Koexistenz von Ferromagnetismus und Supraleitung an den sub-mikroskaligen Bi_3Ni -Stäbchen gemessen werden [32]. In einer ähnlichen Weise wurden CoNi – Nanopartikel synthetisiert und zeigten interessante magnetische Eigenschaften [33]. Das Ziel dieses Abschnitts der Arbeit ist es intermetallische Materialien aus den Co-Sn -, Ni-Sn -, Co-In –

und Ni-In – Phasensystemen in einem reduktiven Polyolprozess herzustellen. CoSn besitzt ähnlich wie $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ Kagomé - Netze aus Co - Atomen und stellte aufgrund von Ähnlichkeiten der Kristallstrukturen den Grundstein, um Nanoverbindungen aus diesen Elementen genauer zu untersuchen. Zudem ist eine ganzheitliche Untersuchung in diesem Phasensystem und auch in den anderen Systemen anhand von Nanosynthesen nicht in der Literatur bekannt, weshalb die experimentellen Erkenntnisse zum Verständnis der Reaktionen und von neuen Materialien dienen. Nach erfolgreicher Synthese ist beabsichtigt, die Nanopartikel röntgenographisch zu untersuchen und einen Bezug zu den jeweiligen Kristallstrukturen zu setzen. Auch soll geklärt werden, inwiefern metastabile Phasen oder Hochtemperaturphasen erreichbar sind und welche Morphologien und Größen in den Partikeln vorliegen. Zudem wird Wert darauf gelegt, die Reaktionsmechanismen und die Bandstrukturen der Materialien darzustellen. Die Grundlage dieser Arbeit ist also explorativer Natur und stellt die Synthesemethode des reduktiven Polyolprozesses in den Vordergrund.

2. Nanopartikel

2.1 Nanowissenschaft und Nanomaterialien

Die Nanowissenschaft, die bereits Ostwald 1915 in seiner „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ in Bezug auf Kolloide behandelt hat, beschreibt Materialien, welche zumindest in einer Dimension eine Größe von weniger als 100 nm besitzen [34, 35]. Ein besonderer Wert bei der Entwicklung von Nanopartikeln wird dabei auf die Verbesserung von bestimmten Materialeigenschaften gelegt, wobei teilweise nur ein Bruchteil der üblichen Materialmenge gebraucht wird, um gleiche Eigenschaften generieren zu können. Auch sollen die Nanomaterialien dabei helfen, die hoch gesteckten Ziele der Politik in Bezug auf Materialien und Ressourceneffizienz zu erfüllen [36, 37].

Trotz dieser Nützlichkeit der Nanopartikel bei der Ressourceneinsparung, liegt das hauptsächliche Augenmerk in der Entwicklung neuer und unterschiedlicher Eigenschaften bzw. Anwendungen. Dabei sind die Eigenschaften des Materials abhängig von deren Größe und Form. Hierbei lassen sich die Nanopartikel in drei Gruppen einteilen:

- OD: Nanopartikel, Nanocluster, Nanokristalle
- 1D: Nanoröhren, Nanostäbe, Nanodrähte
- 2D: Nanofilme, Nanoschichten [34]

Neben den strukturbedingten Eigenschaften von Nanomaterialien, wie der großen internen Oberfläche nanoporöser Systeme oder dem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, sind

besonders die physikalischen und chemischen Eigenschaften von hohem Interesse. Diese zeichnen sich durch einen tieferen Schmelzpunkt, absorbiertes Licht bei kürzerer Wellenlänge und anderen elektronischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften als bei den dementsprechenden Bulkmaterialien aus [38, 39]. Deshalb finden Nanopartikel bereits jetzt in elektronischen Komponenten, Pharmazeutika und Katalysatoren industriell ihren Einsatz. Zudem sind sie vielversprechend für zukünftige Anwendungen [40], wie das Beispiel einer Batterie widerspiegelt. Hier verbessern Nanopartikel drastisch die elektrochemische Leistungsfähigkeit, wenn man sie in Bezug zu Bulkmaterialien nimmt [41].

Bei immer kleiner werdenden Materialien hin zu der Größenordnung von Nanometern ist bereits bekannt, dass plötzlich andere Eigenschaften in Hinsicht zum Bulkmaterial ans Licht treten. Kupfer wird dabei durchsichtig, obwohl es normalerweise undurchsichtig ist, und Platin entwickelt katalytische Fähigkeiten. Des Weiteren wird das stabile Aluminium brennbar und Silizium - Isolatoren werden zum Leiter [34]. Diese Phänomene wurden auch schon zu früheren römischen Zeiten beobachtet. Das bekannteste Beispiel dafür ist der im Jahr 400 n. Chr. datierte Lycurgus Kelch, dessen Glas im reflektierten Licht grün und im transmittierten Licht rot erscheint. Grund dafür sind Silber - und Gold - Nanokristalle in den Wänden des Kelchs. Auch im Cassius'schem Purpur, der aus einer Reaktion von Zinnsäure und Chloridogoldsäure gebildet wird und als Farbe benutzt wurde, befinden sich an Zinndioxid gebundene Gold-Nanopartikel [42].

2.2 Synthesemethoden von Nanomaterialien

Um Nanomaterialien herstellen zu können sind prinzipiell zwei Wege bekannt. Der Erste ist die sogenannte Top-down - Methode, in der kleinere Partikel durch eine externe Kraft aus Festkörpern herausgebrochen oder herausgeschnitten werden. Beispiele dafür sind Mahlmethode mit Kugelmöhlen, Laserabtragungen oder die Nano - Lithographie [34]. Zwar wurden diese Methoden schon im größeren Maßstab zur Herstellung von anorganischen Nanopartikeln verwendet, allerdings sind sie eingeschränkt in der Feinabstimmung der erhaltenen Eigenschaften, welche wiederum von Parametern wie Partikelgröße, Monodispersität und Morphologie abhängen [34, 43].

Damit man eine bessere Kontrolle über die physikalischen Parameter der gewünschten anorganischen Nanomaterialien erhält, eignet sich die Bottom-up - Methode. Diese zweite prinzipielle Synthesemethode nutzt die Prozesse der Selbstorganisation von Atomen oder Molekülen in größere Nanogebilde aus. Oft werden Methoden wie die thermische Zersetzung und/oder Reduktion über Heißinjektion, Mitfällung/Copräzipitation, Mizellare Synthesen und Solvothermalsynthesen, welche im Folgenden näher erklärt werden, verwendet

[38, 44, 45]. Dabei ist entscheidend, dass nicht nur die Größe gesteuert, sondern auch das Aussehen variiert werden kann. Dies hat mit der Durchmischung der Edukte und der Möglichkeit der Zugabe von oberflächenstabilisierenden Agentien wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) zu tun [46, 47]. Dabei wird die Oberfläche durch die stabilisierenden Agentien verändert und die Größe und Morphologie der entstehenden Partikel beeinflusst. Beispiele von bereits aus den verschiedenen Methoden dargestellten Verbindungen sind Fe und Co als reine Metalle [48, 49], Oxide wie Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [50–52], ferromagnetische Spinelle in Form von MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 [53, 54], sowie Legierungen der Zusammenstellung CoPt_3 oder FePt [55, 56]. Zu den bereits erwähnten Bottom-up - Methoden können auch die Polyol - Techniken und die Konversionschemie gezählt werden. Diese noch später diskutierten Methoden erlauben tiefere Reaktionstemperaturen, Reaktionszeiten und bessere kinetische Kontrolle über die Produkte.

2.2.1 Thermische Zersetzung

Die thermische Zersetzung begann zunächst mit der Herstellung von hochwertigen halbleitenden Nanokristallen und Oxiden in wässrigen Medien [57–59]. Davon ausgehend wurde diese Methode zur Synthese von magnetischen Teilchen mit steuerbarer Größe und Form übernommen. Für die eigentliche Darstellung sind meist hochsiedende Lösungsmittel, wie Octylether, 1-Hexadecen, 1-Eicosen, 1-Octadecen oder Trioctylamin und ein stabilisierendes Tensid, bei dem oft eine Fettsäure [60] wie Hexadecylamin [61] oder Ölsäure [62] verwendet wird, in Gebrauch. Zudem sind metallorganische Edukte oder Salze der benötigten Metalle entscheidend, um monodisperse, kleine Nanopartikel formen zu können. Weitere wichtige Parameter für die Größe und Morphologie der Nanomaterialien sind die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit, die Verhältnisse der Edukte zueinander und die Dauer des Alterungsprozesses [44].

Bei der thermischen Zersetzung ist die chemische Reaktion, die zur Keimbildung führt, ein zentraler Punkt. Darin lässt sich eine Reduktion von der thermischen Zersetzung unterscheiden. Den genauen Gesamtprozess zur Bildung von monodispersen Kolloiden haben Dinagar und LaMer als erstes erforscht [63]. Dieser Mechanismus setzt bei einem kurzen Nukleationspuls einer übersättigten Lösung an, bei dem die Grundeinheiten der Keime entstehen (Atome, Ionen oder Moleküle; Phase I). Im darauffolgenden Schritt (Phase II) kommt es zur Keimbildung über molekulare Addition der Grundeinheiten, um dem thermodynamischen Ungleichgewicht und der Übersättigung der Lösung vorzubeugen. Am Ende dieser Nukleationsphase, welche solange dauert, bis die kritische Konzentration der Keimbildungsgrenze unterschritten wird, beginnt ein davon komplett voneinander getrenntes, langsames, kontrolliertes Teilchenwachstum ohne weitere Nukleationen [38, 44, 64]. In dieser Wachstumsphase (Phase III) wachsen die kleineren

Teilchen wegen einer höheren Triebkraft der freien Energie schneller als die Größeren (Fokussieren der Größe), wodurch eine Verringerung der Größenverteilung zu registrieren ist [65]. Nach dieser ersten Wachstumsphase, die möglichst schnell gestoppt werden sollte, um eine monodisperse Größenverteilung zu erhalten, beginnt eine Zweite. In dieser sogenannten Ostwald-Reifung, in der alle Edukte zum Wachstum des Produkts aufgezehrt sind, wachsen die größeren Teilchen. Dies geschieht, indem sich die kleineren Partikel auflösen und den größeren das Material zur Verfügung stellen. Dieser Prozess findet aufgrund der hohen Oberflächenenergien der kleinen Nanokristalle statt. Beschrieben wird es in folgender thermodynamischen Beschreibung für sphärische Partikel:

$$r_K = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (1)$$

r_K ist der kritische Radius, V das molekulare Volumen der Grundeinheit in der Lösung, γ die freie Oberflächenenergie pro Flächeneinheit, S das Sättigungsverhältnis und T die Temperatur. Damit können über dem kritischen Radius liegende Nanopartikel durch Wachsen ihre freie Energie verringern. Cluster, die unter dem kritischen Radius liegen, sind energetisch ungünstig und gehen wieder in Lösung. Die gerade beschriebene Gleichung (1) kann auch auf die Keimbildungsphase mit r_K als kritischen Radius der Keime übertragen werden, was in *Abb. 1* dargestellt ist:

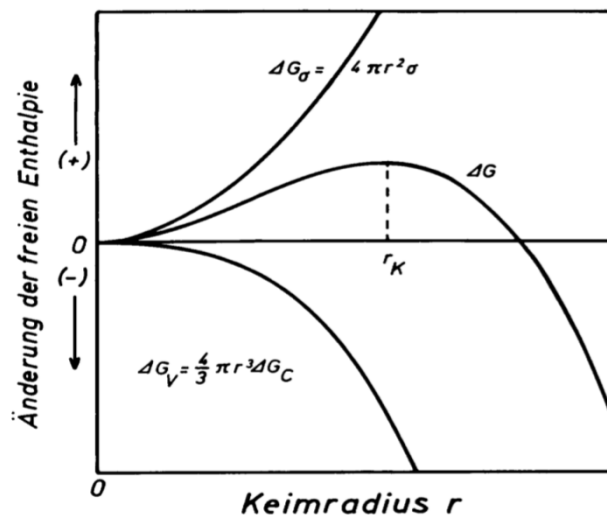


Abbildung 1: Die Änderung der freien Energie ΔG aufgetragen gegen den Radius r des Nanopartikels. ΔG_V ist die Änderung des Volumenanteils, ΔG_σ ist die Änderung des Grenzflächenanteils und ΔG_C ist die Änderung pro Volumeneinheit. r_K ist die kritische Keimgröße [66]. [Wiederverwendet mit Genehmigung von Springer Nature Switzerland AG © 2018]

In der Ostwald - Reifung hat sich der Sättigungszustand im Vergleich zur Keimbildungsphase deutlich erniedrigt, da sich zuvor stabile Partikel aufgrund eines höheren kritischen Radius

zersetzen. In dieser Phase der Reaktion weisen die Nanopartikel eine bimodale, breite Größenverteilung auf, wobei der kritische Radius zwischen den beiden Maxima liegt [38, 67, 68]. Das Problem in diesem Wachstumsabschnitt ist jedoch, dass man kaum monodisperse Partikel erhält, außer das System bekommt so viel Zeit, dass sich alle Partikel unter dem kritischen Radius auflösen können. Dies hat dann Partikelgrößen im Mikrometerbereich zur Folge. Teilchenwachstum kann neben der molekularen Addition, bei dem sich Stoffe aus der Lösung an der Festkörperoberfläche abscheiden, auch durch Aggregation hervorgerufen werden. Diese ist um ein Vielfaches größer als die molekulare Addition [38, 69].

Abgesehen von den gerade erwähnten Phänomenen, bei denen Teilchenwachstum hervortritt, gibt es aber auch das sogenannte „digestive ripening“ (zersetzende Reifung). Es kommt zumeist in Edelmetall - Nanopartikeln (z.B. Ag oder Au) vor und wirkt der Ostwald - Reifung entgegen. Dieser Effekt wird durch die „digestive ripening agents“ hervorgerufen und kann dadurch erklärt werden, dass in Lösung von der Oberfläche größerer Nanopartikel Atome oder Cluster entfernt werden und an kleinere Partikel kondensieren. Letztendlich bekommt man eine engere Größenverteilung und die existierenden Größenmaxima verschmelzen [70–74]. Der Gesamtprozess von LaMer ist in *Abb. 2* nochmals dargestellt:

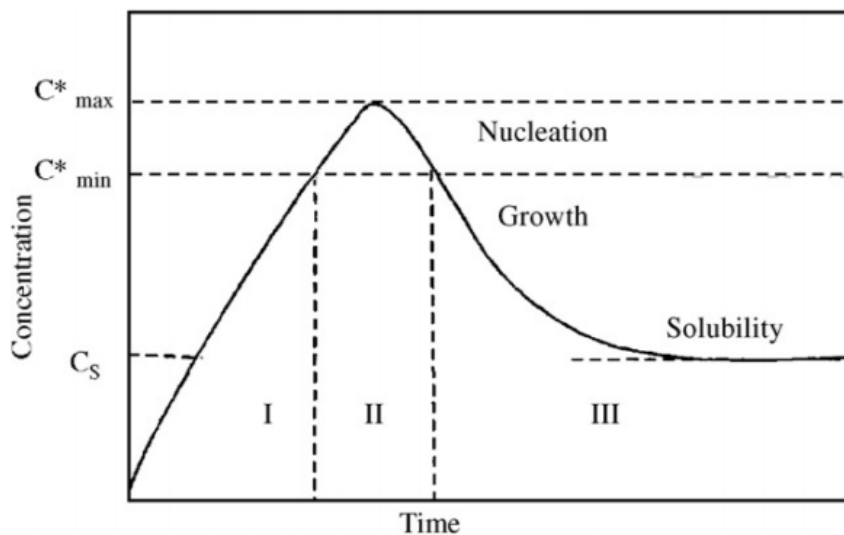


Abbildung 2: LaMer-Diagramm mit den einzelnen Phasen, die während der Entstehung von Nanopartikeln durchlaufen werden [75]. [Wiederverwendet mit Genehmigung von Elsevier © 2018]

2.2.2 Copräzipitation

Die Copräzipitation oder Mitfällung stellt eine gute Methode dar, um Oxide wie zum Beispiel Eisenoxide (Fe_3O_4 oder $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) aus basischen, wässrigen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Lösung bei Raumtemperatur darzustellen. Die Größe, Morphologie und Zusammensetzung des Produkts hängt dabei von dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnis, dem pH - Wert, der Ionenstärke des Mediums, der Reaktionstemperatur beziehungsweise – zeit und den verwendeten Salzen (Acetate, Chloride, Nitrate, Sulfate etc.) ab. Sie ähnelt somit der thermischen Reduktion, läuft nach dem bereits beschriebenen Prinzip von LaMer ab und ist bei gegebenen Bedingungen immer reproduzierbar. Weitere Vorteile sind, dass die Copräzipitation bei geringen Temperaturen, kurzen Reaktionszeiten und in wässrigen Lösungen abläuft [44, 76] .

2.2.3 Mikroemulsionen

Eine Mikroemulsion beschreibt eine stabile, isotrope Dispersion zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten, in der eine Mikrodomäne einer oder beider Flüssigkeiten durch einen Grenzflächenfilm aus Tensidmolekülen stabilisiert wird [77]. Betrachtet man eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion, so tritt die wässrige Phase als Nanotropfen (Durchmesser = 1 - 50 nm) dispergiert in der kontinuierliche Kohlenwasserstoffphase auf. Die Schicht, die beide Phasen voneinander trennt, besteht aus einer Monoschicht von Tensidmolekülen [44]. Das Molverhältnis Wasser/Tensid in dieser invertierten Mizelle definiert dessen Größe [78]. Um ein bestimmtes Produkt bei dieser Synthesemethode zu erhalten, vermischt man zunächst zwei Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen, welche die Edukte enthalten. Nun koaleszieren, kollidieren und zerfallen die Mikrotröpfchen kontinuierlich und es bildet sich ein Niederschlag in den Mizellen, der extrahiert werden kann [79]. Mit Mikroemulsionen lassen sich also Nanopartikel mit oblater Form, als Röhren oder als Kugeln in einem Nanoreaktor darstellen [44, 80]. Die Nachteile dieser Syntheseverfahrens sind jedoch, dass das Arbeitsfenster für die Synthesen in Mikroemulsionen sehr klein ist, die Partikelgröße und – form in einem sehr breiten Bereich variieren und die Ausbeute im Vergleich zur thermischen Zersetzung oder Mitfällung gering ist [44]. Produziert wurden mit dieser Methode bereits viele Arten von magnetischen Nanopartikeln, wie Kobalt, Kobalt/Platin-Legierungen oder Spinelle (CoFe_2O_4) [81, 82].

2.2.4 Solvothermalsynthese

Solvothermale Synthesen oder Hydrothermalsynthesen (bei Einsatz von Wasser) finden in abgeschlossenen Aufbauten wie Autoklaven statt. Darin lassen sich Lösungsmittel durch Druck über ihren Siedepunkt bringen und verschiedene Nanomaterialien herstellen [81]. Ein Beispiel

für eine Hydrothermalreduktion ist die Synthese hydrophiler, monodisperser und kristalliner Ferritmikrokugeln, wobei ein Gemisch aus FeCl_3 , Natriumacetat, Ethylenglykol und Polyethylenglykol zum Einsatz kommt. Nach starkem Rühren und Reaktion bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ für 72 h im Edelstahlautoklaven, bekam man Ferritkugeln mit einer Größe von 200 bis 800 nm. NaOAc diente dabei als elektrostatischer Stabilisator, Polyethylenglykol als das Anti-Agglomerationstensid und Ethylenglykol fand Verwendung als hochsiedendes Reduktionsmittel [44, 83].

2.2.5 Der Polyolprozess

Im Jahr 1984 patentierten und im Jahr 1989 berichteten Fievet, Lagier und Figlarz von dem sogenannten Polyolprozess, der die Herstellung von nanokristallinen Elementmetallen wie Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Cadmium und Blei ermöglichte [4, 5, 84]. Die Vorgehensweise war dabei denkbar einfach, da die Metallsalze lediglich in einem Polyol (z.B. Ethylenglykol, Di-, Tri- oder Tetraethylenglykol) gelöst und suspendiert werden mussten. Durch Reduktion bei konventioneller Heizung bis maximal zur Siedetemperatur des Polyols konnten Nanopartikel erhalten werden. In den darauffolgenden Jahren wurde diese Synthesemethode auf die Elemente Palladium, Wolfram, Platin, Rhenium, Indium, Bismut, Gold, Zinn, Ruthenium und Eisen angewandt und erweitert [4, 5, 85–92].

Daran anknüpfend wurde der Polyolprozess zur Gewinnung von binären, intermetallischen Nanoverbindungen verwendet. In den unzähligen Vorschriften für die Herstellung von solchen Legierungen sind binäre Nanopartikel, wie zum Beispiel CoPt, CoNi, FeM ($M = \text{Ni, Co, Pd, Pt, Rh, Au}$), AuPd, RhPt, AuPt, AgSn und AuAg [93–100], sowie Kern-Schale-Nanopartikel von Au-Pd, Au-Ni, Au-Pt, Ag-Cu, Ag-Au, Pt-Ru und Rh-Pt [101–107] hergestellt worden. Des Weiteren wurden seit Mitte der 2000er Jahre intermetallische Phasen des Typs $M-M'$ untersucht. Zu nennen sind Verbindungen, in denen M ein Hauptgruppenelement ($M = \text{In, Ga, Sb, Bi, Pb}$) repräsentiert und M' ein Übergangsmetall ($M' = \text{Co, Fe, Ni, Ru, Cu, Rh, Ag, Au, Pd, Ru, Ir, Pt}$) der Gruppen 8 – 12 [8, 9, 108–117]. Das generelle Problem an dieser Synthesemethode ist allerdings, dass die Erreichbarkeit von Phasen, sowie der Einfluss der Nanostrukturierung auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften teilweise ungewiss sind.

Der generelle Vorteil des Polyols ist die Reduktion von metallischen Verbindungen wie Oxiden, Hydroxiden oder anderen Salzen in flüssigen alkoholischen Medien. Es wirkt dabei als Lösungs- und Reduktionsmittel bei moderaten Temperaturen und als oberflächenaktive Substanz, die Einfluss auf Partikelgröße und –form nehmen kann. Weitere vorteilhafte Punkte sind die relativ genaue Kontrolle der Größenverteilung und Form der Partikel, als auch die hohen Siedepunkte der Polyole, welche Synthesetemperaturen von $200 - 320\text{ }^\circ\text{C}$ ohne die Notwendigkeit von Drücken erlauben. Des Weiteren zeigt ein Polyol eine ähnliche Löslichkeit wie Wasser, was es erlaubt, dass man billige Metallsalze (z.B. Halogene, Nitrate, Sulfate) verwenden kann. Noch zu erwähnen ist der chelatisierende Effekt, der dabei hilft, die Nukleation, das Wachstum und die Agglomeration der Partikel zu kontrollieren [118, 119]. Diese Eigenschaften sind jedoch nicht für alle Phasensysteme ausreichend, weshalb stärkere Reduktionsmittel wie NaBH_4 [113] oder

oberflächenaktive Additive wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) [89, 90], Ölsäure [120] oder Oleylamin [121] zugesetzt werden. Man spricht nun von einem modifiziertem Polyolprozess.

Nimmt die Temperatur bei der Reduktion von Metallkationen in Polyolen zu, so steigt die Reduktionsfähigkeit des Polyols [122]. Diese Abhängigkeit ist sehr wichtig, um einschätzen zu können, welche Metallkationen in einem Polyol reduzierbar sind oder nicht. Dazu kann als grober Indikator die elektrochemische Spannungsreihe genutzt werden, auch wenn sie für das wässrige Milieu gilt und nicht für die Redoxchemie von Metallkationen in Polyolen. In Ethylenglykol ist beispielhaft beschrieben, dass Reduktionen bis zu dem Grenzfall Fe^{2+} zu Fe^0 mit $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0.44 \text{ V}$ [123] beobachtet werden können und sich Elementmetalle wie Ni, Co, Ag, Au, Pd und Pt [122], die auch teilweise im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden, herstellen lassen. Der Mechanismus der Reduktion ist dennoch viel komplexer. Dies zeigen Antimonkationen, da sie trotz eines positiven Standardpotenzials von $E^0(\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^0) = 0.15 \text{ V}$ [124] in Ethylenglykol bei ungefähr $300 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Druck nicht reduziert werden können. Versucht man aber Antimon in Gegenwart von Palladium in Ethylenglykol zu reduzieren, gelingt es [123].

2.2.5.1 Die Redoxreaktion in Glykolen

Die Redoxreaktion von Metallsalzen in Polyolen ist trotz zahlreicher experimenteller Versuche und unterschiedlicher theoretischer Betrachtungen weiterhin kaum verstanden und unter Diskussion. Bekannt ist, dass die Reduzierbarkeit von Metallkationen von der Stabilität von intermediären Zwischenverbindungen, wie zum Beispiel Metallglykolaten, abhängt [124]. Dies konnte bei Reaktionen von CuCl_2 in stark basischem Ethylenglykol durch Extraktion von Zwischenprodukten durch Röntgenbeugung an Einkristallen bewiesen werden. Es zeigte sich ein Cu^{II} -Di-Chelat-bis-Ethylenglykolat - Anion das durch Ethylenglykol - solvatisierte Natriumionen stabilisiert ist mit der Summenformel $[\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6][\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ [125].

Die Stabilität der Glykolat - Zwischenprodukte kann durch die Reaktionsbedingungen verändert werden. Es findet keine Reduktion zu elementarem Nickel statt, wenn man Nickelsalze in alkalischem Ethylenglykol unter Rückfluss kocht oder unter solvothermalen Bedingungen erhitzt. Dagegen kann unter Destillationsbedingungen elementares Nickel gefunden werden. Der Grund dafür ist die Verlagerung des Bildungsgleichgewichts durch das destillative Entfernen des Wassers aus dem System. Dadurch kann sich ein Hydrat-stabilisierter Nickel-Glykolat-Komplex bilden und eine Reduktion stattfinden (siehe *Abb. 3*) [126]. Bei der gleichzeitigen Oxidation des Polyols gibt es verschiedene Mechanismurvorschläge. Einerseits könnte sich 2-Hydroxyethanal und 2-Hydroxyethanolat [126, 127] bilden oder bei anderen Untersuchungen für die Reduktion von Nickel – und Kobalhydroxiden wurde die Bildung von 2,3-Butadion über intermediäres Ethanal beschrieben [5]. Sogar von einer vollständigen Oxidation von Ethylenglykol zu Wasser und Kohlenstoffdioxid wurde berichtet [124].

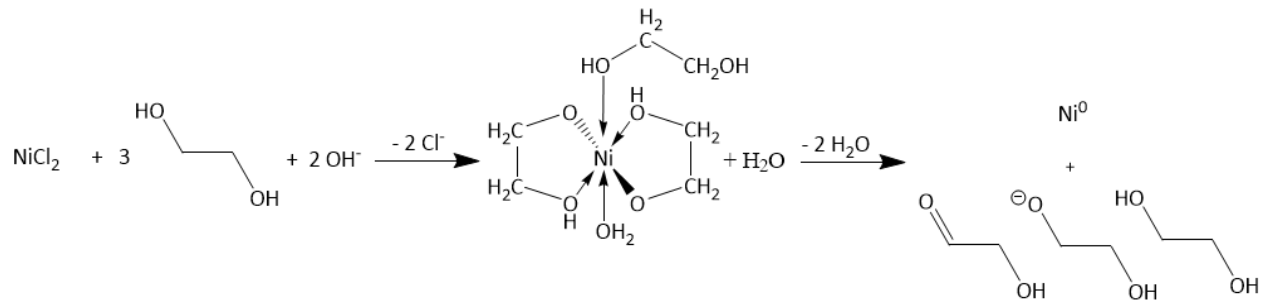


Abbildung 3: Vorschlag für einen Mechanismus für die Reduktion von Nickel(II)-Chlorid in Ethylenglykol.

Es lässt sich also zusammenfassen, dass verschiedene Mechanismen bei den Reaktionen stattfinden, je nachdem was für Edukte (Acetate, Nitrate, Oxide, Hydroxid, PVP etc.), Polyole und Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, Zeit, Druck) verwendet werden.

2.2.6 Die Chemie der Konversion

Der Begriff Konversionschemie oder die Chemie der Umwandlung wird oft in Zusammenhang mit Ausbeute und Selektivität gebracht und ist ein Feld der chemischen Reaktionstechniken. Dabei beschreibt die Konversion den Anteil an reagiertem Ausgangsmaterial. Die Ausbeute wird hingegen oft als Menge an erhaltenem Produkt und die Selektivität als Anteil des gewünschten Produkts zu einem ungewollten Nebenprodukt dargestellt [128].

Diese Umwandlungschemie wird heutzutage immer öfter genutzt und wurde durch die Gruppe von Schaak [17] stark umworben. Bei einer üblichen Synthese formt sich aus einem zuvor hergestellten (Nano-)Precursor das gewünschte Produkt. Das (Nano-)Templat hilft dabei die Zusammensetzung, die Morphologie und die Kristallstruktur festzulegen. Mit dieser Reaktionstechnik konnten schon zahlreiche Nanostrukturen, wie Stäbe, Würfel oder Dendriten hergestellt werden. Zudem konnten auch für thermische Zersetzungen unübliche hohle Teilchen (sogenannte „hollow spheres“) erzeugt werden, indem der Mechanismus des Kirkendall-Effekts benutzt wurde [129]. Der Begriff Konversionschemie kann in drei mögliche Prozesse gegliedert werden: Diffusionsbasierte Prozesse, Transmetallierungsprozesse und Abscheidungsprozesse [130].

2.2.6.1 Diffusionsbasierte Prozesse

In Konversionsreaktionen finden sich oft diffusionsbasierte Prozesse wieder, welche auch in Festkörper – und Flüssigphasensynthesen vorkommen. Daher ist die Diffusion von Metallen und Chalkogenen in verschiedene Materialien schon umfangreich in Bulk - [131–133] und Nanomaterialien [134–136] untersucht worden. Es können zum Beispiel Oxidationen von Metall-Nanopartikel durch Diffusion verwendet werden, um qualitativ hochwertige Metalloxidnanopartikel wie CoO [134], Fe₂O₃ [135] und Fe₃O₄ [136] herzustellen. Dabei werden für eine Diffusion oft erhöhte Temperaturen unter Luft oder mit leichten Oxidationsmitteln benötigt. Ein anderes Beispiel für eine diffusionsbasierte Methode ist die Konversion von Metallnanopartikeln in Sulfide oder anderen Chalkogeniden. Alivisatos und seine Mitarbeiter

haben etwa die Konversion von Co-Nanokristallen zu Co_3S_4 und Co_9S_8 Nanokristallen in Anwesenheit von Schwefel in einer Lösung gezeigt [136, 137]. Diese Techniken können mit Hilfe des Kirkendall-Effekts auch zu hohlen Teilchen führen [130, 137, 138]. Bei Betrachtung von binären Vorstufen sind viele verschiedene Reaktionen denkbar. So betrachten Yang und seine Mitarbeiter das thermische Verhalten von Cu_2S in Gegenwart von N_2 und O_2 . Die Nanodrähte sind unter Stickstoff stabil, jedoch oxidieren sie unter Sauerstoff zu Cu_2O und CuO bei höheren Temperaturen durch einen Diffusionsprozess [139]. Auch bei der Kombination von einem Metall und einem Halbleiter in einem Partikel ist das Diffusionsverhalten wichtig, da es von dem dementsprechenden Metall im Halbleiter abhängt. Somit kann das Metall als elektrische und chemische Verbindungsstelle für den funktionellen Halbleiterteil dienen und die Komposition in technologisch wichtigen Anwendungen, wie dotierten Materialien, Katalysatoren und funktionalen Spintronik-Geräten zum Einsatz kommen [140–142]. Meistens ist das Metall ein Edelmetall, wie Au oder Ag in Au-PbSe [143], Au-PbTe [141] oder Ag-PbS [142]. Wenn in den Kombinationen keine Reaktion zu anderen binären oder ternären Verbindungen stattfindet, können - je nach verwendetem Material - verschiedene Diffusionsphänomene beobachtet werden. Die Diffusion von Au in Ag_2S vom Kern zur Oberfläche wurde von Ying et al. berichtet. Es entwickelten sich wegen der Ostwaldreifung Goldkristalle an der Oberfläche von Ag_2S , nachdem die Gold - Atome gleichmäßig vom Kern zur Oberfläche in Ag_2S diffundiert sind [144]. Dagegen schilderte Banin eine Raumtemperaturreaktion von Au mit InAs-Nanopartikeln [145]. In diesem Fall diffundiert Au in die amorphen InAs - Partikel, wobei sich eine Au@InAS-Core-Shell-Anordnung abzeichnet.

Bei solchen Reaktionspaaren, in denen verschiedene Reaktionen stattfinden können, ist es zunehmend schwer selektiv bestimmte Produkte wie Mischkristalle, Core@Shell - oder Hybrid/Janus - Partikel [146] zu synthetisieren. Deshalb ist es bei Core@Shell - oder Hybrid - Partikeln meist besser Transmetallierungs - oder Abscheidungsprozesse anzuwenden.

2.2.6.2 Transmetallierungsprozesse

Die zweite weit verbreitete Konversionsreaktion gehört zu der Gruppe der Transmetallierungen. Metallnanopartikel (M_I) reagieren dabei mit einem organischen Komplex (RM_II) zu Core@Shell- oder Hybrid - (Nano)Partikeln [147, 148]. Effektive Synthesewege, die auf Transmetallierungsprozessen aufbauen, wurden für Verbindungen $M_I@M_{II}$ ($M_I = \text{Co}$ und $M_{II} = \text{Pt}, \text{Au}, \text{Pd}$ und Cu) vorgeschlagen. Das Schalenelement (M_{II}) umschließt dabei das Kernelement (M_I) gleichmäßig, indem es eine teilweise Redox-Transmetallierungs-Reaktion verwendet [149]. Girolami et al. klärten in der Reaktion von $\text{Rh}(\text{hfac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $\text{Pt}(\text{hfac})_2$ auf einer Kupferoberfläche unter Hochvakuum die verschiedenen Faktoren auf, die für die oberflächenselektiven Metallierungsprozesse verantwortlich sind [149]. Wenn sich ein Metall-Ligand-Komplex, der einen metallisch positiven Oxidationszustand ($M_{II}^{x+}L_i^{x-}$) besitzt, einer anderen Metalloberfläche (M_I) nähert, können $M_{II}L_i$ - Moleküle durch Oxidation der M_I - Oberflächenatome reduziert werden. In diesem Transmetallierungsprozess scheiden sich zudem M_{II} Atome auf der Metalloberfläche von M_I ab. Dieser Prozess wurde für spezielle Legierungen in bestimmten Anwendungen verwendet. Cho und seine Mitarbeiter erhielten 10 nm große Sn - Cu - Core-Shell-Nanopartikel, indem sie $\text{Cu}(\text{acac})_2$ mit Zinn - Nanopartikeln reagieren ließen. Das Sn@Cu - Core@Shell - Anodenmaterial zeigte deutlich erhöhte Entladungsraten bei höheren C-Raten als Sn@C - Nanopartikel [150].

2.2.6.3 Abscheidungsprozesse

Ein einfacher Abscheidungsprozess liegt dann vor, wenn das entscheidende Edukt während der Reaktion nicht oxidiert wird. Beispielweise können Au^{3+} - Ionen durch Dodecylamin (DDA) in Toluol in Anwesenheit von PbSe Nanokristallen erfolgreich reduziert werden. Die Entwicklung von Nanomaterialien mit multiplen Gold-Schichten auf der Partikeloberfläche zu einzelnen Au-Domänen und weiter zu ananasförmigen Morphologien wurde durch das wachsende Au/PbSe - Molverhältnis während der Synthese gezeigt [143]. Eine Herausforderung stellt die Darstellung und Kontrolle von heterogenen symmetrischen/asymmetrischen Halbleiter-Metall-Nanostrukturen dar. Die letztendliche Morphologie der Nanomaterialien hängt von der Oberfläche der Ausgangssubstrate ab und ob einzelne oder mehrere Nukleationsstellen zugelassen werden. In früheren Berichten wurde bei Ag_2S Nanokristallen einzelne Stellen [151] beobachtet, auf denen die Nukleation von Gold stattfinden konnte, während bei CdS [152] und PbS [153, 154] Nanomaterialien mehrere Nukleationsstellen auf ihren Oberflächen gezeigt werden konnten. Cheon et al. zeigten außerdem, dass es möglich ist, selektiv Kobalt auf metallischen Platin-Nanopartikeln oder Legierungen wachsen zu lassen, je nach eingesetztem Redoxpaar [146]. Bei erhöhten Temperaturen können die Core@Shell – Partikel zu einem Mischkristall umgewandelt werden.

2.2.7 Templating

Template sind Formen, Strukturen, Modelle oder Schablonen in Konversionsreaktionen, welche dabei helfen, gewünschte Produkte zu erhalten. Die Reaktionen können dabei in Methoden mit nichtreaktiven Templaten und reaktiven Spezies unterteilt werden. Das nichtreaktive Templat wirkt dabei als externes Gerüst und kann entfernt werden, wenn die Reaktion zu Ende ist. Die meisten Versuche fanden mit Templaten wie porösem SiO_2 oder Siliziumcarbid statt, um die gewünschte Morphologie der Nanopartikel zu beschränken [155–157]. Zudem wurden weitere Template wie anodisches Aluminiumoxid (AAO) [158] oder biologische Template wie ein Urea-Formaldehyd (UF) – Harz [159] verwendet. Jedoch ist ein großer Nachteil dieser Methode, dass das externe Template durch Erhitzen oder Auslaugung wieder entfernt werden muss und dass das finale Produkt durch das Wegnehmen des Templates instabil wird. Deshalb wurden reaktive Template beliebter, welche zuvor geformte Partikel verwenden, die in einer chemischen Konversionsreaktion umgewandelt werden und dem Produkt Charakteristika des Ausgangsmaterials verschaffen. Dawood [160] kategorisierte die Templat-basierten Synthesen in morphologisches, kompositionelles und strukturelles Templating.

2.2.7.1 Morphologisches Templating

Eigenschaften von Nanopartikeln variieren stark mit der Größe und dem Aussehen, weshalb morphologisches Templating immer mehr an Bedeutung gewinnt. Templating ist eine der genauesten Techniken, um kontrolliert nanostrukturierte Materialien herzustellen. Dabei werden Vorstufen mit bestimmter Morphologie verwendet, damit das Produkt eine bestimmte

Form zeigt, die sonst nicht so leicht erreichbar wäre [161]. Ursprünglich stammt diese Methode von Lieber und seinen Mitarbeitern, der entdeckte, dass hoch kristalline Nanoröhren von Metallcarbiden durch die Reaktion von Kohlenstoff-Nanoröhren mit Metalloxid – oder Metallhalogeniddampf bei erhöhten Temperaturen entstehen [162]. Ein anderes Beispiel stammt von Xia und Mitarbeitern, in dem gleichförmige Nanodrähte von Se als chemische Template für die Synthese von Se@CdSe – Nanokabeln und danach für CdSe – Nanoröhren dienten [163]. Der entscheidende Schritt ist die Disproportionierung von elementarem Se zu Se^{2-} und SeO_3^{2-} auf der Oberfläche von den einzelnen Se – Nanodrähten, was zur Bildung eines dünnen (5 -10 nm) und gleichmäßigen Mantels um jedes Templat führt. Daraus entstanden gleichförmige CdSe – Nanoröhren, nachdem unreaktiertes Selen durch Sublimation bei 230 °C entfernt wurde [163]. Die Gruppe um Alivisatos berichtete von der Oxidation von Co – Nanokristallen, bei der sich hohle Co – Nanopartikel bildeten und die ursprüngliche runde Form der Partikel beibehalten worden ist. Nur ein kleiner Größenzuwachs der Nanopartikel war zu verzeichnen, was aber mit der Volumensteigerung bei der Konversion von Co zu CoO einhergeht [137]. Ähnlich wie bei elementaren Metallnanopartikeln können intermetallische Nanopartikel als reaktives Templat verwendet werden und erhöhen somit die Komplexität des Endprodukts. So war etwa Schaak's Gruppe erfolgreich darin, intermetallische Bi_2Pd - und BiPt – Nanopartikel durch Oxidation in gemischte Oxidmetalle Bi_2PdO_4 und $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ [18] unter Beibehaltung der Form zu verwandeln. Die Reaktion geht über einen zweistufigen Oxidationsprozess, bei dem Bi_2Pd durch thermische Oxidation zunächst ein $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ – Nanogemisch ausbildet, welches sich durch weiteres Erhitzen im nächsten Schritt zu strukturiertem Bi_2PdO_4 umwandelt.

2.2.7.2 Kompositionelles Templating

Kompositionelles Templating zeigt eine gewisse Vorhersehbarkeit und einen Einblick in die Zusammensetzung des entstehenden Materials. Beispielsweise haben Alivisatos und Mitarbeiter Co – Nanokristalle in Co_3S_4 - und Co_9S_8 – Nanokristalle in Anwesenheit von Schwefel in Lösung verwandelt [137]. In beiden Fällen haben die entstandenen Nanokristalle die Größe, Morphologie und Zusammensetzung des Ausgangsmaterials beibehalten. Dieses Konzept kann außerdem auf binäre Chalkogenide als Edukte übertragen werden, wie Wang [21] zeigte. Dendritisches PbS diene als Templat für die Bildung von $\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ in Gegenwart von Ni^{2+} in einer alkalischen Polyol – Lösung. Für binäre, intermetallische Template berichten Brady und Mitarbeiter von der Konversion von intermetallischem Cr_3Pt – Nanopartikeln zu Cr_3PtN unter einer Stickstoffatmosphäre [164]. Dispersionen von Nano – Cr_3Pt wurden schnell zu fast phasenreinem Cr_3PtN konvertiert. Verwendete man jedoch grobkörniges Cr_3Pt , so entstand bei der Nitridierung eine Mischung aus Cr_3PtN und einer Cr - reicheren Cr_3Pt oder $\beta\text{-Cr}$ Nebenphase.

2.2.7.3 Strukturelles Templating

Strukturelles Templating befasst sich damit, dass es viele metastabile Materialien mit mehreren Polymorphen gibt, jedoch selektiv die Reaktion zu der Bildung eines bestimmten Polymorphs geführt werden soll. Einer der Vorreiter in diesem Forschungsgebiet ist die Gruppe um Alivisatos, der über Kationenaustausch CdSe und CdS zu Ag_2Se und Ag_2S chemisch transformiert

hat [165]. Die Vernetzung des $\text{Se}^{2-}/\text{S}^{2-}$ - Untergitters von CdSe und CdS bleibt überwiegend erhalten während des Prozesses. Ein weiteres Beispiel stellt Schaak und seine Mitarbeiter dar, indem sie ZnO als strukturelles Templat für die Bildung der strukturell gleichen Hochtemperaturpolymorphe von ZnS und ZnSe verwendeten [166]. Dadurch konnten die Verbindungen bereits bei Temperaturen von 160 °C synthetisiert werden. Ohne die Verwendung des ZnO - Templats entstanden bei gleicher Temperatur die Zinkblende - Niedrigtemperaturpolymorphe von ZnS and ZnSe.

Somit kann man den Templaten, die aus zuvor präparierten Nanopartikeln bestehen, einen wichtigen Beitrag für das Design und die Synthese von komplexen, nanokristallinen Materialien zuschreiben. Es bringt morphologische Komplexität in multinäre Nanokristalle bei gleichzeitiger Kontrolle über die Zusammensetzung, Kristallstruktur, Größe und Form der Nanopartikel.

2.2.8 Schutz und Stabilisierung von Nanopartikeln

Nach der Synthese der Nanopartikel müssen die Partikel über einen längeren Zeitraum gegen Agglomeration, Ausfällung und Reaktionen mit der Luft stabil gehalten werden. Eine Methode, die die Stabilität von zum Beispiel luftempfindlichen Metallen wie Fe, Ni oder Co gewährleistet, ist das Schützen mit einer undurchlässigen Schicht, die den Luftsauerstoff von der Oberfläche des Partikels fernhält. Dazu gibt es Tenside und Polymere [167–171] als organische Beschichtungen oder Beschichtungen von anorganischen Komponenten wie zum Beispiel Silicate [172], Edelmetalle (Au oder Ag) [173–175], Kohlenstoff [176] oder Oxide wie Y_2O_3 , die durch milde Oxidation auf der äußeren Schale angebracht werden können [177]. Außerdem können die Nanopartikel in einem Verbundmaterial (sogenannte Matrix) aus einem Polymer, Silicaten oder Kohlenstoff eingebettet und fixiert werden [178]. Hier sind die Teilchen jedoch nicht frei dispergierbar. Dies bedeutet, dass Schützen und Stabilisieren der Teilchen eng miteinander verbunden sind [44].

Fasst man schließlich die oben erwähnten Synthesemethoden zusammen, so fällt auf, dass für einfache Synthesen, in denen die Größe, Morphologie und chemische Zusammensetzung von Wichtigkeit sind, die thermische Zersetzung/Reduktion die wohl geeignetste Wahl ist. Hierzu zählt man auch die Polyolsynthesen, welche in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet werden. Zudem findet sich in dieser Synthesetechnik die Möglichkeit wieder, chemische Konversionsreaktionen und morphologisches Templating einzusetzen, was das Gebiet noch interessanter macht und erweitert.

II. Experimenteller Teil

Dieses Kapitel handelt von den verwendeten Chemikalien, den angewendeten Analysemethoden und dem allgemeinen experimentellen Aufbau. In den jeweiligen Unterkapiteln dieser Arbeit sind detailliertere Angaben zu den einzelnen Verbindungen beschrieben.

1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 1: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, welche ohne weitere Behandlung und wie vom Hersteller geliefert verwendet wurden.

| Substanz | Formel | Hersteller | Reinheit [%] |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------|--------------|
| Sn Pulver | Sn | ChemPur | >99 |
| Ethylenglykol | C ₂ H ₆ O ₂ | Fluka | >99,5 |
| Tetraethylglykol | C ₈ H ₁₈ O ₅ | Sigma-Aldrich | 99 |
| Ethanol | C ₂ H ₆ O | Merck | >99,5 |
| Methanol | CH ₃ OH | Merck | 99.9 |
| Ethylendiamin | C ₂ H ₈ N ₂ | Sigma-Aldrich | >99 |
| Thioharnstoff | CH ₄ N ₂ S | Merck | >98 |
| Selenharnstoff | CH ₄ N ₂ Se | Sigma-Aldrich | 98 |
| Natriumsulfid trihydrat | Na ₂ S*3H ₂ O | VWR | 58-64 |
| Natriumborhydrid | NaBH ₄ | Sigma-Aldrich | >99 |
| Kobalt(II)acetat tetrahydrat | Co(OOCCH ₃) ₂ *4H ₂ O | Merck | 98 |
| Indium(III)chlorid | InCl ₃ | Sigma-Aldrich | 98 |
| Indium shot | In | ChemPur | 99,99 |
| Nickel(II)acetat tetrahydrat | Ni(OOCCH ₃) ₂ *4H ₂ O | ChemPur | 99 |
| Schwefel Pulver | S | Sigma-Aldrich | 99.998 |
| Selen Pulver | Se | Merck | 99.5 |
| Zinn(II)chlorid dihydrat | SnCl ₂ *2H ₂ O | Merck | 98 |
| Natriumhydroxid Pellets | NaOH | Merck | 99 |
| Polyvinylpyrrolidon MS 40.000 Pulver | (C ₆ H ₉ NO) _n | Alfa-Aesar | / |
| Kobalt Pulver | Co | Chempur | 99.9 |

2. Charakterisierungsmethoden

2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur röntgenographischen Phasenuntersuchung wurden die Produkte an einem STOE STADI P (Mythen Detektor) Pulverdiffraktometer vermessen. Dieses arbeitet einerseits mit einer Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) und andererseits mit einer Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), wobei beide an einem Germanium Einkristall monochromatisiert werden. Zur Messung wurde das pulverige Produkt auf eine MYLAR[®] Polyester Folie, das mit Silikonfett (Baysilone-Paste, Bayer) benetzt wurde, gegeben und in einen Flachbettträger integriert, der anschließend in Transmissionsstellung vermessen wurde. Die Geometrie des Transmissionsdiffraktometers ähnelt einer Debye-Scherrer-Kamera [179]. Ein ortsempfindlicher Detektor (Dectris Mythen 4 K) sammelte die Intensitäten im Bereich von $4^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ bei Cu-Strahlung und $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ bei Mo-Strahlung (Auflösung $\Delta\theta = 0.02$). Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und einer Belichtungszeit von 60 Minuten. Bei den Kobalt-haltigen Proben wurde oft mit der energiereicheren Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung gemessen, da Kobalt in dem Spektralbereich von Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) zur Emission von Fluoreszenz - Strahlung angeregt wird und ein niedrigeres Signal-Untergrund-Verhältnis erzeugt [180]. Zudem wurden in den Pulverdiffraktogrammen meist verbreiterte Reflexe wegen den Nanopartikeln beobachtet. Dies wird durch einen endlichen Kristallit erklärt, bei dem parallele Kristallebenen fehlen und die Auslöschungsbedingungen nicht immer erfüllt sind. Dadurch entstehen Diffraktogramme mit Reflexen, die eine gewisse Halbwertsbreite aufweisen. Die Halbwertsbreite wird dabei immer größer, je kleiner die Kristallite werden [181, 182].

Für die Hochtemperaturmessungen wurde ein spezieller Aufsatz für die Molybdän-Seite verwendet (siehe *Abb. 4*), in dem Temperaturen von bis zu 900°C erreicht werden konnten. Für die Messung wurde eine 80 mm lange Quarzkapillare mit 0.2 mm Durchmesser mit der Probe präpariert, evakuiert und in eine größere Quarzkapillare mit 0.5 mm Durchmesser gegeben, damit sie in die Halterung des Hochtemperaturaufsatzes passte.

Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit der WINX^{POW} – Software [183] der Firma STOE indiziert und verfeinert. Bei der Rietveldverfeinerung wurde das Programm Materials Studio [184] verwendet.

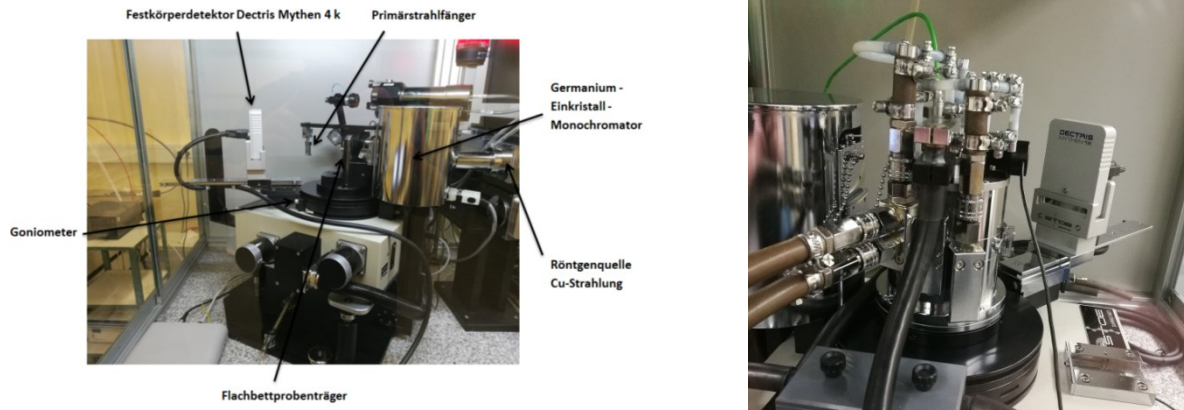


Abbildung 4: STOE STADI P – Pulverdiffraktometer (links) und Hochtemperaturaufsatz (rechts).

2.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Größe, Aussehen und Morphologie der Proben wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Zeiss Merlin, das mit einem InLens Detektor ausgestattet ist und eine bis zu 2000000-fache Vergrößerung bietet, bei Beschleunigungsspannungen von 3 kV bis 20 kV vermessen. Außerdem war an dem Gerät ein EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy = Energiedispersive Röntgenspektroskopie) mit einem SSD-Detektor (AZtecEnergy) angebracht, wodurch Erkenntnisse über die Art und die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche gewonnen werden konnten.

Präpariert wurden die Proben, indem man das Produkt zunächst in destilliertem Wasser löste und die Partikel mit Hilfe eines Ultraschallbads fein verteilte. Im nächsten Schritt wurde diese Suspension auf eine Halterung mit Klebeband durch eine Pipette aufgebracht und ließ das Wasser verdunsten, bis die Probe auf dem Klebeband eingetrocknet war. Nach Einbringung in das Elektronenmikroskop und Evakuieren des Messraums konnten die Messungen vollzogen werden.

2.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die Transmissionselektronenmikroskopie - Aufnahmen wurde ein JEOL JEM2100F Transmissionselektronenmikroskop, das mit einem Gatan Bildgebungsfilter für energiegefilterte Mikroskopie und einem EDAX EDS Detektor für Darstellung der chemischen Zusammensetzung ausgestattet ist, verwendet.

Präpariert wurde die Probe, indem man das Produkt zunächst in Ethanol löste und die Partikel mit Hilfe eines Ultraschallbads fein verteilte. Im nächsten Schritt wurde diese Suspension auf einem Kupfer-Grid durch Eintauchen in die Lösung aufgebracht und ließ den Ethanol verdunsten bis die Probe auf dem Grid eingetrocknet war. Zusätzlich wurde die Probe in einer Plasmakammer von organischen Resten gereinigt. Nach Einbringung in das Elektronenmikroskop und Evakuieren des Messraums konnten die Messungen vollzogen werden.

2.4. UV-VIS - Spektroskopie

Für die UV-VIS - Messungen wurde ein NIR-UV/VIS Photometer (Omega 20, Bruins Instruments) mit Ulbricht-Kugel verwendet. Das Reflexionsverhalten der Proben wurde im Bereich $380 \text{ nm} < \lambda < 2800 \text{ nm}$ untersucht und als Referenz diente reines BaSO_4 . Für die Messung wurden ungefähr 100 mg trockene Probe mit 300 mg BaSO_4 homogenisiert und in einen Probenhalter gepresst. Die gemessenen Reflexionsspektren wurden mit Hilfe der geräteeigenen Software unter Verwendung der Kubelka-Munk-Transformation in Absorptionsspektren transformiert. Diese wurde daraufhin in die modifizierte Kubelka-Munk-Funktion umgerechnet und gegen die Photonenenergie E aufgetragen [185]. Die Bestimmung der optischen Bandlücke erfolgte durch Extrapolation der linearen Bereiche der modifizierten Kubelka-Munk-Funktion, wobei der Schnittpunkt der beiden Geraden die optische Bandlücke ergibt.

2.5. FIR/MIR - Messungen

In einem Varian 670-IR FT-IR (Agilent Technologies) Spektrometer, das mit einem GladiATR[®] Probenkopf (Pike Technologies) ausgestattet ist, wurden FT-IR-Messungen (Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie) im Spektralbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} (MIR, $\nu=2,5\text{-}25 \mu\text{m}$) durchgeführt. Die Untersuchungen der Proben, welche auf den dafür vorgesehenen ATR-Kristall aufgebracht wurden, fanden bei Raumtemperatur unter Verwendung der Einheit für abgeschwächte Totalreflexion statt.

2.6. Berechnung der Größe und der Verformung mit WinXPOW

Zur Bestimmung der Größe der Nanopartikel mit Hilfe des Programmpakets *WinX^{POW}* [183] von *STOE* wurden zunächst das erhaltene Pulverdiffraktogramm und die relevanten Peaks in einer nichtlinearen Regression durch eine Pseudo-Voigt-Funktion gefittet. Um die instrumentelle Verbreiterung, welche nicht von der Kristallgröße herrührt, auszuschließen, wurde ein LaB_6 Standard als Referenzmaterial in die Kalkulation verwendet. Je nach Material konnten die Partikelgröße und Verformung der Nanopartikel aus der Reflexverbreiterung des Pulverdiffraktogramms durch die Scherrer oder Wilson [186] Methode, welche in der Size/Strain – Funktion in *WinX^{POW}* implementiert sind, bestimmt werden.

2.7. Messungen am Synchrotron

Für die Messungen an den Bulk-Proben $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ beziehungsweise $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 0,6, 1$) wurde hochenergetische Strahlung am Synchrotron DELTA (Dortmunder-Elektronenspeicherring-Anlage) verwendet. Diese Anlage besteht aus drei Teilen:

- Linearbeschleuniger, in dem die Elektronen mit einer Elektronenkanone erzeugt und vorbeschleunigt (75 MeV) werden
- Synchrotron, in dem die Elektronen aus dem Linearbeschleuniger weiter beschleunigt (bis zu 1.5 GeV) werden
- Speicherring, wo die Elektronen aus dem Synchrotron gespeichert und mit einer wählbaren Energie von 300 MeV bis maximal 1.5 GeV abgegriffen werden können.

Für die Messungen in Transmissionsgeometrie wurden Energien von 20 keV ($\lambda = 0.6199 \text{ \AA}$) bzw. 25 keV ($\lambda = 0.4959 \text{ \AA}$) verwendet. In dem 6-Achsen-Diffraktometer wurde als Detektor ein NaI - Punktdetektor (Dectris) eingesetzt und ein Silizium (311) Doppelkristall - Monochromator benutzt. Die Probe wurde in eine Borosilikat - Kapillare mit 0.5 mm Durchmesser präpariert und es wurde eine Cryo-Stream-Einheit um die Kapillare aufgebaut, um die Probe kühlen zu können (siehe *Abb. 5*). Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden mit der WINX^{POW} – Software [183] der Firma STOE indiziert und verfeinert.

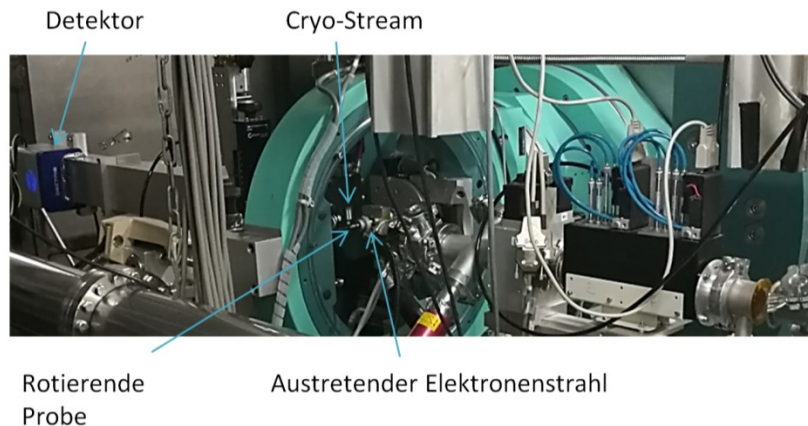


Abbildung 5: Versuchsaufbau am Synchrotron DELTA.

2.8. Berechnungen der elektronischen Strukturen

Die Berechnungen der elektronischen Strukturen wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Dabei wurde das in Materials Studio implementierte Programm *DMol3* [184] verwendet, um die Bandstrukturen und Zustandsdichten (DOS) mit dem Funktional LDA (Local density approximation) zu kalkulieren.

3. Experimenteller Aufbau zur Darstellung von Nanopartikeln

Für die Synthese der Nanopartikel wurde ein experimenteller Aufbau, wie er in *Abb. 6* gezeigt wird, verwendet. Es wurde in jeder Synthese ein Heiz- und Magnetrührer der Firma *Carl Roth*

mit Kontaktthermometer und ein sogenannter „Heat-on“ aus gefrästem Aluminium benutzt. Außerdem wurden für jede Synthese ein 100 ml Kolben und je nach Temperaturanforderungen eine Kolonne und ein Rückflusskühler ($T > 200\text{ °C}$) oder nur ein Rückflusskühler ($T < 200\text{ °C}$) verwendet. Die Kolonne fungierte als Pufferzone, damit der Rückflusskühler nicht zu heiß hätte werden können. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Apparatur über eine Vakuumpumpe und eine Stickstoffzufuhr verfügte, wobei der Stickstoff bevor er die Apparatur erreichte durch drei verschiedene Substanzen in U-Rohren gereinigt wurde. In den ersten beiden Substanzen (NaOH-Kügelchen und Kieselgel) wurde die Feuchtigkeit aus dem Stickstoff gezogen und in der Dritten (Cu/CuO-Katalysator) wurde der Sauerstoff gebunden. Gereinigt wurden die Chemikalien zuvor, indem das Kieselgel bei 110 °C getrocknet und der Cu-Katalysator bei 300 °C unter einem H_2 -Strom für 3 h reduziert worden ist.

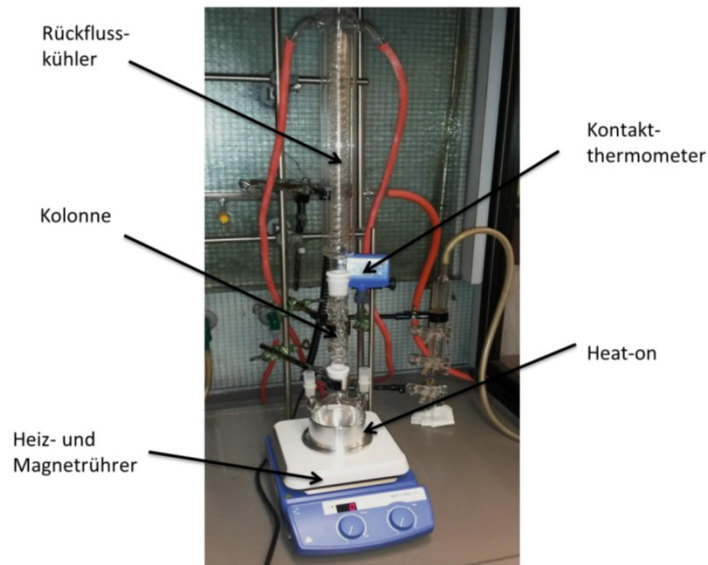


Abbildung 6: Experimenteller Aufbau für die Nanosynthesen.

III. Die Konversion von verschiedenen binären SnS - Vorstufen mit Co^{2+} zu funktionellen, ternären $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ - Nanopartikeln – Bildungsmechanismus, morphologische und strukturelle Beschreibungen

1. Vorbetrachtungen und Zielsetzungen zu der Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

Metallchalkogenide haben in den letzten Jahren nicht nur durch ihre ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die oft in Zusammenhang mit der Kombination von verschiedenen Bindungen aus Metallen und Chalkogeniden in der Kristallstruktur stehen, Interesse geweckt, sondern auch durch auffällige Strukturen [187]. Metallreiche Chalkogenide formen eine Vielzahl an heterometallischen Bindungen [28, 188, 189], welche von 1D Ketten in $M_4E\text{Te}_4$ ($M = \text{Ta}$; $E = \text{Si, Fe}$) [190] und $\text{Sc}_{14}M_3\text{Te}_8$ ($M = \text{Ru, Os}$) [191] über 2D Systemen in Ni_6SnS_2 , $\text{Ni}_9\text{Sn}_2\text{S}_2$ [192], $\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ [21] und Sc_6MTe_2 ($M = \text{Cu, Cd, Ag}$) [193] hin zu 3D Formen wie in $\text{Er}_7\text{Ni}_2\text{Te}_2$ [194] oder Ta_9M_2S_6 ($M = \text{Fe, Ni, Co}$) [195] reichen.

Metallchalkogenide mit der allgemeinen Formel $A_2M_3X_2/AM_{3/2}X/A_2[M_3X_2]$ ($M = \text{Ni, Co, Pd, Rh}$; $A = \text{In, Sn, Pb, Tl}$ und $X = \text{S, Se}$) haben durch ihre magnetischen und elektronischen Eigenschaften, die durch Substitutionen verbessert werden können, an Bedeutung gewonnen. Diese Eigenschaften und die erwarteten Anwendungsgebiete hängen mit den intermetallischen A-M und Chalkogenid-ähnlichen Verhalten zusammen und spiegeln sich in Thermoelektrika und Halbleitern mit kleiner Bandlücke (z.B. $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$) [196–198], halbmetallischen Ferromagneten (z.B. $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$) [199, 200], Katalysatoren [22, 201, 202] und Supraleitern (z.B. $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$) [199, 203, 204] wieder. In dieser Kristallklasse können alle Strukturen von der des *Perowskiten* abgeleitet werden. Wehrich und seine Mitarbeiter haben dahingehend die Beschreibung des sogenannten „Halbantiperowskiten“ (HAP) [26–28, 200] eingeführt. Diese Erklärung kann auf *Shandite*, $\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$, *Parkerite*, $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$, *Laflammite*, $\text{Pb}_2\text{Pd}_3\text{S}_2$ und andere verwandte Verbindungen angewandt werden. In den Strukturen dieser verschiedenen Zusammensetzungen finden sich schichtartige $[M_3A_2]$ - Teilstrukturen, die Zig-Zag-Ketten ausbilden, mit kurzen $M - M -$ Abständen wieder. In Tabelle 2 sind alle bis jetzt bekannten HAP - Verbindungen aufgeführt, wobei mit blau die *Shandit* - artigen Verbindungen und mit gelb die *Parkerit* - artigen Verbindungen markiert wurden. Das Augenmerk in diesem Kapitel liegt auf der Synthese der kobalthaltigen Zusammensetzungen, speziell die Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$. Bis hierhin wurde diese Verbindung nur durch Festkörpersynthesen hergestellt und der Reaktionsmechanismus konnte nicht genau verstanden werden.

Tabelle 2: Überblick über bis jetzt bekannte Halbantiperowskit-Verbindungen. (blaue Schattierung: trigonale *Shandit*-artige Verbindungen, rot: orthorhombische $M_3Pb_2X_2$ Verbindungen, gelb: monokline *Parkerit*-artige Verbindungen, grün: kubisches $Pd_3Bi_2S_2$ und $Pt_3Bi_2Se_2$).

| Se \ S | In | Pb | Sn | Tl | Bi |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Ni | $In_2Ni_3S_2$ $In_2Ni_3Se_2$ | $Pb_2Ni_3S_2$ $Pb_2Ni_3Se_2$ | $Sn_2Ni_3S_2$ | $Tl_2Ni_3S_2$ $Tl_2Ni_3Se_2$ | $Bi_2Ni_3S_2$ $Bi_2Ni_3Se_2$ |
| Co | $In_2Co_3S_2$ | | $Sn_2Co_3S_2$ $Sn_2Co_3S_{2-x}Se_x (x = 0-1)$ | | |
| Rh | $In_2Rh_3S_2$ $In_2Rh_3Se_2$ | $Pb_2Rh_3S_2$ $Pb_2Rh_3Se_2$ | $Sn_2Rh_3S_2$ | $Tl_2Rh_3S_2$ $Tl_2Rh_3Se_2$ | $Bi_2Rh_3S_2$ $Bi_2Rh_3Se_2$ |
| Pd | | $Pb_2Pd_3Se_2$ | | $Tl_2Pd_3S_2$ $Tl_2Pd_3Se_2$ | $Bi_2Pd_3Se_2$ |
| Pt | | $Pb_2Pt_3S_2$ $Pb_2Pt_3Se_2$ | | | $Bi_2Pt_3Se_2$ |

1.1 Die *Shandit* - Struktur

Shandit - Verbindungen $A_2M_3X_2$ kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit 4 Atomlagen (M , A_1 , A_2 , X) und können sowohl in einer hexagonalen als auch einer primitiv trigonalen Aufstellung beschrieben werden. In der hexagonalen Schreibweise befinden sich die M - Atome auf der $9d$ Wyckoff Position $(1/2, 0, 1/2)$ mit zweizähliger Symmetrie, wobei sich über eckenverknüpfte M_3 - Dreiecke Kagomé - Schichten ausbilden. Diese Schichten sind in einer ABC - Reihenfolge angeordnet und jedes M_3 - Dreieck wird von einem X - Atom über und unter der Kagomé - Schicht überkappt. Außerdem gibt es in der Struktur zwei verschiedene A - Positionen, A_1 und A_2 . A_1 auf der $3a$ Wyckoff Position $(0, 0, 0)$ liegt zwischen den M - Schichten in einer trigonal antiprismatischen Umgebung aus M - Atomen. A_2 liegt dagegen auf der $3b$ Position $(0, 0, 1/2)$, welche sich in der Mitte des Hexagons der Kagomé - Schichten befindet und somit das Zentrum einer hexagonalen Bipyramide mit zwei zusätzlichen X - Atomen bildet. X nimmt die $6c$ Wyckoff Position $(0, 0, z)$ mit einer dreizähligen Symmetrie ein und befindet sich im Zentrum einer leicht verzerrten kubischen Umgebung aus A_1 - und A_2 - Atomen. Die M - Atome werden durch eine verzerrte tetragonale Bipyramide X_2A_4 koordiniert. Alle Atompositionen sind durch die Symmetrie genau bestimmt, bis auf die z - Koordinate, die von Verbindung zu Verbindung variiert.

Die *Shandit* - Struktur kann auch dadurch aufgebaut werden, indem man die primitive A - Struktur betrachtet. Sie wird von S - Atomen zentriert und die M - Atome befinden sich auf der Hälfte der S_2A_4 - Lücken. Als Koordinationspolyeder erhält man unterschiedlich verknüpfte tetragonale Bipyramiden X_2A_4 . Im Zentrum der verzerrten Bipyramiden befinden sich M - Atome, die von zwei A_1 -, zwei A_2 - und zwei X - Atomen koordiniert werden. Diese

Beschreibung wurde in unserer Arbeitsgruppe mit dem Konzept der geordneten Halbantiperowskite $A_2M_3X_2 = AM_{3/2}X$ entwickelt. Es basiert auf der strukturellen Verwandtschaft von *Shanditen* zu *Antiperowskiten* wie Ni_3MgC ($Pm\bar{3}m$) und wurde bereits in vielen Publikationen in unserer Arbeitsgruppe veröffentlicht [26–28, 205–208]. In *Abb. 7* wird dies durch eine HAP-Einheit gezeigt und wird hier kurz in drei Schritten erklärt. Man beginnt mit der Typ-Antityp-Beziehung von Ni_3MgC und einem kubischen *Perowskit* ($CaTiO_3$). Ni sitzt dabei im *Antiperowskit* auf der O - Position des *Perowskit*, Mg auf der Ca - Position und C auf der Ti - Position. Als nächsten Schritt im HAP - Konzept für *Shandit* - und *Parkerit* - Verbindungen $A_2Ni_3X_2 = ANi_{3/2}X$ werden nur die Hälfte der $M = Ni$ - Plätze des *Antiperowskit* besetzt, die andere Hälfte bleibt unbesetzt. Im dritten und letzten Schritt ordnen sich M - Atome an, wodurch niederdimensionale Strukturen entstehen und die Symmetrie zu $R\bar{3}m$ (*Shandite*), $C2/m$ (*Parkerite*) bzw. $I213$ ($Hg_3S_2Cl_2$ -Typ) reduziert wird. Mit dieser strukturellen Verwandtschaft kann man nun diese unübliche Koordination im *Shandit* und *Parkerit* verstehen: genau wie in Ni_3MgC findet man die Ni - Atome in tetragonalen Bipyramiden $[NiA_4X_2]$, was auf einen Ni(0) bzw. d^{10} - Zustand schließen lässt. Als Konsequenz für Synthesen muss also Ni^{2+} als Edukt oder andere M^{n+} - Ionen reduziert werden, um $A_2M_3X_2$ auszubilden. Strukturelle Anisotropien rühren von den reduzierten Koordinationen von CNi_6A_8 zu SNi_3A_8 (Würfel in *Abb. 7*) und von $MgNi_{12}$ zu ANi_6 her. Weitere Details zum HAP - Konzept finden sich in den bereits erwähnten Literaturstellen [26–28, 205–208] wieder.

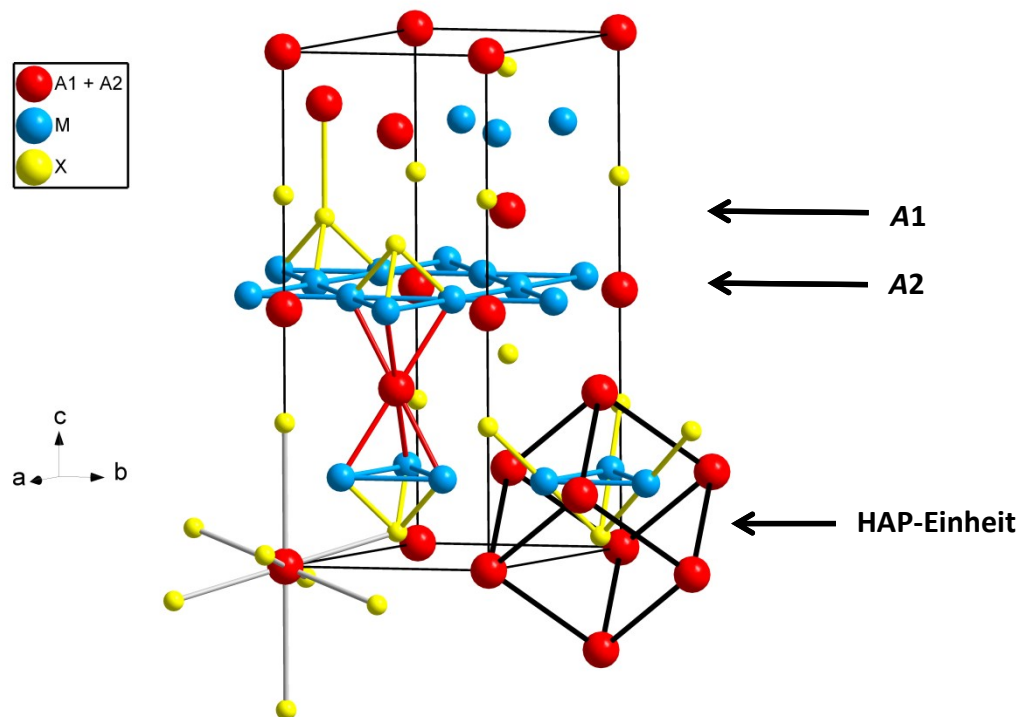


Abbildung 7: Kristallstruktur von *Shandit* - Verbindungen in der hexagonalen Aufstellung.

1.2 Vorarbeiten und Ziele der HAP - Verbindungen

Vorarbeiten

Shandit – und *Parkerit* – Flüssigphasensynthesen sind in der aktuellen Literatur bereits zu finden, da sie gegenüber den normalerweise benutzten Hochtemperatur - Festkörpersynthesen einige Vorteile bieten. Sie sind reproduzierbar, sparen Ressourcen, indem sie weniger Energie verbrauchen, eignen sich gut für die Produktion in größeren Mengen, ermöglichen den Einsatz von billigen Ausgangsprodukten, wie Glykolen oder Metallsalzen, und die erhaltenen Nanopartikel versprechen andere physikalische Eigenschaften. In diesem Zusammenhang hat sich bei HAP - Verbindungen herauskristallisiert, dass sich Synthesen besonders gut in Polyolen darstellen lassen. Shao und Mitarbeiter konnten 2008 [21] die Synthese von $Pb_2Ni_3S_2$ aus dendritischem PbS und $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in basischem Ethylenglykol und Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel bei 166 °C zeigen. Dabei wurde auch morphologisches Templating veranschaulicht. Aufbauend auf dieser Arbeit konnte Rommel [25] diese Synthesemethode erweitern und auf andere HAP - Verbindungen anwenden. Er konnte mit leichten Veränderungen der Synthese den Mechanismus zur Darstellung von $Pb_2Ni_3S_2$ aufklären. Es stellte sich eine Konversionsreaktion, die über ein Core@Shell-Zwischenprodukt ($PbS@Ni$) verläuft, mit morphologischem und reaktivem Templating heraus. Dabei wurden verschiedene Parameter, wie die Morphologie von PbS, Konzentrationen, Reaktionszeit bzw. – temperatur, Basizität, das Reduktionsmittel und das chelatisierende Reagenz variiert. Mit Hilfe dieser Versuche konnten auf gleiche Weise andere *Shandit* - Verbindungen hergestellt und deren Reaktionsmechanismus aufgedeckt werden. Zu ihnen zählen $Sn_2Ni_3S_2$, $In_2Ni_3S_2$, $Tl_2Ni_3S_2$, $Pb_2Ni_3Se_2$, $In_2Ni_3Se_2$ und $Tl_2Ni_3Se_2$ [23, 25].

Neben den *Shandit* - verwandten Strukturen gibt es auch Wege, um in einer Flüssigphasenreaktion *Parkerit* - ähnliche Verbindungen herzustellen. Tong und Mitarbeiter berichteten 2005 [22] von einer Niedrigtemperatursynthese von $Bi_2Ni_3S_2$ mit stäbchenförmiger Morphologie. Darin ließ man Bi_2S_3 und $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (molares Verhältnis 1:3) in einer mit Ethylendiamin versetzten basischen Ethylenglykollösung miteinander reagieren. Der Mechanismus der Reaktion wurde dadurch erklärt, dass eine Diffusion von Ni in Bi_2S_3 stattgefunden haben soll. Dies konnte jedoch Rommel [24, 25] erweitern, indem er zeigte, dass die Reaktion in drei Schritten über ein NiBi - Zwischenprodukt verläuft und je nach Reaktionsbedingungen dann zu $Bi_2Ni_3S_2$, $Bi_2Ni_3Se_2$ oder NiBiSe reagiert. Dies bestätigte Ruck und Mitarbeiter [209] in einer ähnlichen Mikrowellensynthese. Auch hier findet, wie in den *Shandit* - Synthesen, eine Konversionsreaktion mit morphologischem Templating statt. Mittels Mikrowellensynthesen lassen sich außerdem supraleitendes, kubisches $Bi_2Pd_3S_2$ und monoklines $Bi_2Pd_3Se_2$ synthetisieren, von dem auch Ruck und Mitarbeiter [210] berichten konnten. In Abb. 8 sind in einem ternären M-A-X - Phasendiagramm nochmals die verschiedenen Möglichkeiten

der Reaktionswege illustriert. $\text{Pb}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$, $\text{Sn}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$, $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ und NiBiSe liegen im Phasendiagramm auf der $\text{AX}+\text{M}$ - Linie. Bei der Darstellung der Nanopartikel finden nun eine Interdiffusion von $M = \text{Ni}$ in die binären AX - Vorstufen SnS und PbS (grüner Weg) statt und es entsteht nach und nach das ternäre Produkt (roter Weg). Es ist keine Veränderung des Verhältnisses von $\text{A}:\text{X}$ erkennbar. Im Gegensatz dazu ist eine Veränderung des $\text{Bi}:\text{S}(\text{e})$ - Verhältnisses notwendig, damit $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$, $\text{Bi}_2\text{Ni}_3\text{Se}_2$ oder NiBiSe aus Bi_2S_3 und Bi_2Se_3 (blauer und schwarzer Weg) gebildet werden kann.

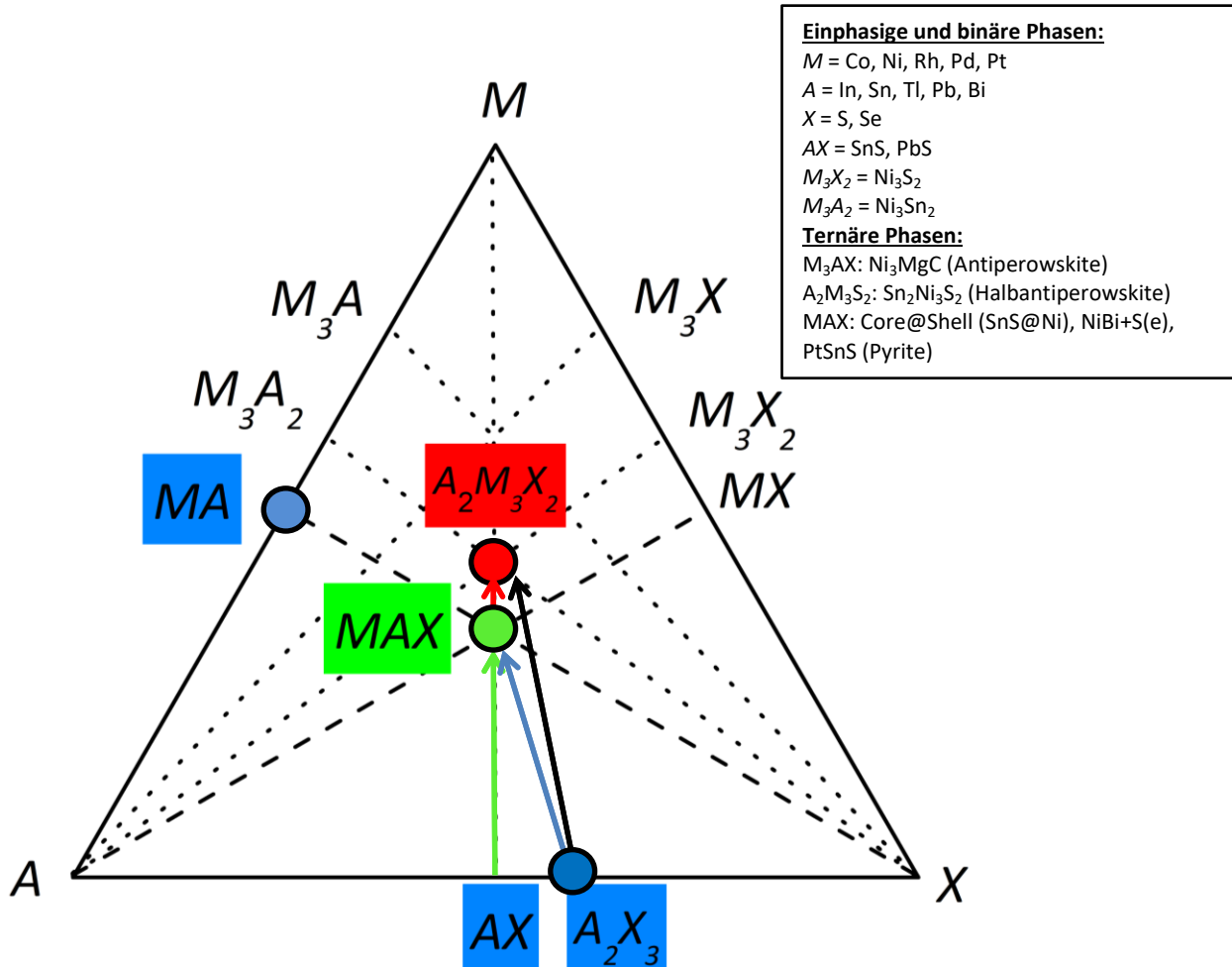


Abbildung 8: Ternäres Phasendiagramm des $M\text{-A-X}$ - Systems mit den verschiedenen Reaktionswegen.

Ziele

Die bereits beschriebenen Vorarbeiten und Vorteile einer Polyolsynthese waren der Ausgangspunkt für diese Arbeit. Dabei wurde versucht das Konzept der Konversionschemie und des morphologischen Templatings auf die kobalthaltigen *Shandit* - Verbindungen, speziell auf $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, zu übertragen und den dahinter steckenden Mechanismus zu verstehen. Der dabei

vielversprechendste Weg hin zu einer erfolgreichen Synthese lief über binäre Chalkogenid - Vorstufen und einem Co^{2+} - Salz, welches nach der Reduktion mit der binären Phase reagieren konnte. Daraus entstandene Resultate werden im folgenden Kapitel zusammengefasst und beinhalten:

- a) Darstellung der binären Vorstufen.
- b) Der Einfluss von der Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Reduktionsmittel, Basizität und verschiedenen Reaktanten (Stöchiometrie, Morphologie) auf das erhaltene Produkt.
- c) Die verschiedenen Redoxreaktionen und der Mechanismus der Reaktion über eine Core@Shell - /gleichverteilte - Zwischenstufe $A_xX_y@Co$ ($x = 1-2$, $y = 1-3$) werden diskutiert.
- d) Gezielte Synthese zu dem gewünschten Produkt mit Hilfe eines auf Experimenten basierenden Syntheseprotokolls.
- e) Röntgenographische und elektromikroskopische Betrachtungen der Vorstufen und Produkte.
- f) Betrachtung der Konversionschemie und die Möglichkeit von morphologischem Templating von binären hin zu ternären Phasen.
- g) Vergleich des Mechanismus des *Shandit* - Produkt $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ aus der Polyolsynthese mit einer Festkörpersynthese aus einer Hochtemperatur in situ Pulverdiffraktogramm - Messung.
- h) Betrachtung von strukturellen Veränderungen durch Magnetostriktionseffekte an den Verbindungen $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ durch Synchrotronmessungen.

2. Experimentelles

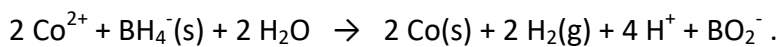
2.1 Reduktion von Kobalt

In diesem Unterkapitel soll die für die angewandten Synthesen so wichtige Reduktion von Co^{2+} besprochen werden. Sowohl in den ternären *Shandit* – als auch in den Core-Shell - /gleichverteilten - Verbindungen besitzt Kobalt die Oxidationszahl Null [211], weshalb Co^{2+} in den Synthesen reduziert werden muss.

Das verwendete Polyol fungiert gleichzeitig als Lösungsmittel und Reduktionsmittel. Bei Edelmetallen wie Pd, Au und Ag und anderen Elementen [4, 5, 85–92] ist dies, wie schon in Kapitel I erwähnt, bekannt, dass Ethylenglykol und sein Reduktionspotential ausreicht, damit man unter neutralen oder sogar leicht sauren Bedingungen die Elemente aus den Salzen reduktiv herstellen kann. Bei Salzen mit einem geringeren Oxidationspotential wie bei Co^{2+} oder Ni^{2+} , wird jedoch eine gewisse Basizität benötigt, damit die Reduktion in Ethylenglykol

stattfinden kann. Dies unterstreicht Tang et al. [212], weil er klar macht, dass man kein metallisches Nickel in Ethylenglykol erhält, wenn die Konzentration von NaOH unter 0.3 M fällt. Eigene Versuche bestätigen diese Ergebnisse, da $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sich in purem Ethylenglykol erst nach Zugabe von NaOH reduzieren ließ. Jedoch gibt es eine weitere Möglichkeit, um eine basischere Umgebung zu schaffen, indem man Tetraethylenglykol benutzt. Dies ist ein längerkettiges Polyol mit einem höheren Siedepunkt und einem höheren Reduktionspotential. Mit diesem Lösungs- und Reduktionsmittel lassen sich sowohl Co^{2+} als auch Ni^{2+} bei höheren Temperaturen ohne Zusatz anderer Stoffe zu den Elementen reduzieren [213], weshalb es auch als hauptsächliches Lösungsmittel in dieser Arbeit verwendet wird.

Dieser Reduktionsprozess wird oft durch Zugabe zusätzlicher Reduktionsmittel unterstützt. Im Fall von Co^{2+} , wie auch in dieser Arbeit, ist Natriumborhydrid (NaBH_4) zu nennen. Dieses starke Reduktionsmittel reduziert Co^{2+} bereits bei Raumtemperatur [214] und beschleunigt somit nicht nur den Reduktionsprozess, sondern auch Folgereaktionen. Der Mechanismus kann folgendermaßen beschrieben werden:



Ein Mol NaBH_4 ist dabei in der Lage 8 mol Elektronen für die Reduktion bereit zu stellen, hat ein Redoxpotential von - 1.24 V und kann neben dem alkalischen Milieu auch in wässrigen, organischen, neutralen und sauren Bedingungen reduzieren [215].

2.2 Allgemeine Synthesestrategie zur Konversionsreaktion von binären Vorstufen zu ternären Verbindungen

Alle Experimente zur Synthese der kobalthaltigen *Shandit* - Verbindungen gehen von der Synthesemethode aus, dass ein Metallsalz reduziert wird und eine Interdiffusion des entstandenen Metalls in eine binäre Chalkogenid - Vorstufe stattfindet. Dieses Prinzip findet sich in Synthesen anderer HAP - Verbindungen [21–25, 209, 210] wieder und wurde für die hier beschriebene Methode modifiziert. Der Syntheseweg folgt einem gewissen Prinzip (siehe Abb. 9) und beschreibt nach und nach die Bildung des *Shandits* über ein Core@Shell - /gleichverteiltes - Zwischenprodukt.

In einer typischen Polyolsynthese wurden zunächst die Ausgangsmaterialien $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und A_xX_y ($x = 1,2$, $y = 1-3$) in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen (stöchiometrisch oder Überschuss Co) eingewogen und in einem 100 ml Rundkolben zu einer 20 ml Tetraethylenglykol - Lösung gegeben. Nach 30 minütiger Behandlung im Ultraschallbad, wurde die Lösung 1 h bei 120 °C unter Vakuum magnetisch gerührt, damit Verunreinigungen (zum Beispiel Wasser) entfernt wurden und sich die Edukte besser lösen bzw. verteilen konnten. Im folgenden Schritt

wurde das Gemisch auf 175 °C unter N₂ erhitzt und ein fünffacher molarer Überschuss an NaBH₄ zugegeben. Die zuvor violett - schwarze Lösung wurde sofort schwarz nach der Zugabe des starken Reduktionsmittels. Damit sich das Core@Shell - /gleichverteilte - Zwischenprodukt besser formen konnte, wurde die Synthese noch 20 h bei 175 °C unter N₂ gehalten und dann bei 300 °C für 48 h refluxiert. Hierauf ließ man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und gab 5 ml Aceton zur besseren Ausfällung der Partikel hinzu. Nach Zentrifugation für 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol, wurde das schwarze und teilweise magnetische Produkt in einem Exsikkator für 24 h getrocknet. Bei den Proben, die mit einem molaren Überschuss an Kobalt synthetisiert wurden, wurden die Nanopartikel am Schluss mit einer HCl -Lösung im Ultraschallbad behandelt und gewaschen, um überschüssiges Kobalt zu entfernen.

Der große Vorteil dieser Art der Synthese liegt in der Variabilität der Parameter, die leicht verändert werden können. Durch das Verwenden von verschiedenen Ausgangsmaterialien, Reduktionsmitteln, Reaktionstemperaturen bzw. – zeiten und Reaktionsmilieus war es besser den Konversionsmechanismus und das Redoxverhalten der Metalle zu verstehen.

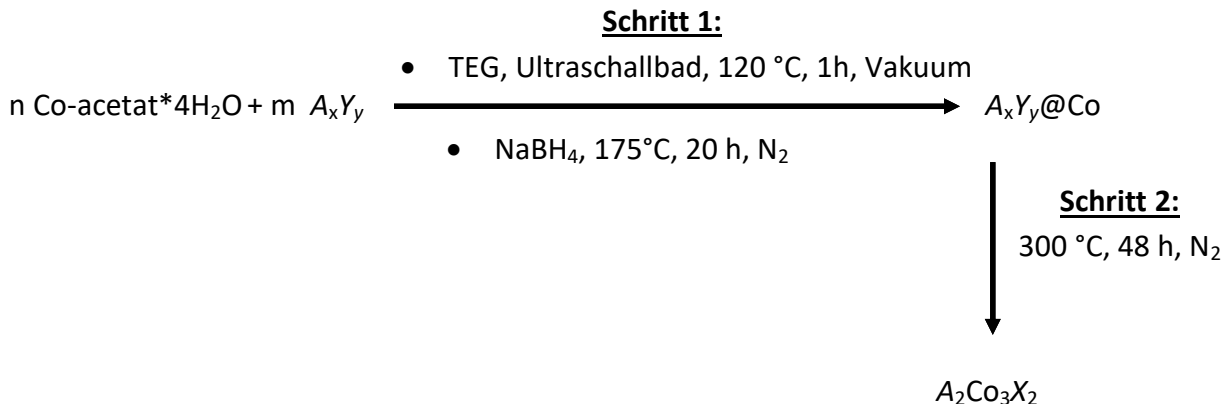


Abbildung 9: Synthesestrategie für die Konversionsreaktion hin zu kobalthaltigen *Shanditen*.

2.3 Binäre Vorstufen/Template

2.3.1 Vorarbeiten zu SnS, SnSe und InS/In₂S₃

Zinn(II)sulfid ist ein IV-VI - Halbleiter mit einer schmalen Bandlücke von 1.1 eV bei Bulk - Materialien und 1.6 eV bei 7 nm großen Nanopartikeln [216–219] und besitzt eine schichtartige, orthorhombische Kristallstruktur [220]. Aufgrund dieser Eigenschaften findet die Verbindung großes Interesse in Anwendungen wie Photovoltaik, Detektoren und Hyperthermie [221, 222].

Damit liegt auch ein großes Bestreben in der Synthese von SnS - Nanopartikeln mit enger Größenverteilung und genau bestimmten optischen Eigenschaften, weshalb es nicht verwunderlich ist, dass es bereits viele Literaturstellen mit Flüssigphasensynthesen von Zinn(II)sulfid gibt. In den meisten Fällen werden polare Lösungsmittel wie Glykole, Ethanol oder Amine und Salze in Form von SnCl_2 oder SnBr_2 verwendet [216, 223–225]. Als Schwefelquelle dient oft im Überschuss zugesetztes Thioharnstoff oder Na_2S . Zudem werden Reagenzien wie Ethylendiamin benutzt, um die Basizität der Lösung zu verändern bzw. einen chelatisierenden Effekt in den Zwischenprodukten hervor zu rufen. In vielen Literaturstellen fällt jedoch auf, dass das entstandene Produkt nicht phasenrein ist und oft Nebenprodukte zu sehen sind [216, 223]. Außerdem ist zu beobachten, dass die Temperatur ein entscheidender Faktor für die Morphologie der Nanopartikel darstellt. Je nach Temperatur und Zeit der Reaktion entstehen viele verschiedene Formen, wie zum Beispiel sphärische/elliptische Partikel [216], streifenartige, langgezogene Nanopartikel (Stäbe, Drähte usw.) [223, 225] und bei hohen Temperaturen grobkörnige Partikel ohne genauere Orientierung [224]. Dieser Sachverhalt ist in *Abb. 10* nochmals schematisch dargestellt.

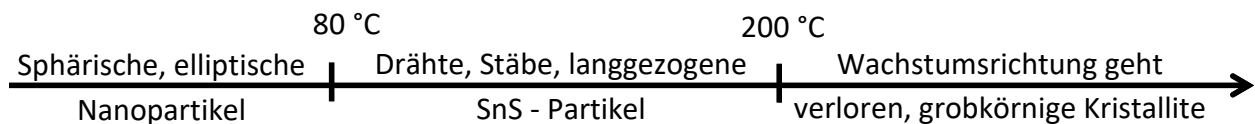


Abbildung 10: Morphologie von SnS - Nanopartikeln in Flüssigphasensynthesen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zinn(II)selenid ist ebenfalls ein wichtiger binärer IV-VI – Halbleiter mit einer Vielzahl an möglichen Anwendungen, wie zum Beispiel Anodenmaterial für wieder aufladbare Lithium Batterien, Speichermedien, optoelektronische Infrarotgeräte und Solarzellen [226–238]. Bulk SnSe hat sowohl eine indirekte Bandlücke von 0.90 eV, als auch eine direkte von 1.30 eV [239]. Als Nanopartikel steigen die Werte infolge des Quantum - Confinement – Effekts auf 1.12 eV bzw. 1.55 eV an [230, 236]. Außerdem weist SnSe eine orthorhombische Kristallstruktur mit der Raumgruppe $Pnma$ auf, welche als stark verzerrte NaCl - Struktur angesehen werden kann [240]. Über die Synthese dieser Nanopartikel berichten einige Forschergruppen, welche bereits Zinn(II)selenid – Nanomaterialien mit diversen Größen und Formen, wie Nanopartikel, - stäbe, - säulen und – platten herstellen konnten [237, 241–244]. In den meisten Fällen wurde Trioctylphosphinselenid (TOPSe) oder SeO_2 als Selen - Quelle, SnCl_2 oder SnCl_4 als Zinnsalz und Dodecylamin, Oleylamin oder 1-Dodecanthiol als Lösungsmittel verwendet [237, 238, 245]. Als Problem stellte sich oft heraus, dass Sn^{2+} zu Sn^{4+} oxidiert wurde und sich als Produkt SnSe_2 statt SnSe bildete [246, 247]. Dies konnte jedoch Jang mit Mitarbeitern [244] lösen, indem er in eine Zersetzungsreaktion von $[\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$ in basischem Oleylamin durchführte.

Zusammengefasst kann man sagen, dass den Forschern bei den Synthesen besonders die Größe, die Morphologie und die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften der SnSe - Nanopartikel wichtig waren.

InS ist im Gegensatz dazu ein III-VI - Material mit einer orthorhombischen Kristallstruktur und einer Bandlücke von 2.44 eV in der Bulk Probe und 2.88 eV im Nanopartikel [248]. Erstaunlicherweise gibt es aber in der Literatur fast keine Bottom-up - Methoden zur Herstellung von Indium(II)sulfid, und wenn doch, dann nur Vorschriften, die zu kaum kristallinen und eher amorphen Partikeln führen [248]. Dagegen erhält man viel leichter In_2S_3 aus Flüssigphasensynthesen und es scheint das thermodynamisch bevorzugte Produkt zu sein, auch wenn man versucht InS herzustellen. Dieses Phänomen zeigen auch eigene Versuche, welche immer zu In_2S_3 geführt haben bei verschiedenen Stöchiometrien, Basizitäten und Temperaturen. Indium(III)sulfid ist ebenfalls ein III-VI - Chalkogenid und besitzt eine Bandlücke zwischen 2.0 eV und 2.3 eV [249, 250]. Insgesamt gibt es drei verschiedene Modifikationen dieser Verbindung: $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (stabil bis 693 K) mit einer defekten kubischen Struktur, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (stabil bis 1027 K) mit einer defekten Spinell - Kristallstruktur, welche in kubischer oder tetragonaler Form auftreten kann, und $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ (tritt über 1027 K auf) mit einer Schichtstruktur [251]. Da diese Verbindung, wie bereits erwähnt, leicht zu synthetisieren ist, gibt es dadurch viele Synthesevorschriften in der Literatur. So kann man es in einer wässrigen, leicht sauren Lösung unter Hydrothermalbedingungen bei 160 °C aus InCl_3 und Thioharnstoff herstellen [252]. Als weitere Edukte werden oft Li_2S [253], Na_2S [254], Thioacetamid [255], Schwefel - Pulver [256] und Indium - Kügelchen [257] benutzt. Die entstandenen In_2S_3 - Nanopartikel haben ähnlich wie SnS und SnSe verschiedene Formen, die von den Reaktionsbedingungen abhängen. Darunter befinden sich sphärische Nanopartikel [258], Dendriten [259], Nanostäbe und -drähte [260–262] und gestapelte Überstrukturen [263].

2.3.2 Synthesen der binären Vorstufen

Hochtemperaturfestkörpersynthese für die Darstellung der Bulk - Materialien

Für die Synthese der Bulk - Materialien wurden die Elemente in entsprechender Stöchiometrie in einem Achatmörser verrieben und in eine Quarzampulle gegeben. Die Ampulle wurde dreimal mit Argon gespült und unter Vakuum ($p < 2 \times 10^{-2}$ mbar) abgeschmolzen. Die Ampulle wurde im Anschluss in einen schrägen Röhrenofen platziert, verschiedene Male getempert, abgeschreckt oder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die angewandten Temperaturprofile wurden in Bezug auf die Schmelzpunkte der Edukte optimiert und sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Außerdem sind dort die Aufheizraten (hr), Haltezeiten und Abkühlraten (cr) aufgeführt. Aufgrund des hohen Drucks des Schwefels bei höheren Temperaturen und der Gefahr des Platzens der Ampulle,

wurde standardmäßig zunächst eine Temperatur von 300 °C bei einer Aufheizrate von 0.3 °C/min über Nacht gefahren, damit ein Teil des Schwefels mit dem Metall vorreagieren konnte. Bevor die fertigen Produkte für Folgereaktionen verwendet wurden, wurden sie vermahlen und auf Phasenreinheit mittels Pulverdiffraktometrie überprüft.

Tabelle 3: Temperaturprofile für die Synthese der Bulk - Materialien.

| Substanz | Temperatur [°C] | Anmerkung |
|----------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SnS | 500 | hr 0.5 °C/min, 1 Tag bei 300 °C, hr 0.5 °C/min, 500 °C für 7 Tage, cr 0.5 °C/min |
| InS | a) 500 - 750 b) 600 | a) hr 0.5 °C/min, 1 Tag bei 500 °C, hr 0.5 °C/min, 750 °C für 3 Tage, cr 0.5 °C/min b) hr 0.5 °C/min, 600 °C für 7 Tage, cr 0.5 °C/min |

Flüssigphasensynthesen für die Herstellung der nanoskaligen Template

SnS

Zinn(II)sulfid wurde auf verschiedene Art und Weisen hergestellt und orientierte sich zunächst an der Solvothermalsynthese von Peng et al. [264]. Nach Modifikation dieser (Syntheseweg 1) konnten weitere Methoden zur Darstellung von SnS in Erfahrung gebracht werden.

Syntheseweg 1:

Für die erste Methode um SnS herzustellen, wurden zunächst 1.8 mmol $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 3.6 mmol Thioharnstoff (molares Verhältnis 1:2) in eine Glasampulle, die mit einer Mischung von 1 ml Ethylenglykol und 0.5 ml Ethylendiamin (Volumenverhältnis 2:1) gefüllt war, gegeben. Die Ampulle wurde evakuiert und in einem Stahlautoklaven bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und – zeiten (siehe Tabelle 4) zur Reaktion gebracht. Die anfangs milchig, weiß - gelbe Lösung war nach der Reaktion schwarz - gelb bzw. es bildete sich nach längerem Stehenlassen ein schwarz - grauer Niederschlag. Nach Zentrifugation für 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol, wurde das Produkt schließlich in einem Exsikkator für 24 h getrocknet.

Syntheseweg 2:

Bei dem zweiten Syntheseweg für die Darstellung von SnS wurde eine Hydrothermalsynthese verwendet. 1.8 mmol $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 3.6 mmol Thioharnstoff (molares Verhältnis 1:2) wurden jedoch diesmal in eine geschlossene Glasampulle gefüllt, welche mit 10 ml destilliertem Wasser und einem Überschuss an NaOH (zwischen 6 und 15 mmol) befüllt war. Die Ampulle wurde in einen mit ebenfalls destilliertem Wasser gefüllten Stahlautoklaven gegeben und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und – zeiten (siehe Tabelle 4) zur Reaktion gebracht. Die

anfangs milchig - weiße Lösung, in der sich nach kurzer Zeit bereits schwarze Partikel bildeten, war nach der Reaktion durchsichtig mit einem schwarz - grauen Niederschlag. Nach Zentrifugation für 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol, wurde das schwarz-graue Produkt schließlich in einem Exsikkator für 24 h getrocknet.

Syntheseweg 3:

Bei der letzten Darstellung von SnS - Nanopartikeln wurde ebenso eine Hydrothermalsynthese verwendet. 1.8 mmol $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 3.6 mmol Thioharnstoff (molares Verhältnis 1:2) wurden in eine verschlossene Glasampulle gefüllt, welche mit 8 ml Methanol und 4 ml Ethanol befüllt war. Die Ampulle wurde in einen mit Ethanol gefüllten Stahlautoklaven gegeben und bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und -zeiten (siehe Tabelle 4) zur Reaktion gebracht. Die anfangs milchig - weiße Lösung war nach der Reaktion durchsichtig mit einem schwarz - grauen Niederschlag. Nach Zentrifugation für 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol, wurde das schwarz-graue Produkt schließlich in einem Exsikkator für 24 h getrocknet.

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen der SnS - Nanopartikelsynthesen.

| Syntheseweg | Reaktionszeit [h] | Reaktionstemperatur [°C] | Partikelform |
|-------------|-------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 1 | 7 - 10 | 180 – 200 | Raue Nanostäbe/ - drähte |
| 2 | 1 - 7 | 150 – 200 | Glatte Nanostäbe/ - drähte |
| 3 | 8 ½ - 10 | 100 | Runde, elliptische Nanopartikel |

SnSe

Zinn(II)selenid wurde dadurch hergestellt, indem die Polyolsynthese von Gao et al. [265], die eigentlich für PbSe entwickelt wurde, für SnSe übertragen und modifiziert wurde.

Syntheseweg:

Zunächst wurden 0.4 mmol $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.4 mmol Selenoharnstoff und 5 mmol NaOH in 20 ml Ethylenglykol und 10 ml Ethylendiamin in einem 100 ml Rundkolben unter N_2 gelöst. Die schwarz gewordene Lösung wurde im darauffolgenden Schritt auf 80 °C erhitzt und unter Vakuum für 1 h refluxiert. Nun wurde die Reaktionslösung auf 160 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter N_2 für 10 h gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur zentrifugierte man das schwarze Produkt bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol ab und ließ es in einem Exsikkator für 24 h trocknen.

In₂S₃

Indium(III)selenid wurde durch eine Abwandlung der Hydrothermalsynthese von Zhang et al. [252] synthetisiert.

Syntheseweg:

Zunächst wurden 0.2 mmol InCl₃ und 0.3 mmol Na₂S*3H₂O in 10 ml H₂O_{Dest.} und 0.3 ml HCl (n = 0.01 mmol; pH = 3) in einem 50 ml Rundkolben unter N₂ gelöst und für 15 min bei 22 °C gerührt. Die milchig - weiße Lösung mit gelben Partikeln wurde im darauffolgenden Schritt in eine geschlossene Glasampulle gefüllt und in einen mit H₂O_{Dest.} gefüllten Stahlautoklaven gegeben. Nach 12 h bei 140 °C zentrifugierte man das orange Produkt bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol ab und ließ es in einem Exsikkator für 24 h trocknen.

2.3.3 Ergebnisse und Resultate der Synthesen der binären Vorstufen

SnS

Aus den Synthesen der Zinn(II)sulfid – Nanopartikel ließen sich einige Schlüsse ziehen, welche für die Reproduzierbarkeit der phasenreinen Produkte wichtig sind. Zunächst war von Bedeutung, dass sich die Ausgangsstoffe (SnCl₂*H₂O und Thioharnstoff) vollständig in dem Lösungsmittel auflösen, da sonst keine Reaktion, wie es zwischen Zinngranalien und Schwefelpulver beobachtet werden konnte, stattfindet. Ein weiterer Punkt ist der Überschuss an Schwefelspezies der eingesetzt wird. Bei zu wenig Stoffmenge reagiert nicht alles Sn²⁺ und es bildet sich im basischen Milieu Zinn als Nebenphase. Bei zu viel Einsatz von Thioharnstoff ließ sich eine SnS₂ - Nebenphase erkennen. Diese Nebenphasen lassen sich ebenso bei zu niedrigen oder zu hohen Reaktionstemperaturen als auch bei zu kurzen oder zu langen Reaktionszeiten feststellen. Daneben fiel auch auf, dass die Basizität ein entscheidender Faktor für die phasenreine Bildung von SnS darstellt. War der pH - Wert nicht höher als 8 (zu wenig NaOH, Ethylendiamin oder Methanol) oder zu hoch, so konnte SnO und Sn₂S₃ als störende Nebenphase beobachtet werden. Dass der pH - Wert wichtig ist, zeigt auch der umgekehrte Fall im sauren Milieu [266], da hier ein niedriger Wert von pH = 1.9 die Bildung von SnS begünstigt. Dies ähnelt der schwefelsauren Fällung im Trennungsgang der Kationen [267]. Beachtet man diese wichtigen Beobachtungen für die Synthesevorschriften, so lassen sich die Produkte jederzeit reproduzieren und im größeren Maßstab herstellen.

Die Reaktion von einem Äquivalent SnCl₂*H₂O und zwei Äquivalenten Thioharnstoff in Ethylenglykol (EG) und Ethylendiamin (EDA) endete in einem kristallinen Produkt, dessen

Pulverdiffraktogramm (siehe *Abb. 11*) die SnS – Struktur der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) anzeigt und somit die Struktur von GeS beziehungsweise des Minerals Herzenbergit (α -SnS) annimmt. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 11.189(4) \text{ \AA}$, $b = 3.980(1) \text{ \AA}$ und $c = 4.317(1) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 12*). Die gewellten SnS – Doppelstränge in der Kristallstruktur sind in *Abb. 13* dargestellt. Dabei ist jedes Zinn - Atom von sechs Schwefel - Atomen in einer stark verzerrten oktaedrischen Umgebung koordiniert. Durch die starke Verzerrung des Oktaeders wird das Zinn - Atom in Richtung einer Fläche verschoben. Dies führt dazu, dass es drei kurze Sn – S – Bindungen mit ungefähr 2.7 \AA und drei lange Sn – S – Bindungen mit 3.4 \AA gibt [268]. In einer Einheitszelle findet man zwei SnS – Schichten vor und eines der S – Atome der langen Bindung befindet sich auf der gegenüberliegenden SnS – Schicht. Diese schwache Sn – S – Wechselwirkung verbindet zwei Zinnsulfidschichten zu einer Doppelschicht - Struktur.

Aus dem Pulverdiffraktogramm ist jedoch auch noch auffällig, dass bei $8.9 2\theta/^\circ$ und $17.7 2\theta/^\circ$ zwei eher buckelförmige Reflexe als Nebenphase zu sehen sind, was auf ein amorphes Material schließen lässt. Dabei stellte sich durch Aufnahme eines FT – IR – Spektrums und Vergleich mit der Literatur (siehe *Abb. 14*) heraus, dass es sich dabei um polymerisiertes Ethylenglykol, also Polyethylenglykol, handeln muss. Trotz sorgfältigen Waschens des SnS - Produkts konnten drei für Polyethylenglykol charakteristische Schwingungsbanden beobachtet werden. Bei 3250 cm^{-1} treten die (O-H) – Valenzschwingungen als Signale auf, bei 2950 cm^{-1} die Banden der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der CH_3 -, CH_2 - und CH – Gruppen und bei 1650 cm^{-1} die Valenzschwingungen der CO – Gruppe.

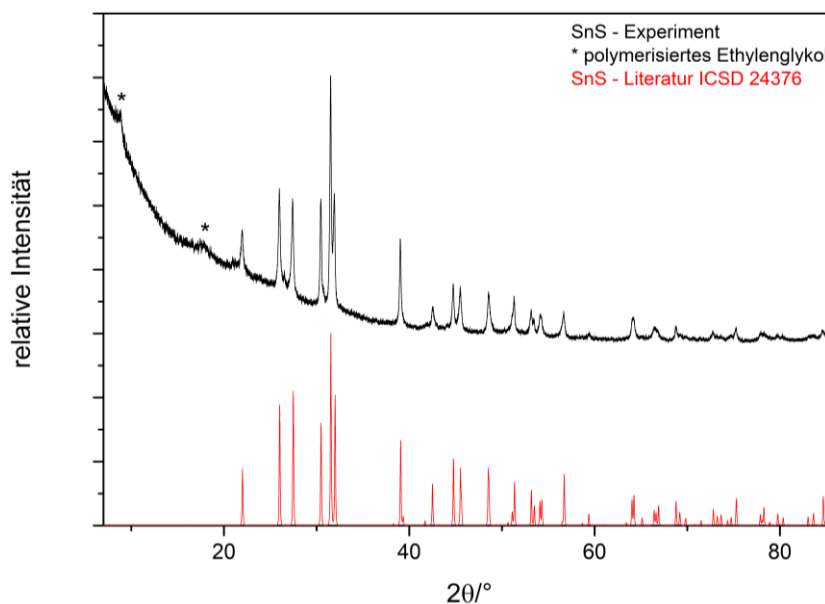
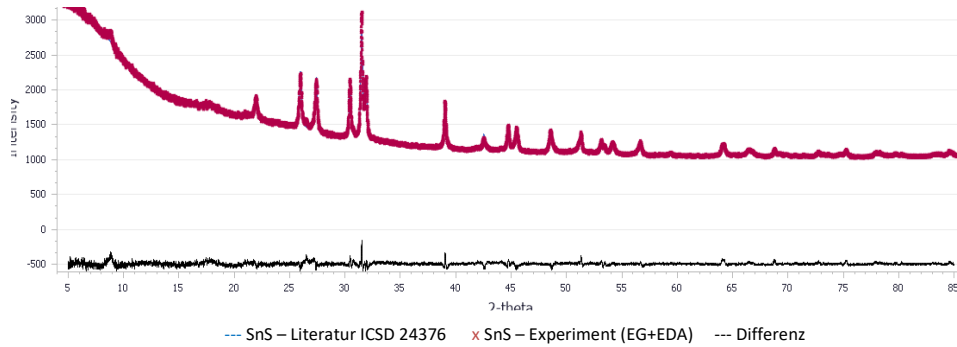


Abbildung 11: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten SnS (EG+EDA) mit der Literatur.

Kapitel III



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Pnma</i> (Nr. 62) | 11.189(4) | 3.980(1) | 4.317(1) | $5 \leq 2\theta \leq 85$ | 0.015, 0.011 |

Abbildung 12: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der SnS - Nanopartikel (EG+EDA) und dessen Ergebnisse.

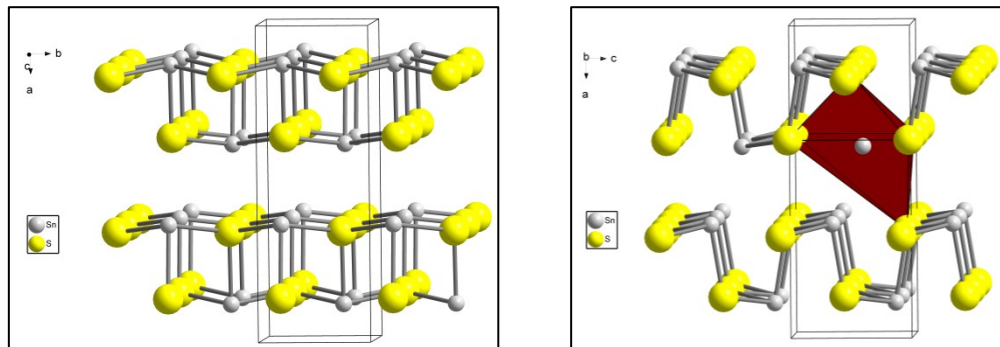


Abbildung 13: Superzellen (Verdopplung der a - Achse) der orthorhombischen SnS - Einheitszelle. Links: Blick in Richtung der c - Achse mit zwei gleichen Doppelschichten. Rechts: Blick in Richtung der b - Achse mit zwei alternierenden Doppelschichten und einem stark verzerrten $[\text{Sn}_6]$ - Oktaeder (rot).

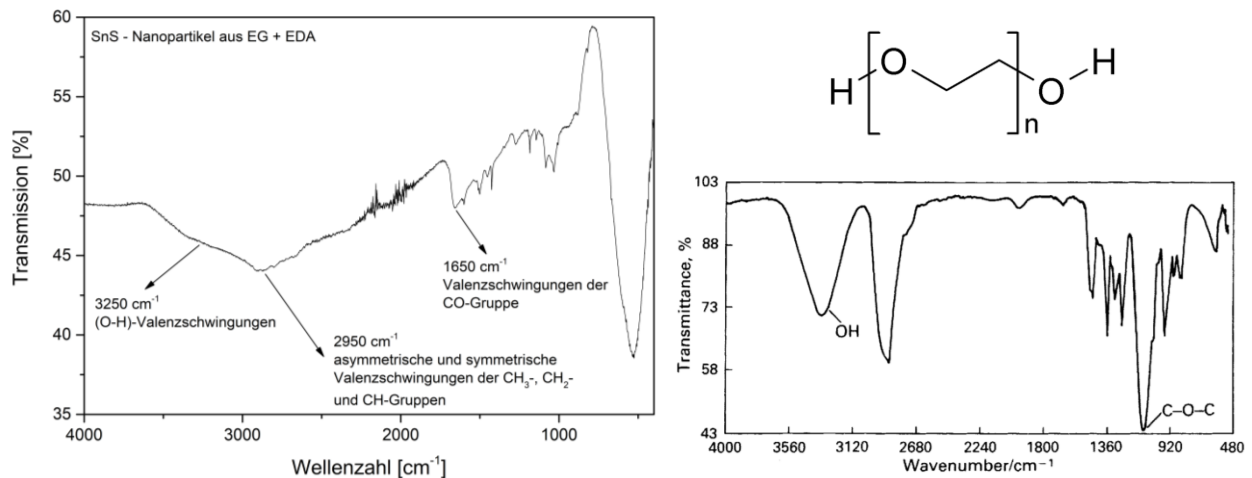


Abbildung 14: FT-IR – Spektrum des Produkts aus der Synthese mit EG+EDA (links), FT-IR – Spektrum aus der Literatur [269] (rechts unten) [Wiederverwendet mit Genehmigung von Royal Society of Chemistry © 2018] und die Lewis - Formel des Polyethylenglykol - Polymers (rechts oben).

Neben diesem Beweis für das Auftreten von Polyethylenglykol spricht auch eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) – Aufnahme (siehe *Abb. 15*) dafür. Diese zeigt, dass sowohl Kohlenstoff als auch Sauerstoff in dem Produkt vorhanden sind. Diese Elemente stammen aber auch aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Ethylenglykol oder Ethylendiamin durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) und sind daher nur teilweise dem Polymer zuzuordnen. Neben diesen Elementen treten noch wie erwartet Zinn und Schwefel in einem Verhältnis von 1:1 auf, was für ein stöchiometrisches Produkt SnS spricht. Daneben kommt auch noch wenig Chlor vor, das von Resten des Edukts $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder von entstandenen Chloriden stammen muss. Als letzte Grundlage für den Nachweis, dass Polyethylenglykol als Nebenprodukt produziert worden sein muss, ist, dass optisch im grau - schwarzen Produkt weiße Teilchen beobachtet werden konnten, die sich mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln nicht entfernen ließen. Wie schon zuvor erwähnt, bildet sich nach zu langem oder hohem Tempern der Reaktionslösung SnS_2 . Wendet man nun die Stufenregel nach Ostwald [270] darauf an, so heißt das, dass sich bei beginnender Kristallisation zunächst SnS mit einer metastabilen Struktur bildet und sich dann über mehrere Zwischenschritte in den thermodynamisch stabileren SnS_2 – Zustand umwandelt. Dies sieht man auch anhand eines Pulverdiffraktogramms (siehe Anhang *Abb. 151*), bei dem sofort SnS_2 die Majoritätsphase bei höheren Temperaturen annimmt. Dieses Auftreten von SnS_2 beim Verlassen der Reaktionsbedingungen trifft auch die anderen beiden Synthesewege von SnS zu und wird nicht nochmal extra in deren Ergebnisse erwähnt. Außerdem ist ein interessanter Punkt, dass sich die Partikelgrößen trotz verschiedener Reaktionstemperaturen und – zeiten in dem angegebenen Bereich (siehe Synthesevorschrift) kaum ändern. Normalerweise sollte bei einem Unterschied von Stunden und mehreren Grad Celsius ein merklicher Unterschied der Partikelgrößen zu erkennen sein, jedoch ergab eine Auswertung der Pulverdiffraktogramme mit Hilfe der Scherrer Gleichung, dass die Größen der Nanopartikel sich nur um wenige Nanometer unterscheiden (siehe Anhang, *Abb. 152*). Dieser Zusammenhang deutet darauf hin, dass in dem Bereich dieser Synthesebedingungen die Kristallisation der Partikel schnell verläuft, jedoch das darauffolgende kinetische Wachstum langsam vorangeht.

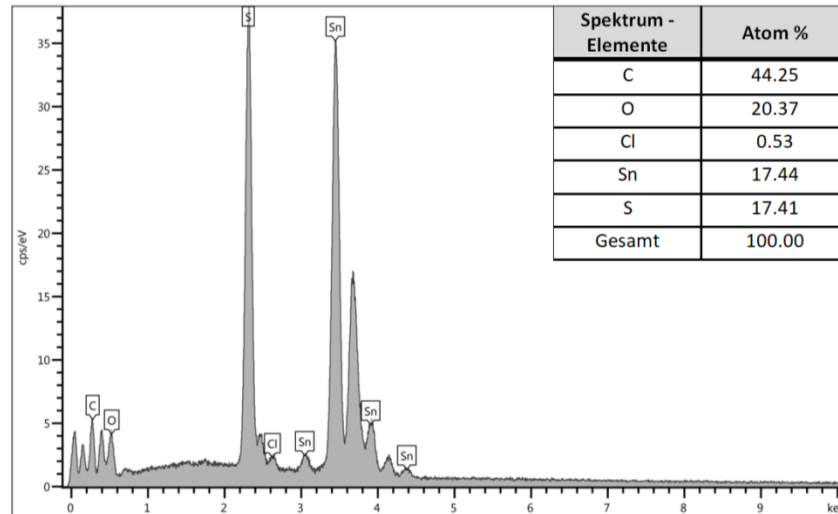


Abbildung 15: EDX - Aufnahme des produzierten SnS aus EDA+EG mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 16*) der SnS – Nanopartikel, die aus der Synthese mit EG und EDA entstanden sind, findet man verschiedene glatte Strukturen wieder. Neben langen, elongierten Stäbchen, welche mehrere Mikrometer lang und wenige hundert Nanometer breit sind, stößt man noch auf Plättchen und sphärisch/elliptische Partikel mit 60 nm Durchmesser oder weniger. Außerdem sind die Partikel stark verwachsen, ineinander verschachtelt und besitzen wenig Monodispersität, was für eine Ostwald - Reifung und/oder Aggregation der Teilchen (siehe Kapitel I) spricht. Man kann aufgrund dieser Beobachtungen auch Vermutungen anstellen, wie die Formen entstanden sind. Nach der Keimbildung und Entstehung sphärischer oder elliptischer, stabiler Partikel wuchsen und aggregierten diese nach und nach immer mehr zusammen und es bildeten sich daraus elongierte, stäbchenförmige Gebilde, die sich wahrscheinlich bevorzugt in Richtung der längeren a - Achse ausbreiteten. Die Plättchen kann man sich als nicht komplett ausgebildete oder zerstörte Stäbe vorstellen. Die übrig gebliebenen sphärisch/elliptischen Strukturen hatten zu wenig Zeit, um zu verschmelzen und größere Aggregate zu formen.

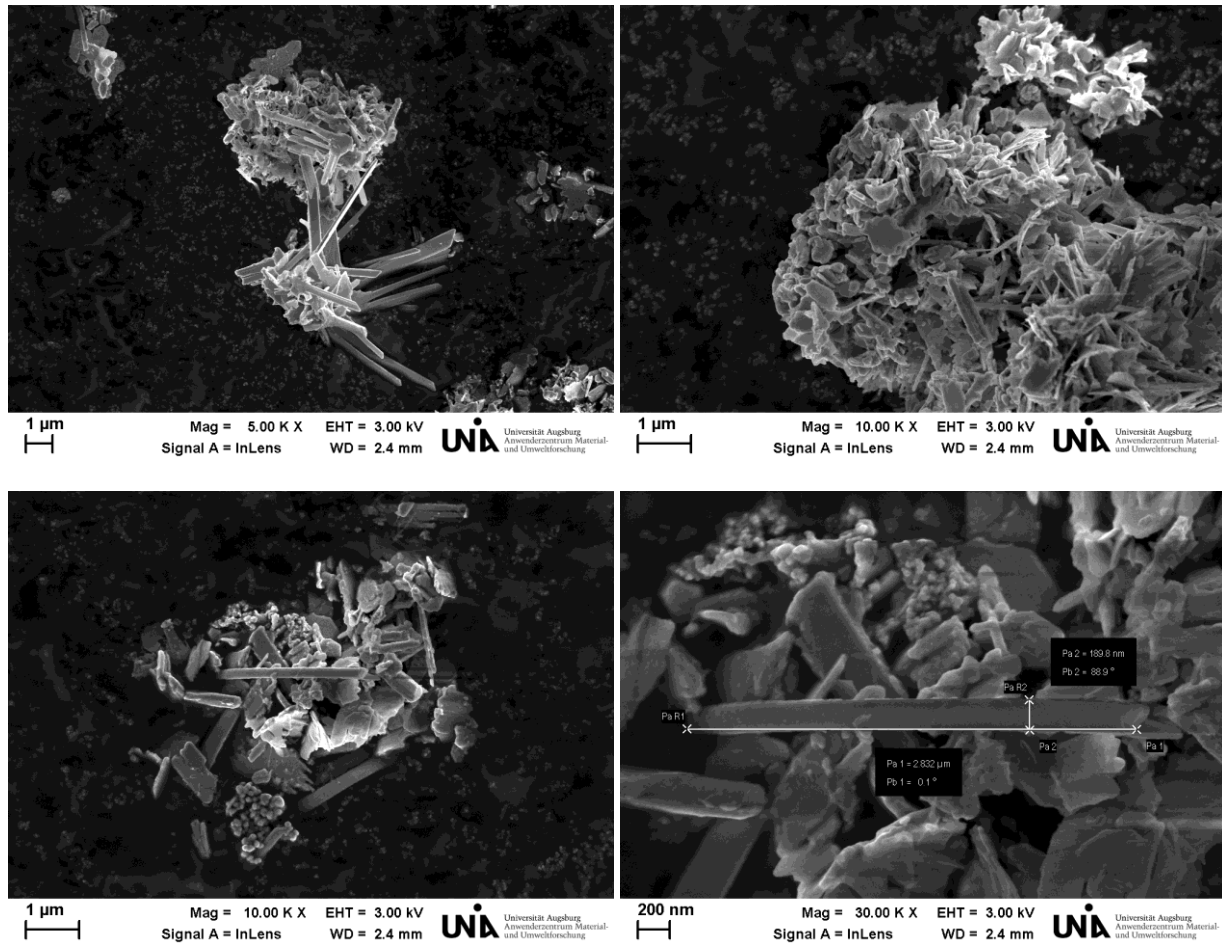
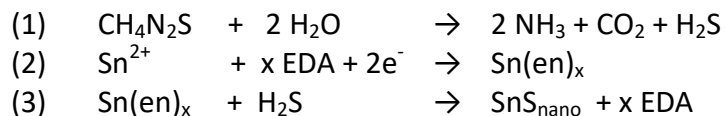


Abbildung 16: REM - Aufnahmen der SnS - Nanopartikel aus der Synthese mit EG+EDA.

Für die Synthese der SnS - Nanopartikel ist zudem wichtig, dass man versteht, wie die Reaktion in dem jeweiligen System abläuft. Es wurden bereits einige Vorschläge für Reaktionsmechanismen bei ähnlichen Synthesen in der Literatur gemacht [271, 272] und darauf aufbauend wurde ein Mechanismus für die hier vorliegende Reaktion entworfen. Zunächst geht man davon aus, dass in einer ersten Reaktion Thioharnstoff mit dem in der Lösung enthaltenem Wasser (aus $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder Resten in Ethylenglykol) reagiert und sich neben Ammoniak und Kohlenstoffdioxid H_2S bildet. Neben dieser Reaktion wird das gelöste Sn^{2+} - Kation von Ethylendiamin komplexiert und stabilisiert. Als letzter und für die Bildung von SnS essentieller Reaktionsschritt bildet sich aus dem $\text{Sn}(\text{en})_x$ - Komplex und H_2S das gewünschte Produkt SnS. Die einzelnen Gleichungen sind im Folgenden nochmal zusammengefasst:

Mechanismusvorschlag für die Entstehung von SnS (EG+EDA):



Zur weiteren Charakterisierung der SnS – Nanopartikel aus der Synthese mit EG+EDA wurde ein UV-VIS - Spektrum aufgenommen (siehe *Abb. 17*) und die experimentelle Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche bestimmt. Es konnte ein Wert von 1.22 eV gefunden werden, was einer leichten Verbreiterung der Bandlücke (0.1 eV) und einer Blauverschiebung im Vergleich zum vorher bereits erwähnten Wert von 1.1 eV für das Bulk - Material entspricht. Dies ist konsistent damit, dass sich allgemein die Bandlücke wegen dem Quantum - Confinement - Effekts vergrößert je kleiner das Material wird. Höhere Werte, wie sie in der Literatur zu finden sind, konnten für diese SnS - Partikel nicht erreicht werden, da sie zu stark agglomerieren und teilweise große Stäbe bilden (siehe REM - Aufnahmen, *Abb. 16*).

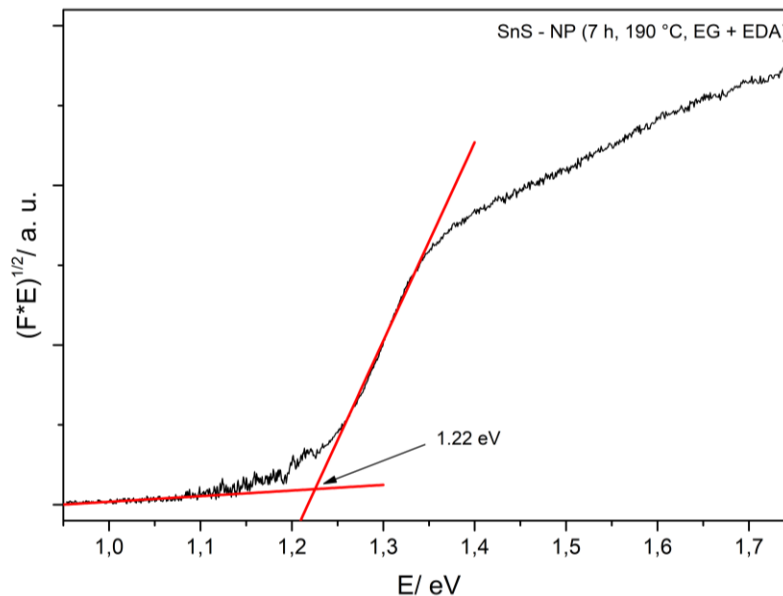


Abbildung 17: UV-VIS - Spektrum der SnS - Nanopartikel aus EG+EDA und Bestimmung des Werts der Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche.

Theoretische Rechnungen (DFT-LDA) zu der elektronischen Struktur von SnS in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62) wurden durchgeführt, um die elektrischen Eigenschaften und den Bindungszustand in dem Material zu beleuchten. Die Bandstruktur (siehe *Abb. 18* links) zeigt eine Bandlücke von 0.46 eV und somit einen Halbleiter. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der experimentell gefundene, was bedeutet, dass das Funktional LDA den Wert unterschätzt. Die elektronische Zustandsdichte (siehe *Abb. 18* rechts) stellt dar, dass hauptsächlich p - Orbitale für die Bindung in SnS verantwortlich sind. Sie besetzen sowohl bindende Zustände unterhalb der Fermi - Energie E_F in einem breiten Bereich mit einem Maximum bei - 2.5 eV als auch antibindende Zustände oberhalb E_F . Die s - Orbitale zeigen ein scharfes Maximum bei - 13 eV. Geringe Anteile der Bindung gehen jedoch auch auf die d - Orbitale zurück, wie die Besetzung von bindenden und antibindenden Orbitalen nahe E_F widerspiegelt.

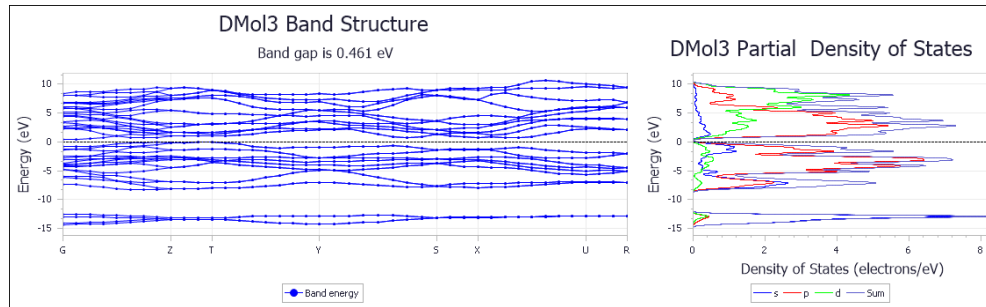


Abbildung 18: Bandstruktur (links) und DOS (rechts) für SnS in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62).

Bei der zweiten Methode SnS aus einem Äquivalent $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und zwei Äquivalenten Thioharnstoff herzustellen, wurde neben destilliertem Wasser wegen der Basizität ein Überschuss an NaOH verwendet. Das Produkt und dessen Pulverdiffraktogramm (siehe *Abb. 19*) konnten der orthorhombischen Raumgruppe *Pbnm* (Nr. 62) phasenrein zugeordnet werden. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 4.3219(9) \text{ \AA}$, $b = 11.241(2) \text{ \AA}$ und $c = 3.9928(8) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 20*). Die Struktur von SnS wurde bei den vorherigen Ergebnissen der SnS – Synthese mit EG+EDA bereits beschrieben, jedoch fällt im Vergleich dazu bei den Gitterparametern auf, dass aufgrund von Unterschieden in den Intensitäten der Reflexe die a – und b – Achse vertauscht sind. Auch auffällig sind die Intensitätsunterschiede zwischen manchen Reflexen des experimentellen Pulverdiffraktogramms und der der Literatur. So haben die Reflexe (021), (040) und (141) eine deutlich zu geringe Intensität, was für Anisotropie in diesem Nanopartikel und ein gehemmtes Wachstum in Richtung dieser Ebenen spricht.

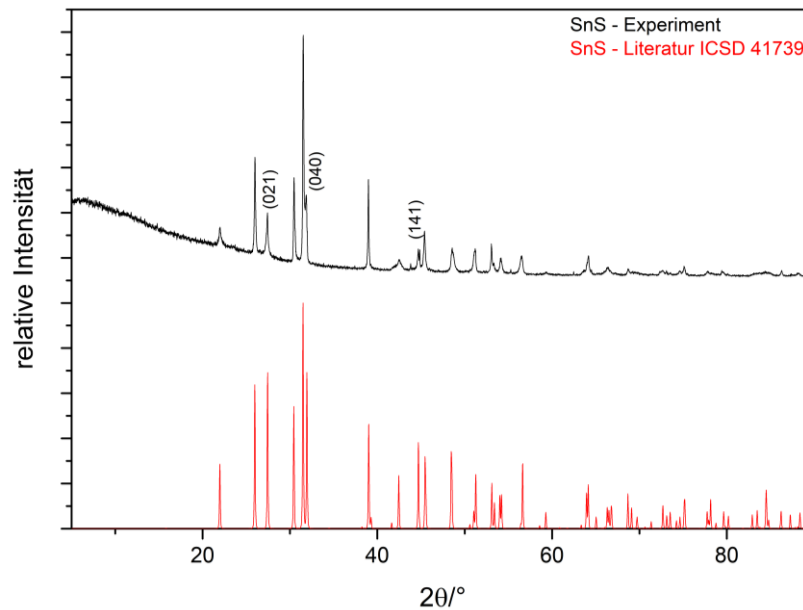
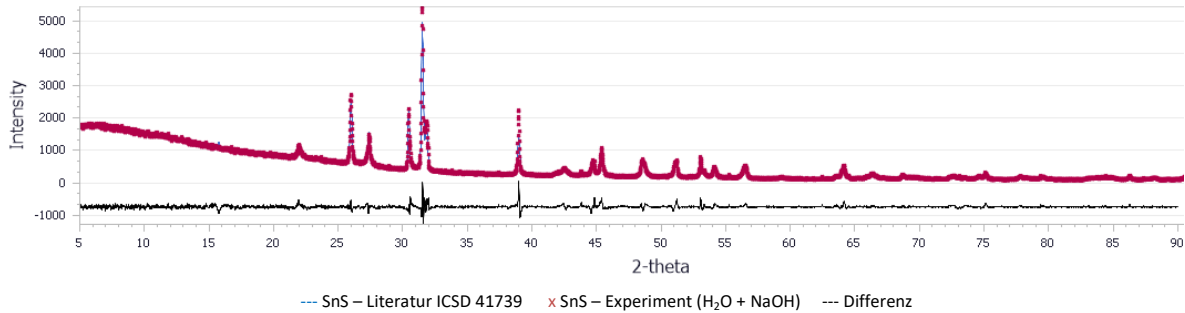


Abbildung 19: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten SnS ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) mit der Literatur.

Kapitel III



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Pbnm</i> (Nr.62) | 4.3219(9) | 11.241(2) | 3.9928(8) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.077, 0.049 |

Abbildung 20: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der SnS - Nanopartikel ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$) und dessen Ergebnisse.

Auch die EDX - Untersuchung (siehe *Abb. 21*) zeigt, dass sich eine 1:1 Zusammensetzung von Sn und S gebildet hat. Neben diesen Elementen kommen noch Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor vor. Die ersten beiden stammen aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Thioharnstoffresten und/oder anderen organischen Verunreinigungen durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) und das letzte von Resten der Edukte ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder von entstandenen Chloriden. Weiterhin ist auch bei diesem Syntheseweg zu erwähnen, dass sich die Partikelgrößen trotz verschiedener Reaktionstemperaturen und – zeiten in dem angegebenen Bereich (siehe Synthesevorschrift) kaum ändern. Auch hier waren deutlichere Unterschiede in den Größen zu erwarten, jedoch ergab eine Auswertung der Pulverdiffraktogramme mit Hilfe der Scherrer Gleichung, dass die Größen der Nanopartikel sich nur um wenige Nanometer unterscheiden (siehe Anhang, *Abb. 153*). Dieser Zusammenhang deutet ebenfalls darauf hin, dass in dem Bereich dieser Synthesebedingungen die Kristallisation der Partikel schnell verläuft, jedoch das darauffolgende kinetische Wachstum langsam vorangeht. Herauszuheben ist aber, dass NaOH mit großer Sicherheit die Reaktion beschleunigt, da bei Einsatz von mehr Ausgangssubstanz die Reaktionszeit zum Erhalt von ähnlich großen und phasenreinen Nanopartikeln deutlich herab gesetzt werden kann.

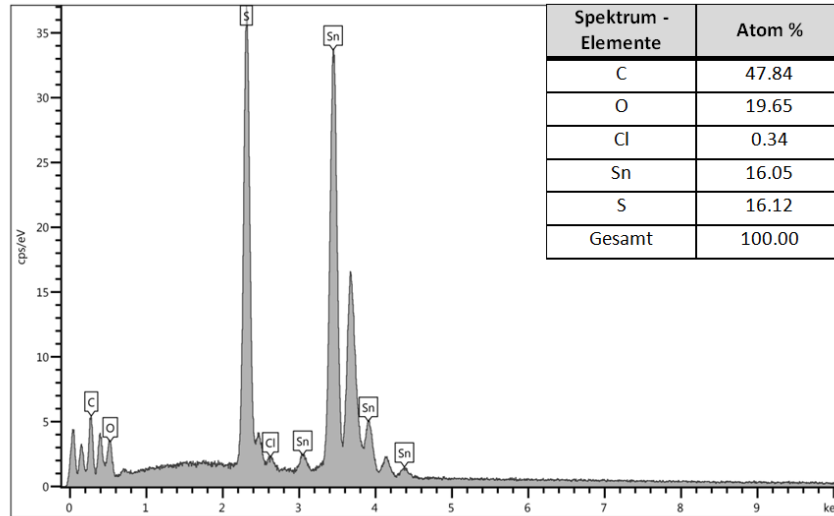


Abbildung 21: EDX - Aufnahme des produzierten SnS aus $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Betrachtet man die REM - Aufnahmen (siehe *Abb. 22*) der SnS – Nanopartikel aus der Synthese mit H_2O und NaOH , so lassen zwei unterschiedliche Arten von Partikeln wiederfinden. Einerseits macht man - ähnlich wie bei den zuvor erwähnten SnS – Partikeln - in die Länge gezogene Stäbe ausfindig und andererseits kleine, sphärisch/elliptische Partikel. Bei den Stäben lassen sich Längen im Bereich von Mikrometern und Breiten von mehreren hundert Nanometern vermessen und die runden Formen besitzen Durchmesser von ungefähr 30 nm. Weiterhin ist die Oberfläche der Stäbe interessant. Von weitem schaut sie kraterförmig und sehr rau aus, geht man jedoch weiter in die Struktur hinein, so ist die Oberfläche von vielen kleinen sphärischen Partikeln bedeckt. Daran sieht man schön den Wachstumsprozess der elongierten Formen, welche aus der Aggregation der runden Teilchen entstanden sein müssen und in Richtung der längeren b - Achse vorangeschritten sind. Würde man die Nanopartikel weiter tempern, so würden die Partikel noch mehr zusammen wachsen und die Stäbe würden immer dicker/breiter werden. Ein weiterer Punkt ist die Monodispersität der Partikel. Die Bilder zeigen weniger verschachtelte und einheitlichere Strukturen als bei den SnS – Nanopartikeln der EG+EDA – Synthese, jedoch ist auch wegen den verschiedenen Größen und Formen keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Hier hat also ebenso die Ostwald - Reifung und/oder Aggregation der Teilchen eingesetzt. Bei den Aufnahmen ist zudem zu erkennen, dass sich Schlieren abzeichnen und die Qualität der Bilder abnimmt. Dies rührt daher, dass sich die Teilchen während der Messung durch den Elektronenstrahl aufgeladen und ein Rauschen erzeugt haben.

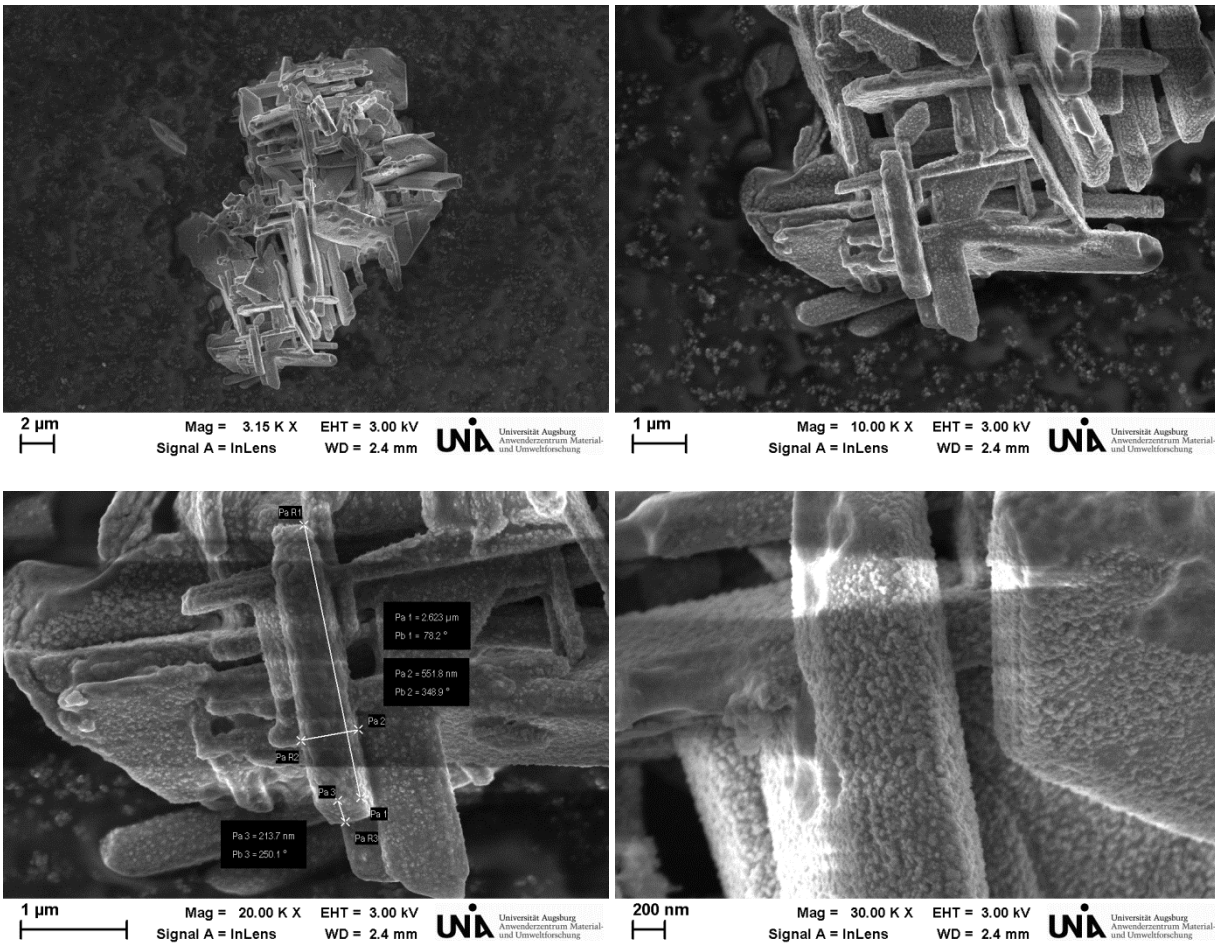
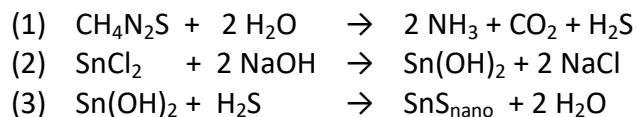


Abbildung 22: REM - Aufnahmen der SnS - Nanopartikel aus der Synthese mit H_2O + NaOH.

Auch der Reaktionsmechanismus für diese Synthese der SnS – Nanopartikel aus H_2O und NaOH besteht aus einer dreigeteilten Reaktion. In der ersten reagiert Thioharnstoff mit dem Lösungsmittel Wasser zu Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und H_2S . Daneben entsteht als zweites Zwischenprodukt $\text{Sn}(\text{OH})_2$ und NaCl bei der Reaktion von SnCl_2 mit NaOH. Das gewünschte Produkt SnS bildet sich schließlich aus der Umsetzung von $\text{Sn}(\text{OH})_2$ mit dem entstandenen H_2S . Die einzelnen Gleichungen sind im Folgenden nochmal zusammengefasst:

Mechanismusvorschlag für die Entstehung von SnS (H_2O +NaOH):



Zur weiteren Charakterisierung der SnS – Nanopartikel aus der Synthese mit H_2O und NaOH wurde ein UV-VIS - Spektrum aufgenommen (siehe Abb. 23) und die experimentelle Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche bestimmt. Es konnte ein Wert von 1.19 eV gefunden werden, was einer leichten Verbreiterung der Bandlücke (0.1 eV) und einer Blauverschiebung im

Vergleich zum vorher bereits erwähnten Wert von 1.1 eV für das Bulk - Material entspricht. Dies ist konsistent mit dem Quantum – Confinement – Effekt. Höhere Werte, wie sie in der Literatur zu finden sind, konnten für diese SnS - Partikel nicht erreicht werden, da sie zu stark agglomerieren und teilweise große Stäbe bilden (siehe REM - Aufnahmen, *Abb. 22*), wie es auch bei den zuvor gezeigten SnS – Partikeln (EG+EDA) zu sehen war.

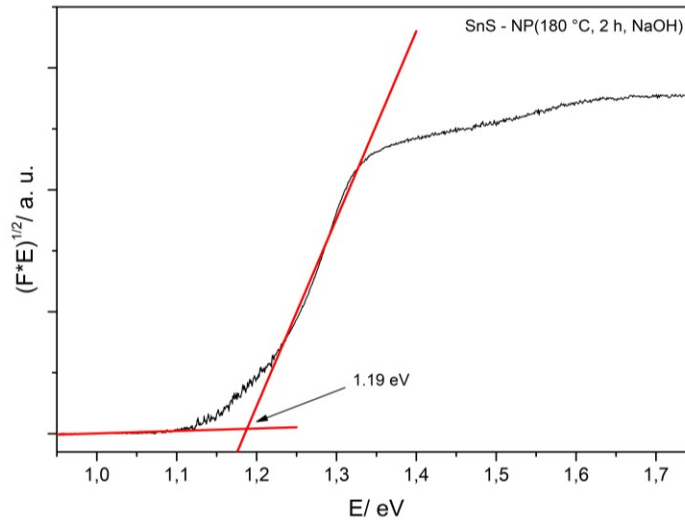


Abbildung 23: UV-VIS - Spektrum der SnS - Nanopartikel aus $H_2O+NaOH$ und Bestimmung des Werts der Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche.

Bei der letzten Methode SnS aus einem Äquivalent $SnCl_2 \cdot H_2O$ und zwei Äquivalenten Thioharnstoff herzustellen, wurde neben Ethanol wegen der Basizität ein Überschuss an Methanol verwendet. Das Produkt und dessen Pulverdiffraktogramm (siehe *Abb. 24*) konnten der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) zugeordnet werden. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 11.35(1) \text{ \AA}$, $b = 4.007(4) \text{ \AA}$ und $c = 4.299(4) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 25*). Die Struktur ist somit identisch mit dem Produkt der ersten Synthesemethode mit nur leicht verschiedenen Gitterparametern.

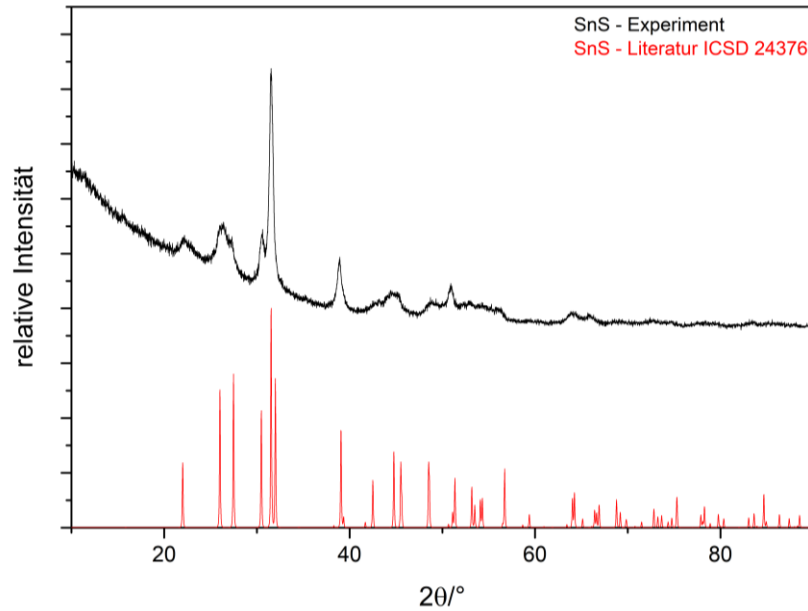
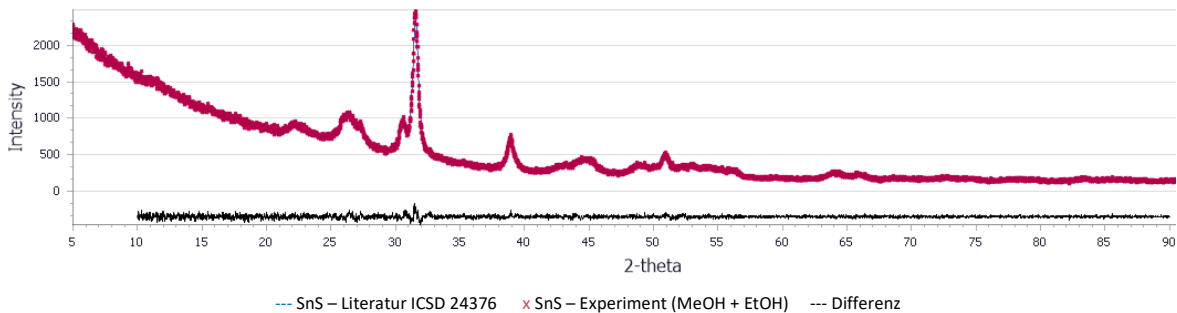


Abbildung 24: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten SnS (MeOH+EtOH) mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp – Wert |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Pnma</i> (Nr.62) | 11.35(1) | 4.007(4) | 4.299(4) | $10 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.041, 0.031 |

Abbildung 25: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der SnS – Nanopartikel (MeOH+EtOH) und dessen Ergebnisse.

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine EDX - Aufnahme (siehe *Abb. 26*) vollzogen, die zeigt, dass das Produkt SnS eine stöchiometrische Zusammensetzung von 1:1 besitzt. Neben diesen Elementen kommen noch Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor vor. Die ersten beiden stammen aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Thioharnstoffresten, Ethanol, Methanol und/oder anderen organischen Verunreinigungen durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) und das letzte von Resten der Edukte ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder von entstandenen Chloriden. Alle bei dieser Synthesemethode mit den beschriebenen Reaktionsbedingungen synthetisierten SnS – Nanopartikel weisen eine starke Verbreiterung und

einen teilweisen Überlapp der Reflexe auf. Dies rührt daher, dass ihr Partikeldurchmesser im unteren Nanobereich anzusiedeln ist und das Wachstum bzw. die Agglomeration der Partikel in den Anfängen gestanden haben muss. Hierbei konnten Partikel isoliert werden, bei denen der Beginn der Kristallisation beobachtet werden konnte (siehe Anhang, *Abb. 154*). Die Partikel zeigten dabei, dass sie in Richtung der Ebenen (201), (210), (111) und (511) zu kristallisieren und wachsen beginnen.

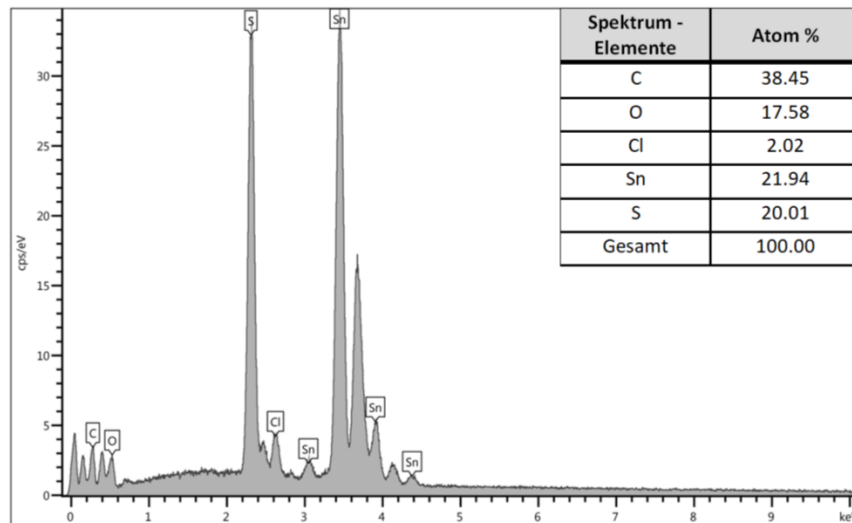


Abbildung 26: EDX - Aufnahme des produzierten SnS aus MeOH + EtOH mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 27*) der SnS – Nanopartikel aus der Synthese mit MeOH und EtOH lassen sich sphärische/elliptische Partikel erkennen. Sie zeigen Durchmesser zwischen 20 nm und 50 nm, haben glatte Oberflächen und zeigen teilweise starke Agglomeration mit anderen Partikeln. Deshalb lassen sich auch größere, ballförmige Partikel mit mehreren Mikrometern Durchmesser beobachten, welche aus den kleinen runden Teilchen zusammengesetzt sind. Dieser Zusammenhang hat eine geringe Monodispersität zur Folge und zeigt, dass die Ostwald - Reifung und/oder Aggregation der Teilchen bereits eingesetzt hat. Würde man diese Formen weiter tempern, so ist davon auszugehen, dass die sphärischen Teilchen immer stärker zusammen schmelzen und ähnlich elongierte Formen wie bei den vorherigen Beispielen von SnS ausbilden würden.

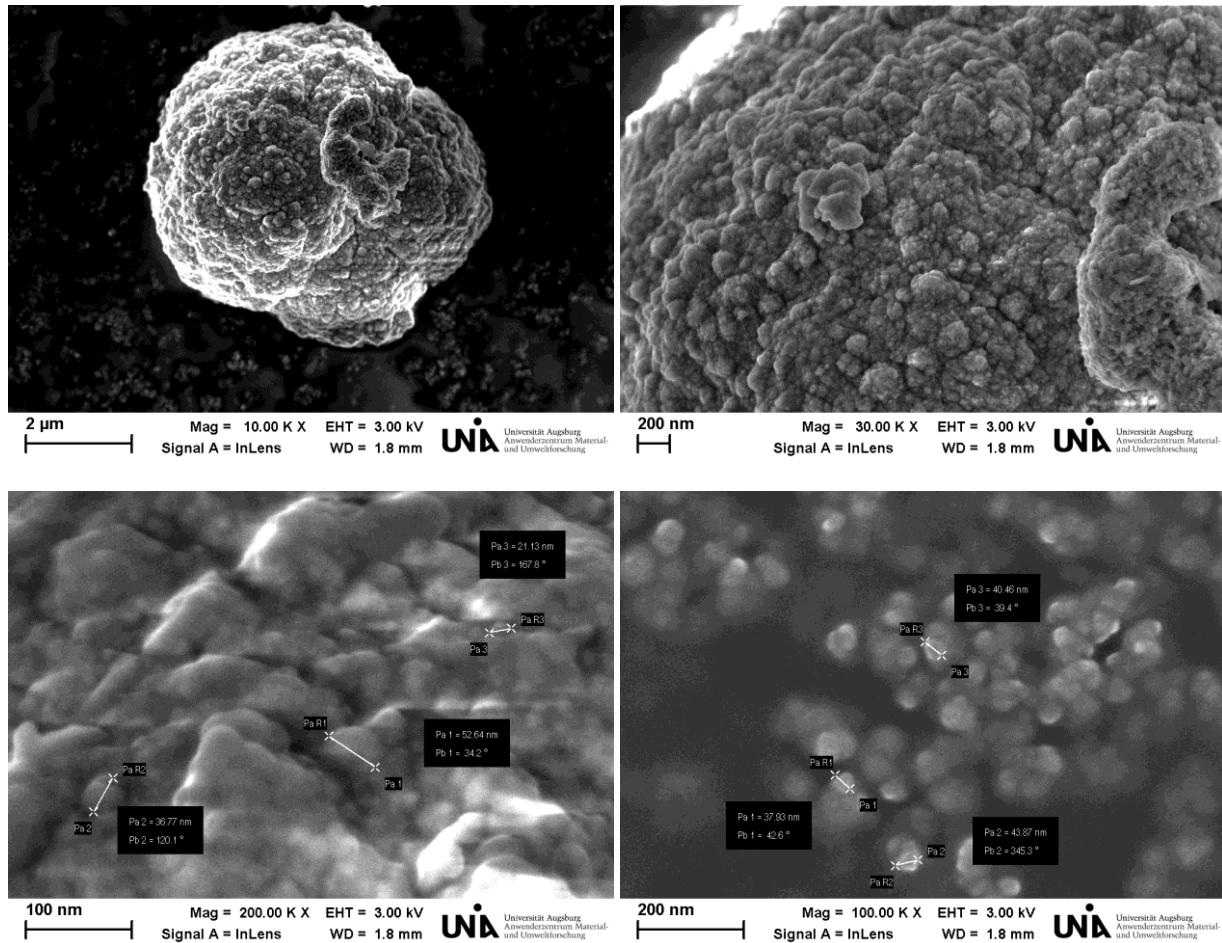
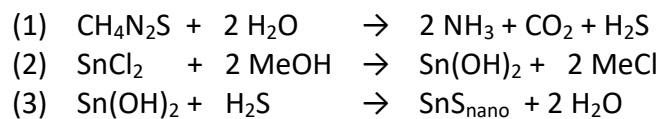


Abbildung 27: REM - Aufnahmen der SnS – Nanopartikel aus der Synthese mit MeOH+EtOH.

Der Reaktionsmechanismus für die Entstehung der SnS – Nanopartikel aus MeOH und EtOH ähnelt dem der vorherigen Synthesemethode sehr und verläuft auch zunächst darüber, dass sich H₂S, Ammoniak und Kohlenstoffdioxid aus der Reaktion von Thioharnstoff mit dem in der Lösung enthaltenem Wasser bilden. Nebenbei entsteht Sn(OH)₂ und MeCl aus der Metathesenreaktion von SnCl₂ und MeOH. SnS erhält man schließlich dadurch, dass Sn(OH)₂ und H₂S miteinander reagieren. Die einzelnen Gleichungen sind im Folgenden nochmal zusammengefasst:

Mechanismusvorschlag für die Entstehung von SnS (MeOH+EtOH):



Zur weiteren Charakterisierung der SnS – Nanopartikel aus der Synthese mit MeOH und EtOH wurde ein UV-VIS - Spektrum aufgenommen (siehe Abb. 28) und die experimentelle Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche bestimmt. Es konnte ein Wert von 1.19 eV gefunden

werden, was einer leichten Verbreiterung der Bandlücke (0.1 eV) und einer Blauverschiebung im Vergleich zum vorher bereits erwähnten Wert von 1.1 eV für das Bulk - Material entspricht. Dies ist konsistent mit dem Quantum - Confinement – Effekt. Der Wert reiht sich zu den anderen beiden Ergebnissen der vorherigen SnS - Nanopartikel ein und erreicht wegen der starken Agglomeration der Teilchen (siehe REM - Aufnahmen, *Abb. 27*) keinen höheren Wert.

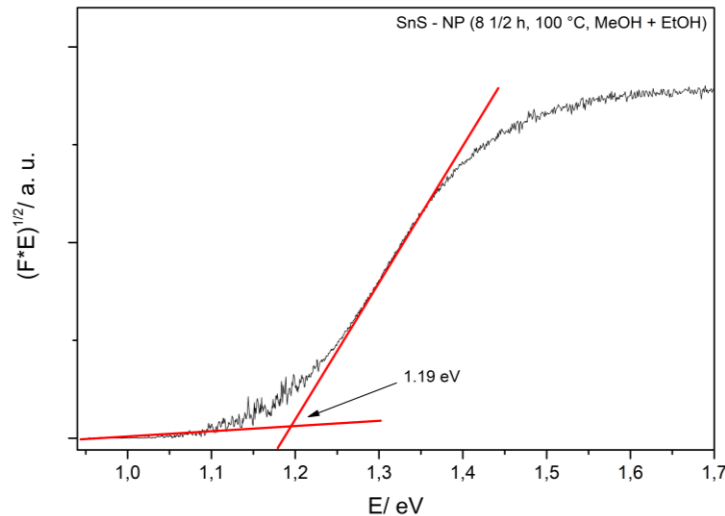


Abbildung 28: UV-VIS - Spektrum der SnS - Nanopartikel aus MeOH+EtOH und Bestimmung des Werts der Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche.

SnSe

Das hergestellte SnSe und dessen Pulverdiffraktogramm (siehe *Abb. 29*) zeigen ein phasenreines Produkt, das der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) zugeordnet werden konnte. Das entspricht auch der Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 11.5298(1) \text{ \AA}$, $b = 4.1574(5) \text{ \AA}$ und $c = 4.4385(7) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 30*). Die Kristallstruktur von SnSe besitzt dabei dieselbe Struktur wie SnS (Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62)) mit dem Unterschied, dass S durch Se substituiert wurde. Durch das größere Selen verändern sich aber die Bindungslängen und die Gitterparameter. Sie werden beide größer. Die Bindungslängen wachsen bei den kurzen Sn-Se-Bindungen auf 2.8 \AA und bei den langen Sn-Se-Bindungen auf 3.5 \AA . Auch die drei Achsenlängen wachsen [273].

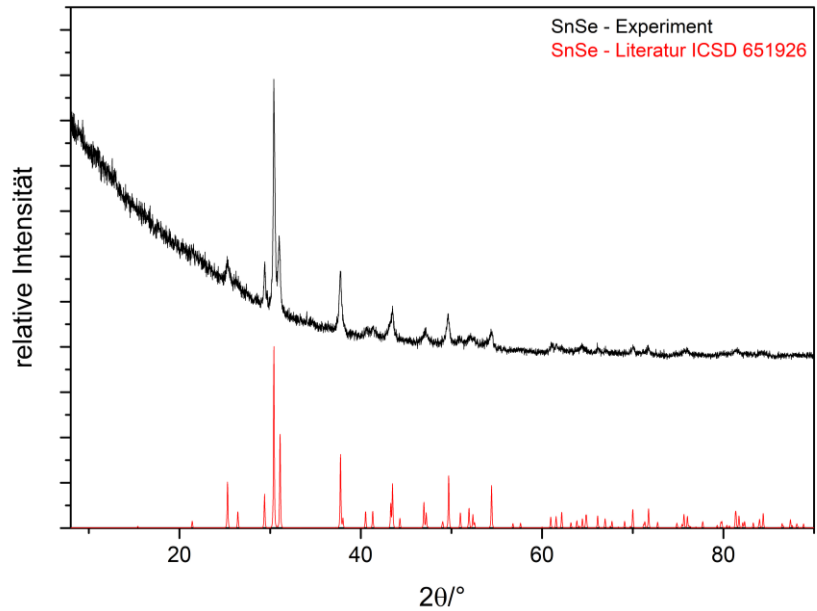
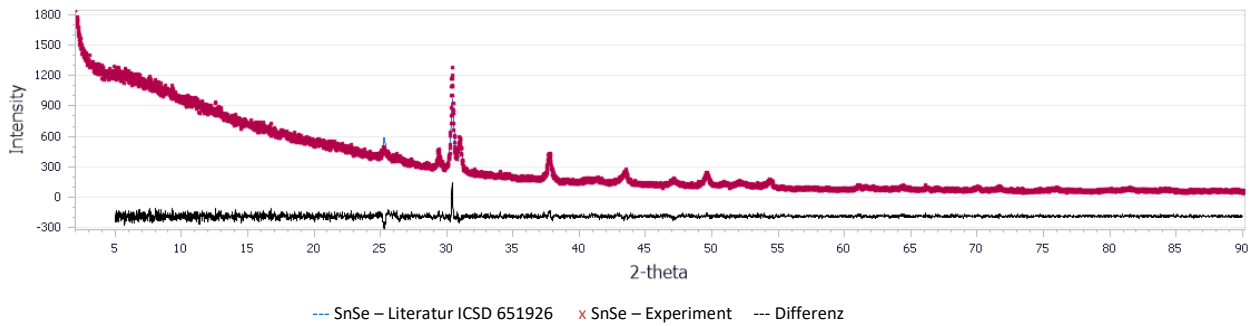


Abbildung 29: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten SnSe mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp – Wert |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Pnma</i> (Nr.62) | 11.5298(1) | 4.1574(5) | 4.4385(7) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.056, 0.039 |

Abbildung 30: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der SnSe – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine EDX - Aufnahme (siehe *Abb. 31*) vollzogen, die zeigt, dass das Produkt SnSe eine stöchiometrische Zusammensetzung von 1:1 besitzt. Neben diesen Elementen kommen noch Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium vor. Die ersten beiden stammen aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Selenoharnstoffresten, Ethylendiamin, Ethylenglykol und/oder anderen organischen Verunreinigungen durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) und das letzte von Abtragungen aus den verwendeten Glasgeräten.

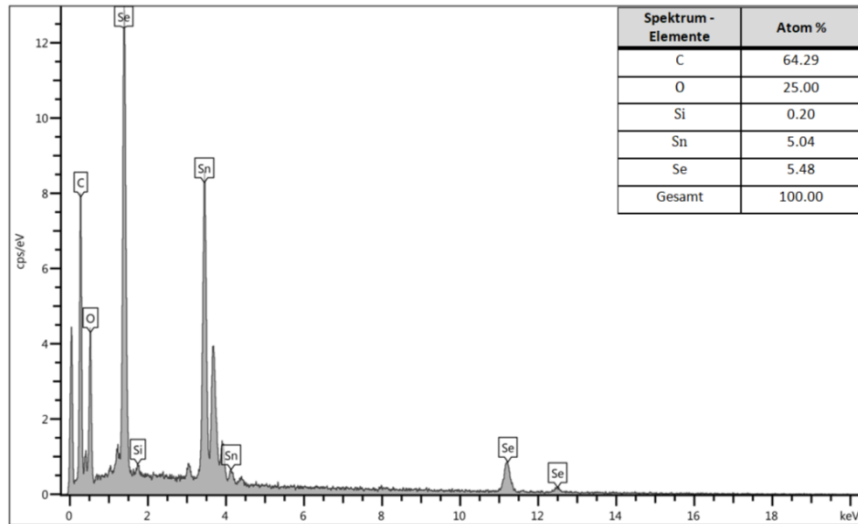


Abbildung 31: EDX - Aufnahme des produzierten SnSe mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 32*) der SnSe – Nanopartikel lassen sich zunächst zwei Arten von Partikeln erkennen. Einerseits glatte sphärische Formen mit Größen von über 100 nm und verwachsene teilweise längliche Gebilde mit einer eher rauen Oberfläche bestehend aus kleinen, sphärischen Partikeln mit Durchmessern von 18 nm bis 27 nm. Dieser Zusammenhang hat eine geringe Monodispersität zur Folge und zeigt, dass die Ostwald - Reifung und/oder Aggregation der Teilchen bereits eingesetzt hat. Auch das Wachstum lässt sich so erklären, indem man davon ausgehen kann, dass die größeren glatten Teilchen aus den kleinen Sphären gewachsen sind.

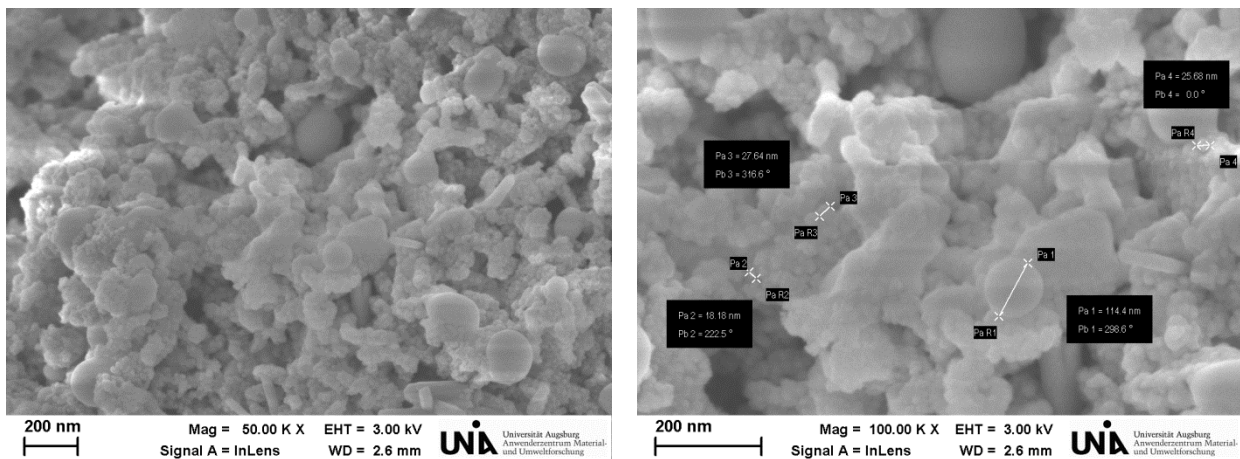
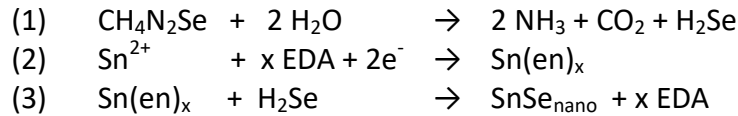


Abbildung 32: REM - Aufnahmen der SnSe – Nanopartikel.

Für die Synthese der SnSe - Nanopartikel ist zudem wichtig, dass man versteht, wie die Reaktion in dem jeweiligen System abläuft. Der Reaktionsmechanismus für die Entstehung der Nanopartikel in Ethylenglykol und Ethylendiamin verläuft zunächst darüber, dass sich H_2Se ,

Ammoniak und Kohlenstoffdioxid aus der Reaktion von Selenoharnstoff mit dem in der Lösung enthaltenem Wasser bilden. Nebenbei entsteht Sn(en)_x aus der Komplexbildung von SnCl_2 mit EDA. SnSe erhält man schließlich dadurch, dass Sn(en)_x und H_2Se miteinander reagieren. Die einzelnen Gleichungen sind im Folgenden nochmal zusammengefasst:

Mechanismusvorschlag für die Entstehung von SnSe:



Zur weiteren Charakterisierung der SnSe – Nanopartikel wurde ein UV-VIS - Spektrum aufgenommen (siehe *Abb. 33*) und die experimentellen Bandlücken durch Extrapolation der linearen Bereiche bestimmt. Es konnten zwei Werte von 0.97 eV und 1.25 eV gefunden werden, was der indirekten und direkten Bandlücke entspricht. Die Werte entsprechen außerdem ungefähr denen des Bulk - Materials, da die Partikel stark zusammen gewachsen sind (siehe REM – Bilder *Abb. 32*) und somit ähnlich zu größeren Gebilden sind. Höhere Werte, wie sie in der Literatur zu finden sind, konnten daher für diese SnSe - Partikel nicht erreicht werden.

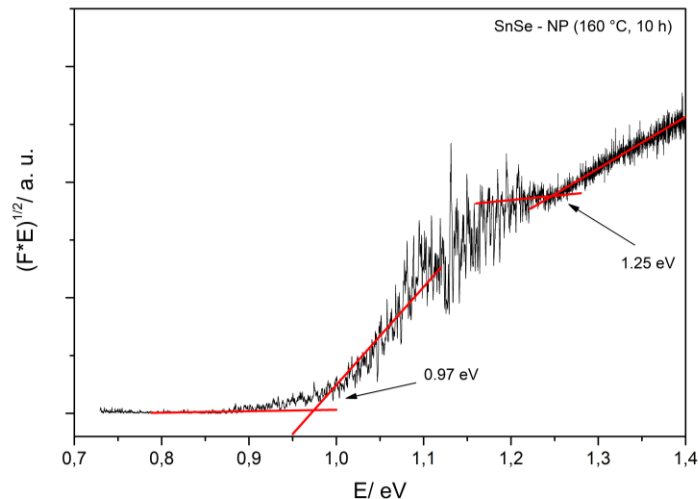


Abbildung 33: UV-VIS - Spektrum der SnSe - Nanopartikel und Bestimmung des Werts der Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche.

Theoretische Rechnungen (DFT-LDA) zu der elektronischen Struktur von SnSe in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) wurden durchgeführt, um die elektrischen Eigenschaften und den Bindungszustand in dem Material zu beleuchten. Die Bandstruktur (siehe *Abb. 34* links) zeigt eine Bandlücke von 0.36 eV und somit einen Halbleiter. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der experimentell gefundene, was bedeutet, dass das Funktional LDA den Wert unterschätzt. Die elektronische Zustandsdichte (siehe *Abb. 34* rechts) stellt dar, dass hauptsächlich p - Orbitale für

die Bindung in SnSe verantwortlich sind. Sie besetzen sowohl bindende Zustände unterhalb der Fermi - Energie E_F in einem breiten Bereich um das Maximum bei - 3.0 eV als auch einen breiten Bereich der antibindenden Zustände oberhalb E_F . Die s - Orbitale zeigen ein scharfes Maximum bei - 12.5 eV. Geringe Anteile der Bindung gehen jedoch auch auf die d - Orbitale zurück, wie die Besetzung von bindenden und antibindenden Orbitalen nahe E_F widerspiegelt.

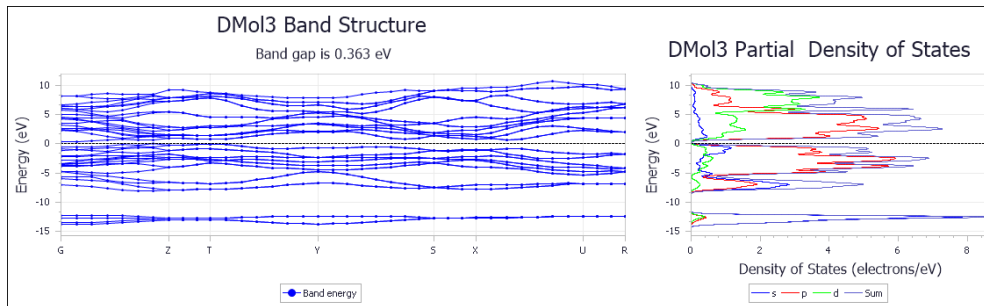


Abbildung 34: Bandstruktur (links) und DOS (rechts) für SnSe in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr.62).

In_2S_3

Das hergestellte In_2S_3 und dessen Pulverdiffraktogramm (siehe *Abb. 35*) zeigen ein phasenreines Produkt, das in der Struktur der Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141) verfeinert werden konnte. Das zeigt die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 7.6123(8)$ Å und $c = 32.345(6)$ Å (siehe *Abb. 36*).

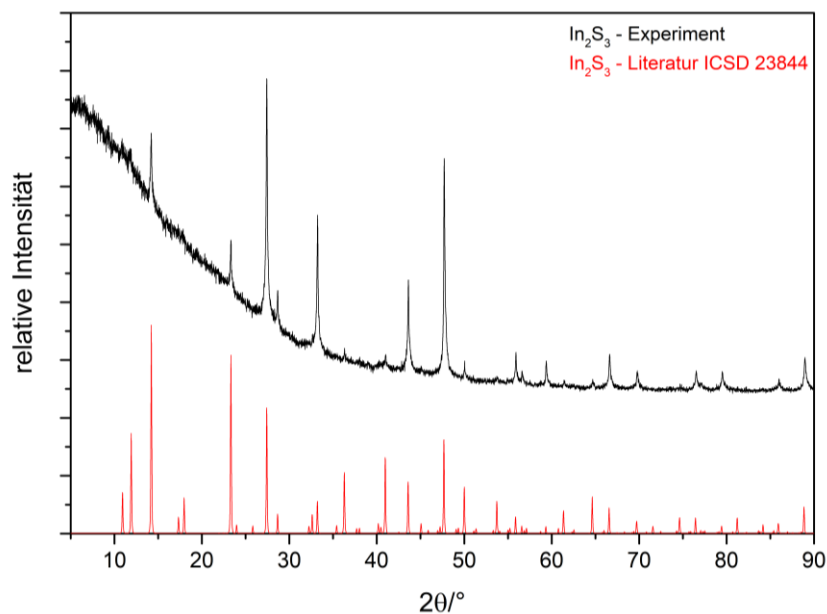
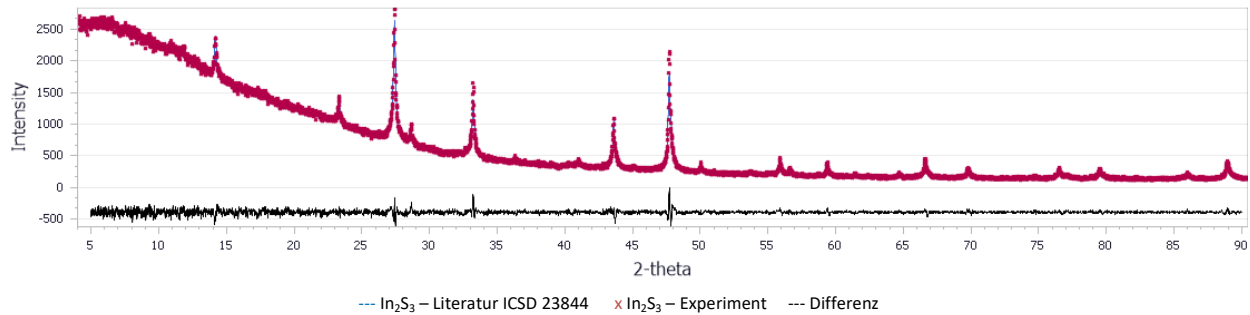


Abbildung 35: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten In_2S_3 mit der Literatur.

Kapitel III



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp – Wert |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $I4_1/amd$ (Nr. 141) | 7.6123(8) | 7.6123(8) | 32.345(6) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.041, 0.028 |

Abbildung 36: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der In_2S_3 – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Die Kristallstruktur von $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (siehe *Abb. 37*) liegt dabei in einer defekten Spinellstruktur vor, welche drei kristallographische In - Lagen ($\text{In}1(8c)$, $\text{In}2(16h)$ und $\text{In}3(8e)$) und drei Schwefellagen ($\text{S}1(16h)$, $\text{S}2(16h)$, $\text{S}3(16h)$) besitzt. $\text{In}1$ und $\text{In}2$ sind oktaedrisch und $\text{In}3$ tetraedrisch umgeben. Die Schwefelatome haben Koordinationszahlen von 4, 3 und 4. Die Struktur ist außerdem von Schichten aus In-S - Einheiten (InS_6 - Oktaeder oder InS_4 - Tetraeder) geprägt, welche parallel zu den kristallographischen Achsen und der (103) - Ebene verlaufen. Bei den verschiedenen Umgebungen der Atome gibt es insgesamt drei verschiedene Polyeder in $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (siehe *Abb. 37* links). Den Oktaeder um das $\text{In}1$ - Atom, welcher leicht verzerrt ist und Bindungslängen von $4 \times 2.68 \text{ \AA}$ ($\text{In}1\text{-S}1$) und $2 \times 2.55 \text{ \AA}$ ($\text{In}1\text{-S}2$) besitzt und den anderen Polyeder in Form eines Oktaeders, jedoch ordnet er sich um das $\text{In}2$ - Atom an. Dieser Oktaeder ist stark verzerrt, da Fehlstellen um das $\text{S}2$ - Atom in den Tetraederlücken dieses Schwefelatom verschieben und die $\text{In}2\text{-S}2$ - Bindungen verkürzen. Deshalb sind die Bindungslängen im Oktaeder $1 \times 2.66 \text{ \AA}$ ($\text{In}2\text{-S}1$), $2 \times 2.57 \text{ \AA}$ ($\text{In}2\text{-S}12$), $1 \times 2.66 \text{ \AA}$ ($\text{In}2\text{-S}3$) und $1 \times 2.71 \text{ \AA}$ ($\text{In}2\text{-S}3$) anders als bei dem zuvor genannten. Der dritte Polyeder ist ein Tetraeder um das $\text{In}3$ - Atom. Er ist leicht verzerrt und besitzt Bindungslängen von $2 \times 2.49 \text{ \AA}$ ($\text{In}3\text{-S}1$) und $2 \times 2.50 \text{ \AA}$ ($\text{In}3\text{-S}3$). Die Oktaeder sind kantenverknüpft, die Tetraeder sind wegen den Fehlstellen voneinander separiert und die Oktaeder und Tetraeder sind über eine Ecke miteinander verknüpft. Die S-S - Abstände sind in den Oktaedern leicht verkürzt mit 3.70 \AA und 3.72 \AA (um $\text{In}2$ bzw. $\text{In}1$) und in den Tetraedern größer (4.01 \AA) als der ideale S-S - Abstand mit 3.81 \AA [274].

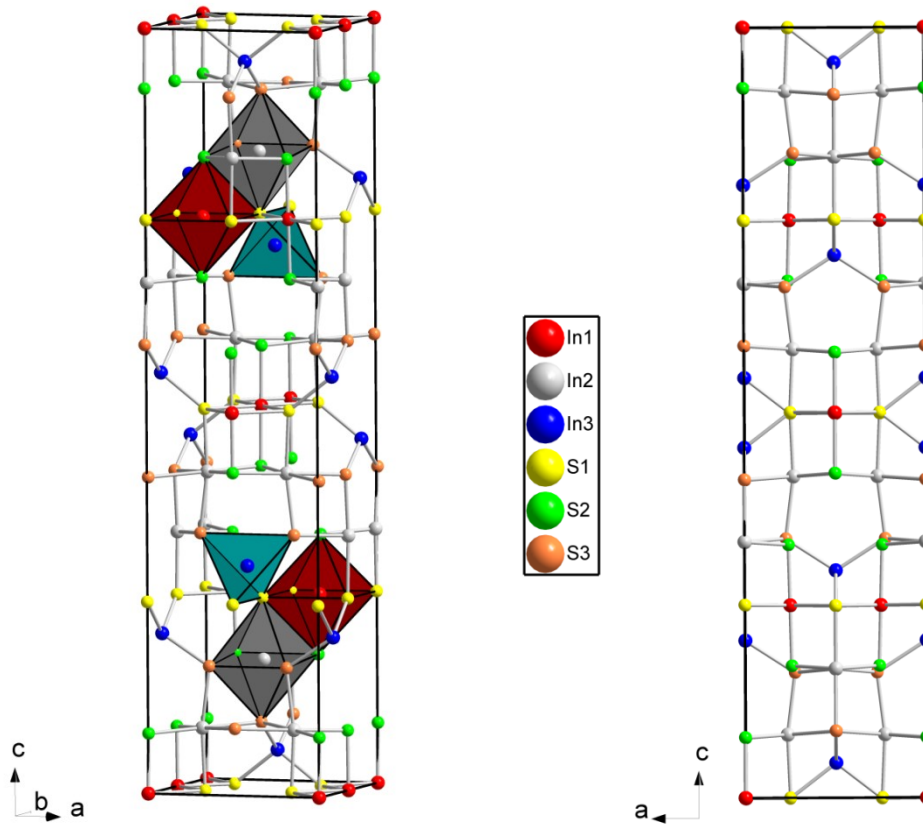


Abbildung 37: Kristallstruktur mit 16 Formeleinheiten von $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$: Darstellung der verschiedenen Polyeder mit ihrer gegenseitigen Verknüpfung (links) und Sicht auf die Kristallstruktur in Richtung der b -Achse (rechts).

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine EDX - Aufnahme (siehe *Abb. 38*) durchgeführt, die zeigt, dass das Produkt In_2S_3 eine stöchiometrische Zusammensetzung von ungefähr 2:3 besitzt. Neben diesen Elementen kommen noch Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium vor. Die ersten beiden stammen aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von organischen Verunreinigungen durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) und das letzte von Abtragungen aus den verwendeten Glasgeräten.

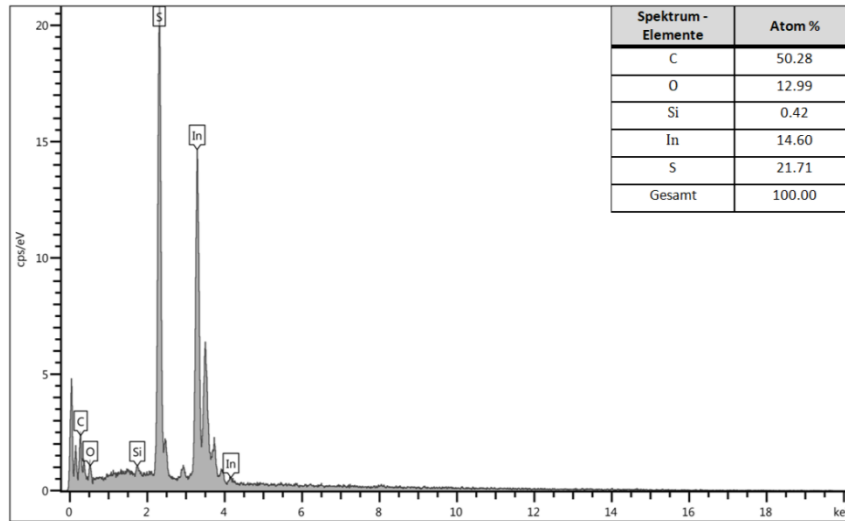


Abbildung 38: EDX - Aufnahme des produzierten In_2S_3 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 39*) der In_2S_3 - Nanopartikel lassen sich stark verwachsene Partikel erkennen. Sie sind aus kleinen, runden bzw. elliptischen Teilchen, die 20 nm bis 50 nm groß sind, aufgebaut und zeigen eine längliche, elongierte Form. Dieser Zusammenhang hat eine geringe Monodispersität zur Folge und zeigt, dass die Ostwald - Reifung und/oder Aggregation der Teilchen bereits eingesetzt hat. Auch das Wachstum lässt sich so erklären, indem man davon ausgehen kann, dass die größeren, länglichen Gebilde aus den kleinen Sphären gewachsen sind. Die Richtung des Wachstums dürfte dabei bevorzugt entlang der *c* - Richtung geschehen sein.

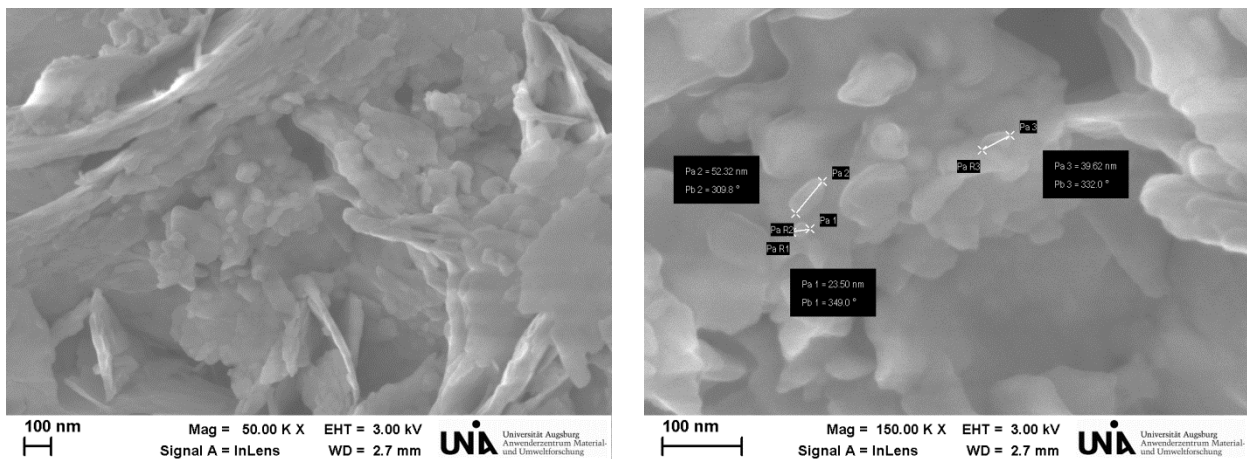
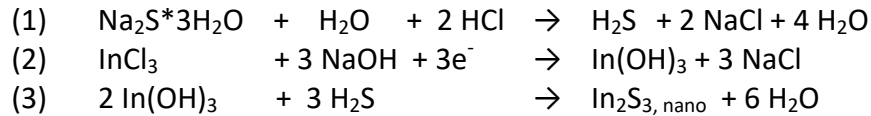


Abbildung 39: REM - Aufnahmen der In_2S_3 - Nanopartikel.

Für die Synthese der In_2S_3 - Nanopartikel ist zudem wichtig, dass man versteht, wie die Reaktion in dem jeweiligen System abläuft. Der Reaktionsmechanismus für die Entstehung der Nanopartikel in Wasser mit NaOH verläuft zunächst darüber, dass sich H_2S , NaCl und Wasser aus

der Reaktion von Natriumsulfid mit Wasser und dem in der Lösung enthaltenem HCl bilden. Nebenbei entsteht $\text{In}(\text{OH})_3$ aus der Reaktion von InCl_3 mit NaOH . In_2S_3 erhält man schließlich dadurch, dass $\text{In}(\text{OH})_3$ und H_2S miteinander reagieren. Die einzelnen Gleichungen sind im Folgenden nochmal zusammengefasst:

Mechanismusvorschlag für die Entstehung von In_2S_3 :



Zur weiteren Charakterisierung der In_2S_3 - Nanopartikel wurde ein UV-VIS - Spektrum aufgenommen (siehe *Abb. 40*) und die experimentelle Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche bestimmt. Es konnten ein Wert von 2.33 eV gefunden werden, was einer leichten Verbreiterung der Bandlücke und einer Blauverschiebung im Vergleich zum vorher bereits erwähnten Wert zwischen 2.0 bis 2.3 eV für das Bulk - Material entspricht. Dies ist konsistent damit, dass sich allgemein die Bandlücke wegen dem Quantum - Confinement - Effekts vergrößert, je kleiner das Material wird. Höhere Werte wären für diese Probe nicht erreichbar gewesen, da sie zu stark agglomerieren und teilweise stäbchenartige Formen bilden (siehe REM-Aufnahmen, *Abb. 39*).

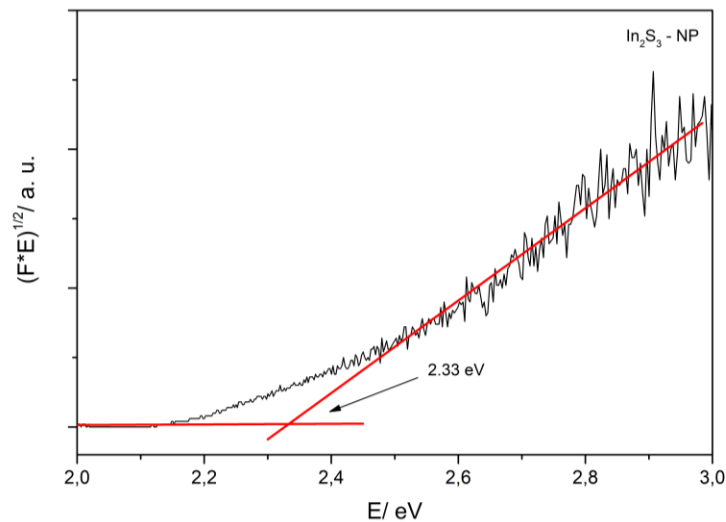


Abbildung 40: UV-VIS - Spektrum der In_2S_3 - Nanopartikel und Bestimmung des Werts der Bandlücke durch Extrapolation der linearen Bereiche.

Theoretische Rechnungen (DFT-LDA) zu der elektronischen Struktur von $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ in der Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141) wurden durchgeführt, um die elektrischen Eigenschaften und den Bindungszustand in dem Material zu beleuchten. Die Bandstruktur (siehe *Abb. 41* links) zeigt eine Bandlücke von 1.30 eV und somit einen Halbleiter. Dieser Wert ist deutlich kleiner als

der experimentell gefundene, was bedeutet, dass das Funktional LDA den Wert unterschätzt. Die elektronische Zustandsdichte (siehe *Abb. 41* rechts) stellt dar, dass hauptsächlich p - Orbitale für die Bindung in SnSe verantwortlich sind. Sie besetzen sowohl bindende Zustände unterhalb der Fermi - Energie E_F in einem breiten Bereich mit einem Maximum bei - 1.0 eV als auch einen breiten Bereich der antibindenden Zustände oberhalb E_F . Die s - Orbitale zeigen ein scharfes Maximum bei - 15 eV. Geringe Anteile der Bindung gehen jedoch auch auf die d - Orbitale zurück, wie die Besetzung von bindenden und antibindenden Orbitalen nahe E_F widerspiegelt.

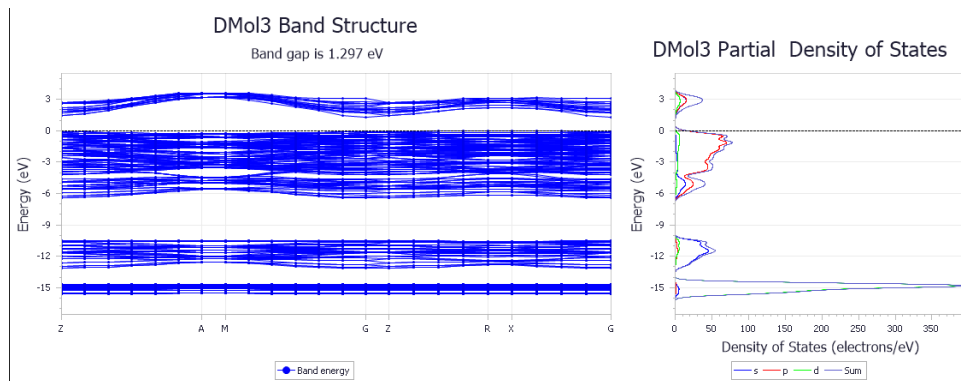


Abbildung 41: Bandstruktur (links) und DOS (rechts) für In_2S_3 in der Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141).

2.4 Resultate und Ergebnisse zur Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

In dem System Co-SnS ist bis jetzt nur $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ mit der bereits oben beschriebenen *Shandit* - Struktur bekannt. Als Festkörpermateriale wird es in den meisten Fällen aus den Elementen in evakuierten Quarzampullen bei 920 °C hergestellt [26, 27]. Reaktionsmechanismen und Abläufe während der Synthese konnten bisher noch nicht beschrieben werden und es ist teils schwer phasenreine Proben zu erhalten. Außerdem ist sehr schwer die Morphologie und Größe der erhaltenen Materialien bei diesen Bedingungen zu kontrollieren. Gelöst werden könnte dieses Problem durch einen Übergang zu Nanosynthesen, was im Folgenden gezeigt wird. Dabei wird zum ersten Mal eine auf Flüssigphasen basierte Reaktion von SnS zu nanopartikulären $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ mit Temperaturen weit unter denen der Festkörpersynthese vorgestellt. Auch auf die Morphologien, Größen und den Reaktionsmechanismus wird näher eingegangen. Durch Variation der Reaktionsparameter können so Core-Shell - /gleichverteilte Partikel, $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und Co_9S_8 durch eine modifizierte Synthese der bereits vorgestellten Polyolsynthesen [25] hergestellt werden.

Entsprechend der Synthesestrategie für die Konversionsreaktion hin zu kobalthaltigen *Shanditen* in *Abb. 9* wurde für die Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ verschiedene Formen von SnS, die bereits im

vorherigen Abschnitt vorgestellt wurden, mit $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Dabei wurde entweder stöchiometrisch oder ein molarer Überschuss an $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (bis zu $\text{Co}:\text{SnS} = 4:1$) eingewogen. Der restliche Syntheseweg entspricht der bereits beschriebenen Synthesestrategie und der gesamte Prozess mit den verschiedenen Möglichkeiten den Co - *Shandit* herzustellen ist nochmals in *Abb. 42* abgebildet.

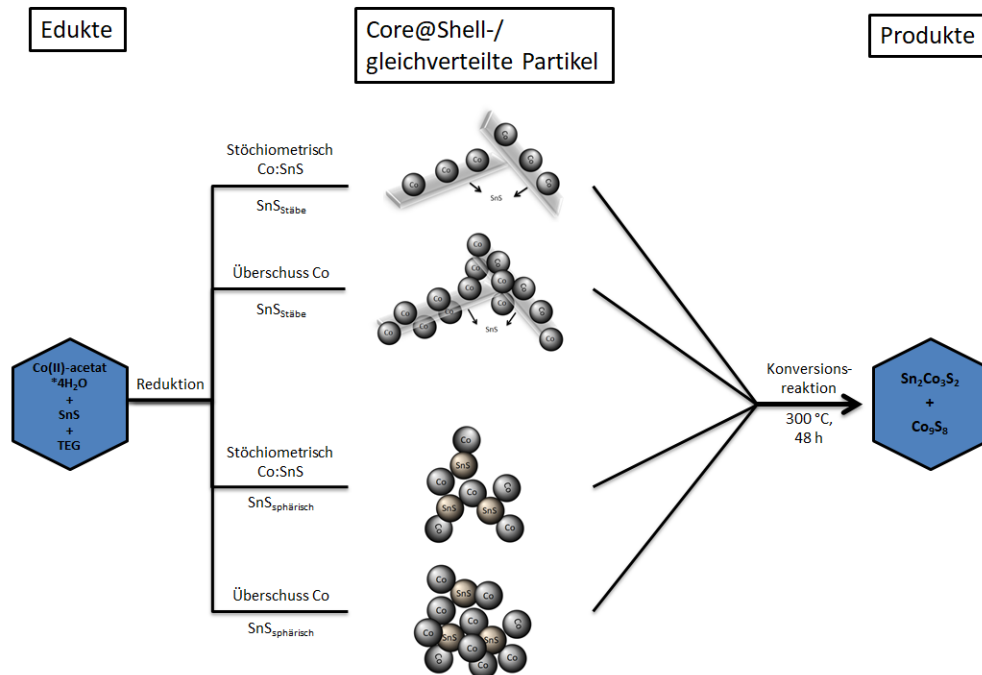


Abbildung 42: Darstellung des Gesamtprozesses für die verschiedenen Wege $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ darzustellen.

Nach der Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 43* zeigt. Dabei lässt sich $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ mit der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 5.371(1) \text{ \AA}$ und $c = 13.17(1) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 44*). Als Nebenphase konnte Co_9S_8 beobachtet werden. Das Produkt wurde außerdem mit HCl behandelt, da sonst ein zu starker Überschuss im Material vorgelegen hätte. Dies sieht man auch anhand eines Buckels im Pulverdiffraktogramm (siehe Anhang *Abb. 156*).

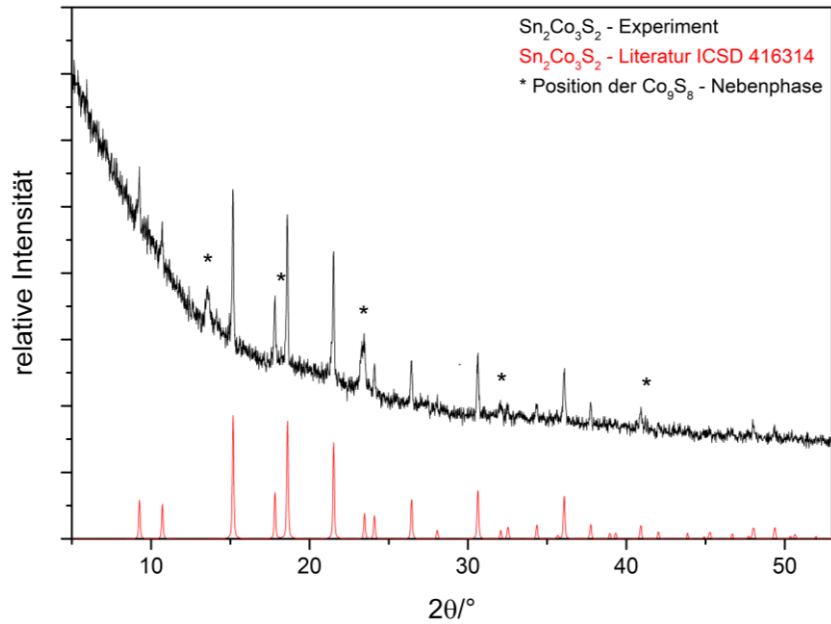
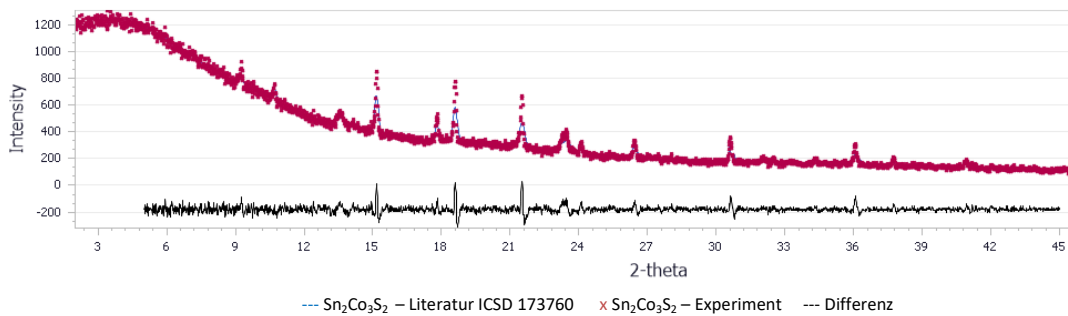


Abbildung 43: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ (Co - Überschuss, $\text{SnS}_{\text{sphärisch}}$) mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{Å}$ | $b/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp – Wert |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $R\bar{3}m$ (Nr.166) | 5.371(1) | 5.371(1) | 13.17(1) | $5 \leq 2\theta \leq 45$ | 0.065, 0.044 |

Abbildung 44: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ (Co - Überschuss, $\text{SnS}_{\text{sphärisch}}$) – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 45* eine nahezu 3:2:1:0.8 Zusammensetzung zwischen Kobalt, Schwefel und Zinn und bestätigt somit teilweise das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Der zu geringe Anteil an Sn ist dadurch zu erklären, dass ein gewisser Anteil an Co_9S_8 im Material vorkommt. Co_9S_8 dürfte sich außerdem bei dieser Probe aufkonzentriert haben, da beim Einsatz von HCl (um den Überschuss an Co zu entfernen) Co_9S_8 stabil bleibt, sich jedoch der Co - *Shandit* auflöst. Das heißt, dass $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ durch diese Aufnahme detektiert wurde, jedoch auch ein gewisser Anteil der Nebenphase. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen

(teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Die geringe Menge an Silizium und Chlor lässt sich aus Abtragungen aus den verwendeten Glasgeräten und aus der Behandlung mit HCl erklären.

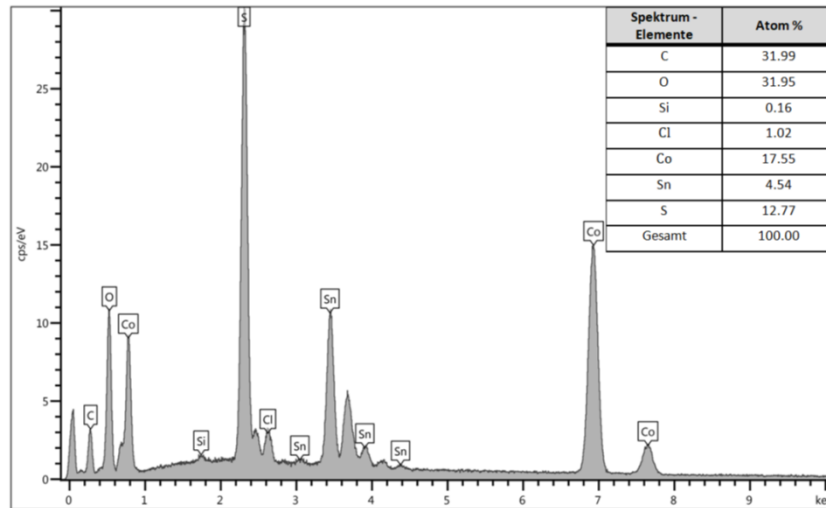


Abbildung 45: EDX - Aufnahme des produzierten $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ (Co - Überschuss, $\text{SnS}_{\text{sphärisch}}$) mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Aus den restlichen Synthesen der verschiedenen Wege $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ herzustellen, spiegelt sich ein ähnliches Bild wie bei den gerade erwähnten Ergebnissen in Abb. 46 wieder. Es bildet sich der Co - *Shandit* als Hauptphase aus, jedoch bekommt man auch immer eine Co_9S_8 – Nebenphase. Einzig ist die Tendenz ersichtlich, dass bei einem Co – Überschuss und bei runden SnS – Templaten die Intensität der Nebenphase im Vergleich zur Hauptphase geringer wird. Die Erklärung, warum ständig Kobaltsulfid als störende Phase vorkommt, wird zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Abschnitt gegeben.

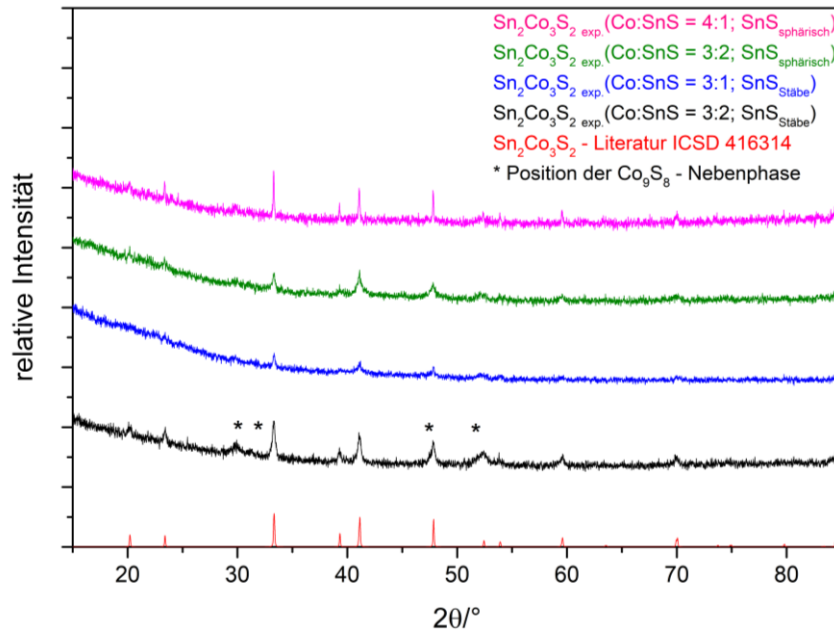
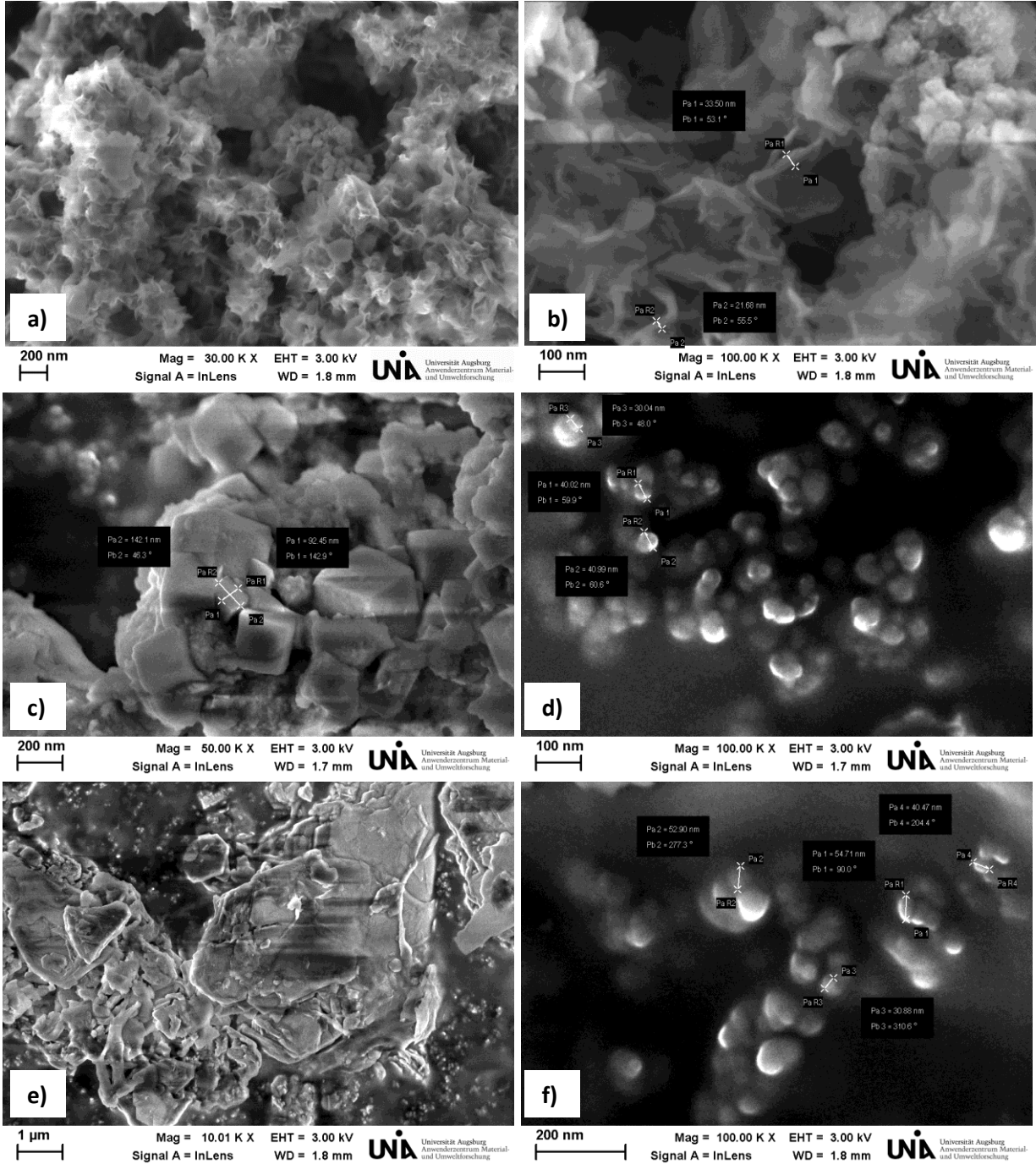


Abbildung 46: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der synthetisierten $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ – Nanopartikel aus den verschiedenen Synthesewegen.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 47*) der $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ – Nanopartikel aus den verschiedenen Synthesewegen findet man in jeder Aufnahme starke Verwachsungen, die teilweise sogar Platten ausbilden. Dies liegt daran, dass bei der Synthese hohe Temperaturen vorherrschen und somit die Teilchen leicht agglomerieren bzw. die Ostwald - Reifung schnell einsetzt. Das bedeutet auch, dass man bei dieser Art der Synthese eine hohe Polydispersität hinnehmen muss. Bei den einzelnen Bildern lassen sich jedoch noch weitere Formen entdecken. Darunter befinden sich kleine Stäbchen oder Fasern mit Breiten von 20nm bis 35 nm, Würfel mit Kantenlängen von 90 bis 140 nm oder größer und sphärisch/elliptische Partikel mit Durchmessern von 30 nm bis 55 nm. Man sieht also, dass die Form und Größe der Partikel abhängig von dem eingesetzten SnS und der Menge an Kobalt ist. Zudem ist hier interessant, ob man morphologisches Templating beobachten kann, wie es in der Literatur [23, 25] für $\text{Sn}_2\text{Ni}_3\text{S}_2$ und andere Shandite schon gesehen wurde. Das heißt, dass die Form und Gestalt des Ausgangsmaterials (hier SnS) im Produkt erhalten bleibt. Vergleicht man das Aussehen von SnS (siehe vorheriger Abschnitt) mit den $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ – REM – Darstellungen, fällt auf, dass einige Formen übereinstimmen. In den Produkten mit eingesetztem SnS - Stäben sind ebenfalls längliche Fasern erkennbar, welche Bruchstücke aus den großen SnS - Stäben sein könnten. Die entstandenen Würfel könnten aus der Agglomeration von Stäben entstanden sein. Bei den Würfeln wurde zur Überprüfung nochmals ein EDX –Diagramm (siehe Anhang *Abb. 157*) aufgenommen, damit man sicher sein kann, dass es sich hierbei nicht nur um Teilchen der Co_9S_8 – Nebenphase handelt. Das Ergebnis ähnelt dem der gerade beschriebenen EDX - Untersuchung und somit handelt es sich bei den Würfeln um einerseits $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und einem gewissen Anteil an Co_9S_8 . In den Produkten mit sphärischen SnS - Edukten und einem Überschuss an Kobalt ist auch

Kapitel III

ein morphologischen Templating ersichtlich. Vernachlässigt man die plattenförmigen Gebilde, die aus starker Agglomeration der Partikel gebildet wurden, tauchen die sphärisch/elliptischen Ausgangsteilchen wieder auf. Damit ist davon auszugehen, dass SnS sowohl als Precursor als auch reaktives Templat zum Einsatz kommt.



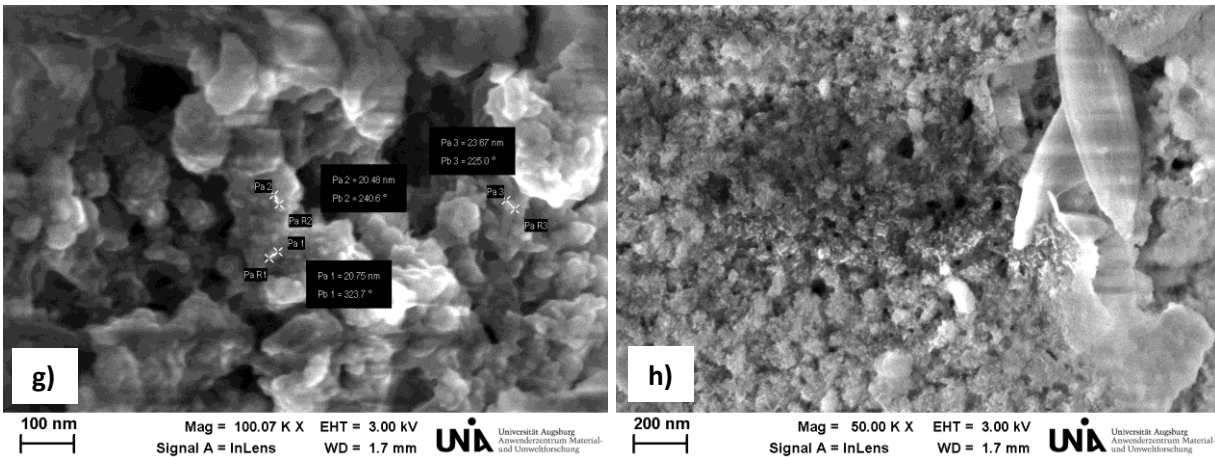
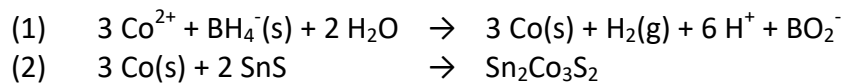


Abbildung 47: REM - Aufnahmen der verschiedenen $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ – Produkte aus den Synthesewegen a),b) stöchiometrisch $\text{Co}+\text{SnS}_{\text{Stäbe}}$, c),d) Überschuss an Co ($\text{Co}:\text{SnS} = 3:1$) mit $\text{SnS}_{\text{Stäbe}}$, e),f) stöchiometrisch $\text{Co}+\text{SnS}_{\text{sphärisch}}$ und g),h) Überschuss an Co ($\text{Co}:\text{SnS} = 3:1$) mit $\text{SnS}_{\text{sphärisch}}$

Aufklärung des Reaktionsmechanismus von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

Die Reaktion der ternären Verbindung $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ in der beschriebenen Flüssigphasensynthese verläuft wahrscheinlich nach folgenden zwei Schritten:



Dazu löst sich zunächst das Co^{2+} - Salz in Tetraethylenglykol und zusammen mit dem SnS – Templat bildet sich eine schwarz - violette Lösung. Diese wird nach Zugabe von NaBH_4 komplett schwarz, da sich durch das starke Reduktionsmittel elementare Co - Nanopartikel bilden. Diese in situ produzierten Co - Teilchen sind hoch reaktiv und können in das vorhandene SnS unter Beibehaltung der Form (Konversionsreaktion) eingebaut werden.

Die dabei stattfindende strukturelle Transformation von orthorhombischen SnS zu trigonalem $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ durch Interdiffusion von Kobalt wird in *Abb. 48* dargestellt. Obwohl sich eine komplette Neuorganisation der Struktur vollzieht, lassen sich die Rauten - Motive in beiden Strukturen wiederfinden. Deshalb ist es auch verwunderlich, dass eine solche Umwandlung bei niedrigen Temperaturen möglich ist. Die Bildung dieses Produkts muss also unter anderem dadurch begünstigt sein, dass sich kovalente Co-S - Netzwerke formen, in denen Co^0 (d^9) besonders durch metallische Sn-Co - Bindungen stabilisiert wird.

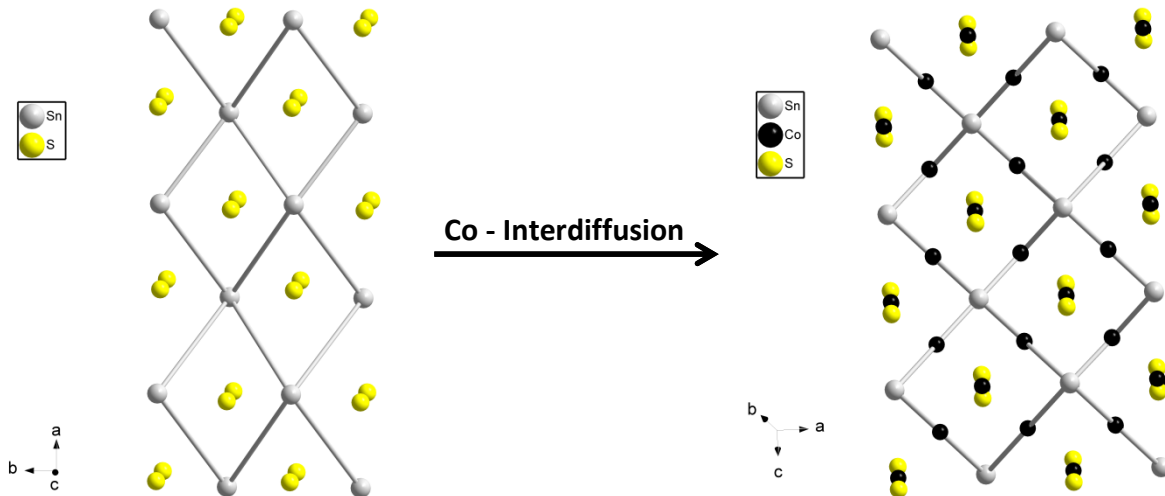
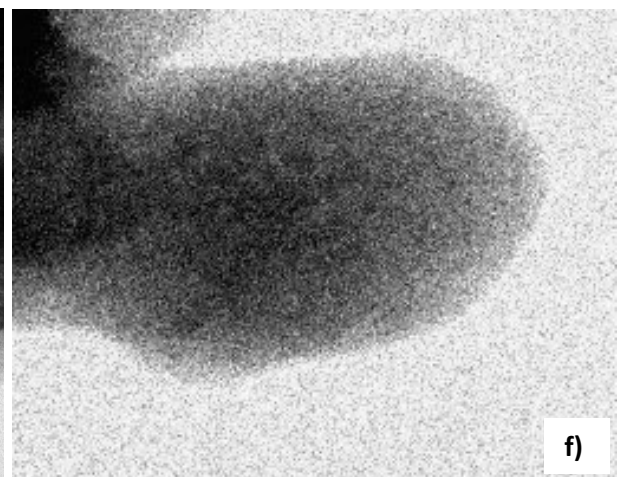
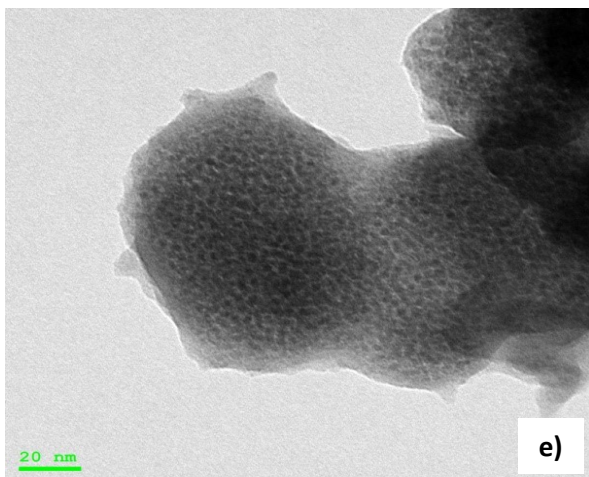
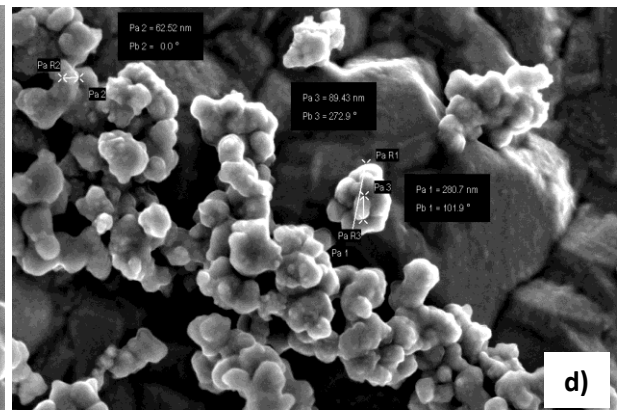
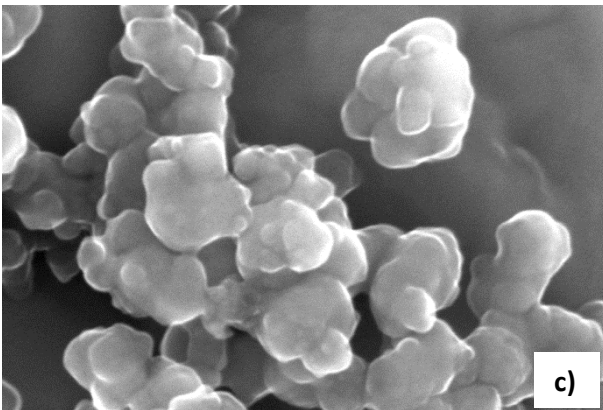
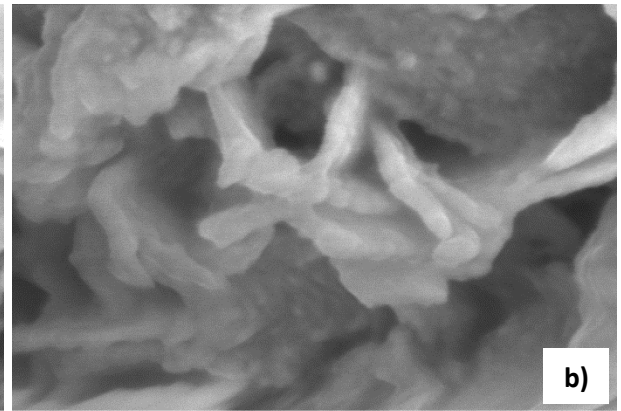
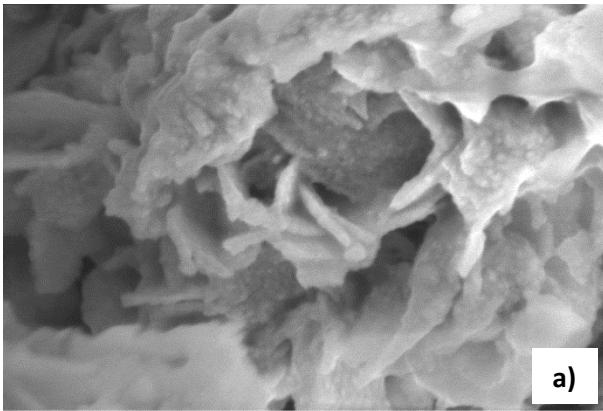


Abbildung 48: Reaktion von orthorhombischen SnS zu trigonalem $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ durch Interdiffusion von Co - Atomen mit Erhalt der Rauten - Motive trotz kompletter Neuorganisation der Struktur.

In dem oben dargestellten Gesamtprozess für die Bildung von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ ist ein wichtiger Schritt in Form eines Zwischenprodukts abgebildet. Die dabei durch Abscheidungsprozesse entstehenden Core-Shell – /gleichverteilten Partikel sind nötig, da sich ohne diesen Schritt keine Co – *Shandit* - Verbindung formen würde. Dies ist auch bereits aus der Literatur für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bekannt [23, 25], konnte dort aber nicht genau erklärt werden. Würde man direkt versuchen das Produkt herzustellen, indem man gleich auf die Reaktionstemperatur von 300 °C geht, so erhält man ausschließlich Co_9S_8 , wie eigene Versuche gezeigt haben. SnS zersetzt sich und das reaktive Kobalt reagiert mit Schwefel. Das übrig gebliebene Zinn wäscht sich bei der Aufreinigung aus dem Produkt heraus. Um nun eine mögliche Core-Shell - Anordnung oder Janus - artige/gleichverteilte Partikel erklären zu können, benötigt man REM – bzw. TEM-Aufnahmen des Materials. Diese wurden umgesetzt und sind in *Abb. 49* ersichtlich. Bei den REM - Aufnahmen a) bis d) in *Abb. 49* ist in den ersten beiden Bildern eine Core-Shell - Anordnung erkennbar. Die länglichen Formen sind SnS zuzuordnen, da Stäbe von SnS als Edukte eingesetzt worden sind. Die kleinen sphärischen Partikel können Kobalt zugeschrieben werden und da sie die Oberfläche der SnS - Stäbe benetzen, ist ein SnS@Co - Core@Shell - System beobachtbar. Bei den beiden anderen REM - Bildern ist die Situation nicht ganz so klar. Es wurden sphärische SnS - Teilchen eingesetzt und ein Überschuss an Kobalt, jedoch lässt sich nicht erkennen, ob die Partikel nebeneinander oder Core-Shell - artig vorliegen. Deshalb wurden TEM - Aufnahmen vollzogen, die in *Abb. 49* e) bis j) dargestellt sind. Daraus lässt sich erschließen, dass die Partikel nebeneinander und gleichverteilt angeordnet sind. Bestätigt wird dies noch durch das Mapping der Elemente durch das EDX, wobei der Sauerstoff durch oberflächliche Oxidationen entstanden ist. Schaut man noch genauer auf die TEM - Bilder, so fällt besonders an den Rändern des Materials auf, dass dort keine klaren Strukturen mehr zu erkennen sind. Dies deutet auf

Kapitel III

amorphe Stoffe hin, wie zum Beispiel Oxide oder vielleicht sogar einen amorphen Co - *Shandit*, der sich bereits gebildet haben könnte.



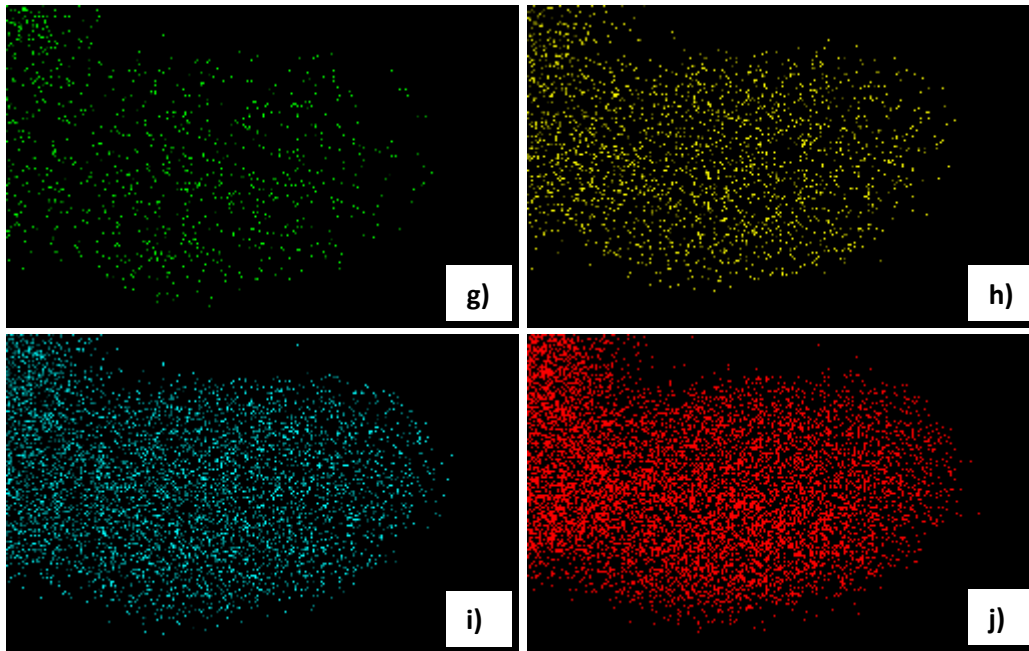


Abbildung 49: a), b) REM - Aufnahmen der Core@Shell - Partikel aus $\text{SnS}_{\text{Stäbe}}$ + Co (Überschuss), c) – f) REM - und TEM - Aufnahmen der gleichverteilten Anordnung von $\text{SnS}_{\text{sphärisch}}$ – und Co (Überschuss) – Teilchen, g) – j) Mapping der Elementverteilung der gleichverteilten Anordnung (grün: Sn; gelb: S; Cyan: O_2 ; rot: Co).

Neben den Beweisen der Elektronenmikroskopie für eine Core-Shell - /oder gleichverteilte Anordnung der SnS – und Kobalt - Partikel gibt es noch einen anderen Anhaltspunkt für eine solche Anordnung. Dadurch, dass nach den 20 h bei 175 °C sich SnS noch nicht zersetzt hat, wie man an dem Pulverdiffraktogramm in *Abb. 50* sehen kann, muss Kobalt das Zinn(II)sulfid vor thermischer Einwirkung schützen und es teilweise umschließen. Ohne das Kobalt zersetzt sich nämlich SnS bei diesen Temperaturen, was auch eigene Versuche bestätigen. Jedoch legt die Bildung der Nebenphase Co_9S_8 auch dar, dass Kobalt nicht die ganze Oberfläche von SnS benetzt und sich durch die direkte Einwirkung der Energie Zersetzungsprodukte wie H_2S und Sn aus SnS bilden. Das reaktive Kobalt, das nicht in der Konversionsreaktion beteiligt ist, reagiert somit mit dem H_2S – Gas in einer Fällungsreaktion zum Sulfid und das restliche Sn geht bei dem Waschprozess des Produkts verloren. Diese Lücken, in dem Kobalt nicht das ganze SnS umgibt, können auch in den REM - und TEM – Aufnahmen beobachtet werden.

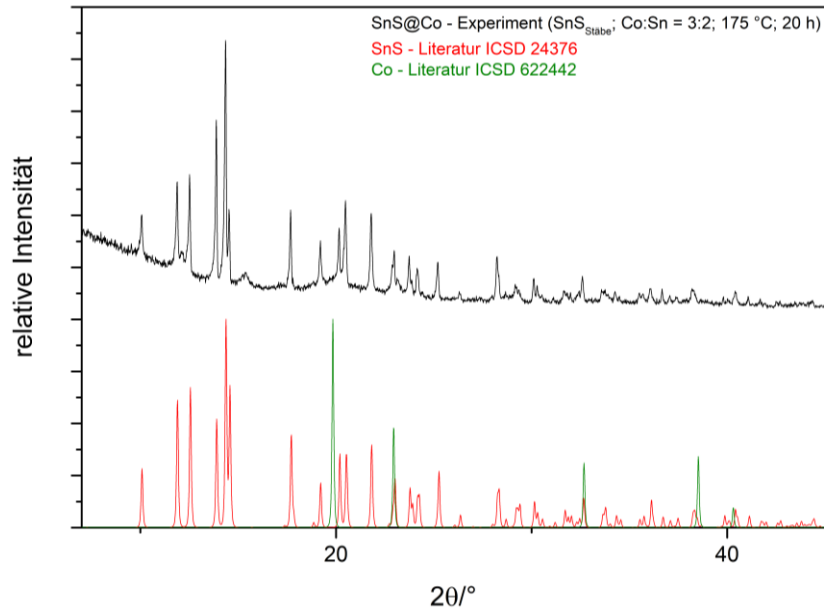


Abbildung 50: Vergleich der Pulverdiffraktogramme der synthetisierten SnS@Co – Core@Shell-Partikel mit der Literatur.

Einfluss verschiedener Parameter auf die Bildung des Sn₂Co₃S₂ - Produkts

Für die Bildung von Sn₂Co₃S₂ in Flüssigphasensystemen sind verschiedene Parameter, wie das Lösungsmittel, die verwendeten Edukte, die Reaktionstemperatur und die Zeit von entscheidender Wichtigkeit. Dabei gibt es einige Beobachtungen, welche im Folgenden erklärt werden. Beginnt man bei dem eingesetzten Lösungsmittel, müssen einige Dinge berücksichtigt werden. Zunächst sollte es für diese Synthese basisch sein, da sich herausgestellt hat, dass ein pH – Wert > 7 die Bildung des gewünschten Produkts begünstigt. Bei sauren Bedingungen dagegen zersetzt sich das Templat SnS bzw. das Co²⁺ - Salz kann nicht reduziert werden, was zu Kobaltsulfiden führt. Weiterhin muss das Lösungsmittel aufgrund der hohen Temperaturen thermisch stabil bleiben und eine gute Löslichkeit für die Edukte besitzen. Diese Eigenschaften vereint Tetraethylenglykol in sich und ist zudem billig und ressourcenschonend. Als weiterer wichtiger Parameter dienen die benutzten Chemikalien. Ein Beispiel dafür ist NaOH, da es durch Erhöhung des pH – Werts die Zersetzung von SnS fördert und somit die Bildung von Co₉S₈. Auch das Templat SnS und dessen Beschaffenheit ist für die Synthese von Sn₂Co₃S₂ in Lösung von enormer Wichtigkeit. Es zeigte sich, wie man auch in den Pulverdiffraktogrammen der vorher gezeigten Ergebnisse erkennen kann, dass mit dem Einsatz von sphärischen SnS – Nanopartikel mit einem Durchmesser von 20 nm bis 50 nm die Nebenphase Co₉S₈ am kleinsten ausfällt. Der Grund dafür liegt in der Kombination von Reaktivität und thermischer Stabilität. Je kleiner ein Partikel wird, umso reaktiver wird er, allerdings sinkt auch seine Stabilität gegen thermische Zersetzung. Folglich wurde in vielen Versuchen mit Bulk – SnS, großen SnS – Teilchen (ähnlich

den SnS – Stäben) und SnS – Nanopartikeln mit einem Durchmesser im einstelligen Nanometerbereich getestet, wo sich am meisten Co - *Shandit* und am wenigsten Nebenphase ausbildet. Das Ergebnis war, dass sich die großen Materialien wenig oder kaum zersetzen, jedoch auch nicht oder kaum reagieren, wodurch nach der Synthese die Edukte teilweise wieder vorlagen. Bei den sehr kleinen SnS – Partikeln fand man heraus, dass die thermische Stabilität zu gering war und sich ausschließlich Kobaltsulfid gebildet hat. Daraus schloss man schließlich, dass die Kombination am besten in runden Partikeln mit zweistelligen Nanometergrößen vorliegt. Als weitere wichtige Chemikalie erwies sich NaBH₄. Das starke Reduktionsmittel reduziert sehr schnell das vorhandene Co²⁺ - Salz zu elementarem Kobalt und beschleunigt somit die Reaktion. Dies ist deshalb so wichtig, da Kobalt das SnS vor thermischer Energie und der damit einhergehenden Zersetzung schützt. Reduzierte man das Kobaltsalz langsamer, indem man zum Beispiel die schwache Reduktionsfähigkeit des Lösungsmittel ausnutzte, wurde der Zwischenschritt mit der Core – Shell – oder gleichverteilten Anordnung zu langsam aufgebaut und es bildete sich mehr oder nur Co₉S₈. Für die Synthese des Co - *Shandits* sind weiterhin die Reaktionstemperaturen – und zeiten von Bedeutung. Wählte man für den Zwischenschritt eine zu geringe oder zu hohe Temperatur, bekam man oft nur noch Kobaltsulfid. Auch die eigentliche Reaktionstemperatur 300 °C mit einer 48 stündigen Verweildauer wurde so gewählt, dass sich das gewünschte Produkt überhaupt bilden und auskristallisieren konnte, da sich sonst nur amorphe Strukturen bildeten. Letztendlich wurde getestet, ob die Versuche unter Druck im Autoklaven funktionieren. Es konnte dadurch auch ein Co - *Shandit* hergestellt werden, allerdings mit viel größeren Co₉S₈ – Nebenphasen.

2.5 Ergebnisse zur Synthese von In₂Co₃S₂ und Sn₂Co₃SSe

Im Zuge der Synthesen von Sn₂Co₃S₂ wurde auch versucht andere kobalthaltige *Shandite* in Flüssigphasenreaktionen herzustellen. Dazu zählen In₂Co₃S₂ und Sn₂Co₃SSe für die die Template In₂S_{3,nano}, InS_{Bulk} und SnSe_{nano} (siehe Ergebnisse binäre Vorstufen) als Edukte im Vorhinein produziert wurden. Entsprechend der gerade vorgestellten Ergebnisse von Sn₂Co₃S₂ wurde versucht mit kleinen runden Templaten und einem Überschuss an Kobalt zu arbeiten und den Reaktionsablauf wenig zu verändern.

In dem Fall von In₂Co₃S₂ wurde zunächst mit nanopartikulärem In₂S₃ gearbeitet. Dabei stellte sich heraus, dass die Temperatur des Zwischenschritts auf 160 °C gesenkt werden musste, da sich sonst In₂S₃ zersetzt. Dies konnte auch kein erhöhter Kobaltüberschuss verhindern. Nach der Reaktion bei 300 °C erkannte man jedoch, dass sich In₂S₃ immer zersetzt und sich Co₉S₈ bildet, wie man in *Abb. 51* links sehen kann. Indium, das auch noch entstanden sein muss, wurde wahrscheinlich bei den Waschprozessen entfernt. Dieses Indium(III)sulfid stellte sich also als thermisch zu labil heraus, um eine Hochtemperatursynthese zur Synthese des *Shandits*

fahren zu können. Deshalb wurden im Folgenden Versuche mit dem Bulkmaterial InS, das thermisch stabiler ist, durchgearbeitet. Der Prozess entsprach genau dem von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ mit dessen Reaktionsbedingungen. Allerdings war schnell nach der Synthese klar, dass auch dies nicht zu dem gewünschten Produkt $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ führte, da InS zu unreaktiv war, um mit dem in situ produzierten Kobalt zu reagieren. Es konnte im Produkt nur InS und ansatzweise Co_9S_8 beobachtet werden, wie das Pulverdiffraktogramm in Abb. 51 rechts zeigt. Auch bei noch längerem Tempern (> 60 h) bei 300°C konnte keine Reaktion wahrgenommen werden, sondern nur eine stärkere Zersetzung von InS mit einer größeren Co_9S_8 – Phase. Damit ließ sich mit diesen Synthesen kein $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ – *Shandit* herstellen. Ähnliche Versuche mit einer Mikrowellensynthese ergaben auch nur Zersetzungsprodukte.

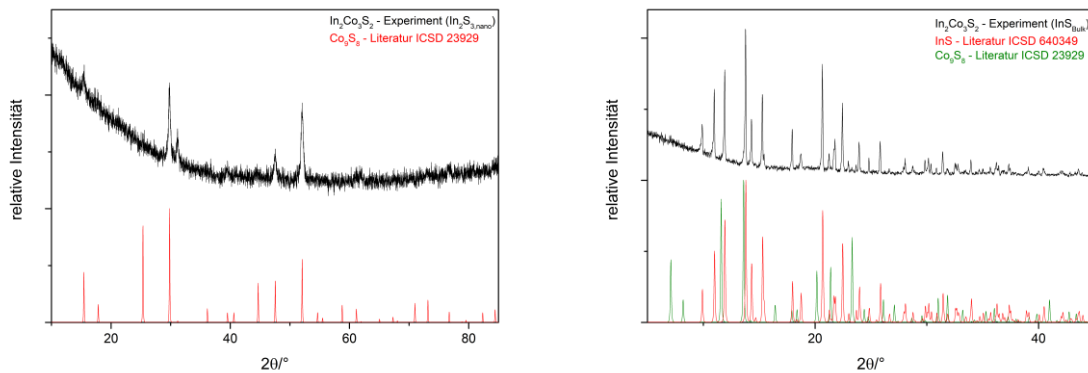


Abbildung 51: Pulverdiffraktogramme von $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ mit Vergleich zur Literatur aus der Synthese mit nanopartikulärem In_2S_3 (links) und der Synthese mit Bulk – InS (rechts).

Ein ähnliches Bild stellte sich bei den Synthesen von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ heraus. Aus Festkörpersynthesen ist bekannt, dass sich Schwefel durch Selen bis einem Gehalt von $x = 1$ bei $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ersetzen lässt [275]. Deshalb wurde in der gleichen Nanosynthese wie bei $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ die Hälfte der Nanopartikel von SnS durch SnSe ersetzt. Nach dem Erhalt des schwarzen Produktes erkannte man jedoch, dass sich auch hier nicht das gewünschte Produkte synthetisieren ließ. Es waren nur Zersetzungsprodukte wie Co_4S_3 , Se oder Edukte wie Co, SnS oder SnSe erkennbar, was bedeutet, dass SnSe anders reagiert als SnS und eine Bildung des *Shandits* erschwert.

2.6 Hochtemperaturmessungen zur Synthese von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

Aufbauend auf den gerade beschriebenen Flüssigphasensynthesen zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und dessen Reaktionsmechanismus wurden zwei verschiedene Mechanismen untersucht, um genauer zu verstehen, wie die Reaktion hin zum Co - *Shandit* im Festkörper verläuft und ob Vergleiche

gezogen werden können. Dazu wurde eine Kapillare mit einem stöchiometrischen Gemisch aus Kobalt und SnS, was die Nanosynthese nachahmen soll, und die andere mit einem stöchiometrischen Gemisch aus den Elementen (Co, Sn und S) präpariert und bei steigenden Temperaturen vermessen.

Bei den Hochtemperaturmessungen aus den Edukten Kobalt und SnS, deren Pulverdiffraktogramme mit den jeweiligen Temperaturen in *Abb. 52* gezeigt sind, ließen sich einige Veränderungen in dem Mechanismus hin zum Co - *Shandit* herausstellen. Zu Beginn bei Raumtemperatur zeigt das Pulverdiffraktogramm erwartungsgemäß eine Mischung aus α -SnS und hexagonalem Kobalt. Dies führt sich bis 723 K fort und es ist keine Veränderung ersichtlich. Ab 773 K beginnt $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ zu kristallisieren und es treten erste Reflexe auf, wobei die anderen beiden Phasen mit SnS und Co gleich bleiben. In den darauffolgenden Messungen bis 873 K wächst die *Shandit* - Phase stetig und die Reflexe werden immer größer. Die Reflexe der Nebenphasen SnS und Co werden dagegen immer kleiner, was auf eine Reaktion und den Verbrauch der Materialien hindeutet. Bei 823 K ist noch zu erwähnen, dass eine Phasenumwandlung von hexagonalem α -Co zum kubisch-flächenzentrierten β -Co stattfindet, was laut Literatur [276] normalerweise bei 723 K passiert. Bei der letzten Messung bei einer Temperatur von 923 K stellte sich heraus, dass kein SnS mehr zu sehen war und nur noch die $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ – und Kobalt – Phase vorhanden waren. Dies deutet darauf hin, dass sich ab dieser Temperatur SnS zersetzt hat und nun wahrscheinlich gasförmiger Schwefel und verflüssigtes Zinn vorliegen. Ab dieser Temperatur konnte leider nicht mehr weiter gemessen werden, da die Kapillare bei der vorhandenen Anordnung dem Schwefeldruck nicht mehr Stand gehalten hat und geplatzt ist. Denkt man theoretisch die Reaktion weiter, so würde das restliche Kobalt mit dem Schwefel und Zinn reagieren und nach einer gewissen Zeit phasenreines $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bilden, wie man es aus den normalen Festkörpersynthesen [28] kennt. Ein weiterer interessanter Punkt an diesen Messungen ist die Bildung der Co – *Shandit* – Phase an sich. Betrachtet man genauer das Pulverdiffraktogramm, so erkennt man, dass einige Reflexe im Gegensatz zu den Reflexen des bekannten Co - *Shandit* mit der Raumgruppe 166 aufspalten. Diese Reflexe konnten auch keiner Nebenphase zugeordnet werden und müssen daher von der *Shandit* - Phase stammen. Indiziert und verfeinert man diese Reflexe bei der 923 K - Probe, so ergibt sich eine trigonale Struktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) und den Gitterkonstanten $a = 5.416$ (1) Å und $c = 13.399$ (2) Å. Bezieht man diese Gitterparameter auf die bekannte Literatur bei 298 K ($a = 5.3679$ (3) Å und $c = 13.1765$ (6) Å [26]), ergeben sich für die Ausdehnungskoeffizienten die Werte $\Delta a = 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Å}}{\text{K}}$ und $\Delta c = 4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Å}}{\text{K}}$. Im Vergleich dazu hat kubisches Kobalt einen Ausdehnungskoeffizient von $\Delta a = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Å}}{\text{K}}$ mit den Achsenlängen 3.544 Å bei 293 K und 3.5784 Å bei 992 K [277]. Kombiniert man diese Erkenntnisse mit dem anisotropen Ausdehnungsverhältnis von $\frac{\Delta c}{\Delta a} = 5$ und einem steigenden $\frac{c}{a}$ - Verhältnis von 2.45 auf 2.47, so wird deutlich, dass sich der Co – *Shandit* besonders stark in Richtung der c – Achse ausdehnt.

Damit erhalten wir in $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bei höheren Temperaturen eine hohe, thermische Ausdehnung mit starker Anisotropie in c - Richtung und eine anisotrope Verzerrung, die sich in der Aufspaltung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm widerspiegelt. Erweitert man diese Ergebnisse auf die bekannten Festkörpersynthesen, dann kann man davon ausgehen, dass bei hohen Temperaturen der *Co - Shandit* bereits in trigonaler Struktur gebildet wird und wohl sehr stabil ist. Dabei ist die Struktur gegenüber der Raumtemperaturstruktur weniger in kristallographischer a - Richtung, vor allem aber in c - Richtung expandiert. Dies geht einher mit den unterschiedlichen chemischen Bindungstypen in und zwischen den Co - Schichten und scheint auch die Bildung und Konversionsreaktion zu erleichtern. Deshalb kann man diese Messungen bei hohen Temperaturen gut mit den Nanosynthesen vergleichen. Auch hier diffundiert Kobalt in das vorhandene SnS und bildet daraus $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$. Bleibt noch Kobalt übrig und SnS zersetzt sich, so kann Co_9S_8 entstehen, wie man bei den folgenden zweiten Hochtemperaturmessungen aus den Elementen sieht. Es tritt bei den hier vorgestellten Ergebnissen nicht auf, da sich ab 923 K Co_9S_8 zersetzt und nicht stabil ist, was man auch aus den Messungen mit den Elementen sehen kann.

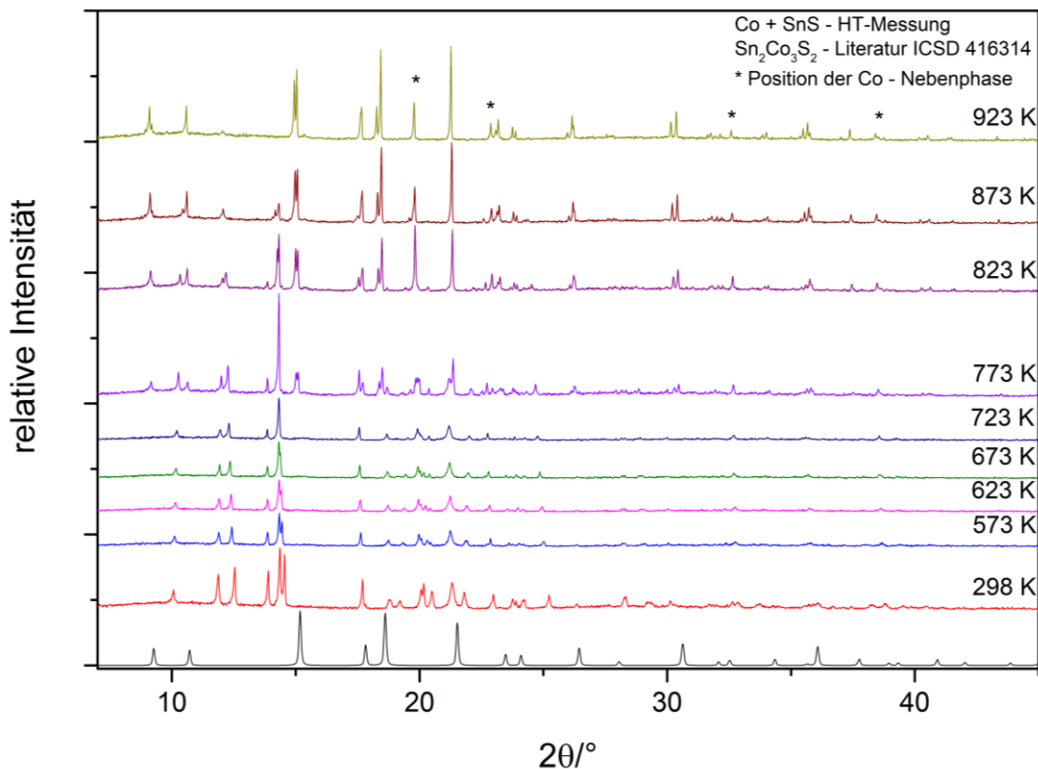


Abbildung 52: Pulverdiffraktogramme der Hochtemperaturmessung $\text{Co}+\text{SnS}$.

Bei den Hochtemperaturmessungen aus den Edukten Kobalt, Zinn und Schwefel, deren Pulverdiffraktogramme mit den jeweiligen Temperaturen in *Abb. 53* gezeigt sind, ließen sich

ebenfalls einige Veränderungen in dem Mechanismus hin zum Co - *Shandit* herausstellen. Zu Beginn bei Raumtemperatur zeigt das Pulverdiffraktogramm erwartungsgemäß eine Mischung aus hexagonalem Kobalt, Zinn und Schwefel. Ab 673 K finden die ersten Reaktion statt, da sich SnS, Co₉S₈, Co₄S₃ und CoSn gebildet haben. Ab 723 K beginnt Sn₂Co₃S₂ zu kristallisieren und es treten erste Reflexe auf. In den folgenden Messungen wächst die *Shandit* - Phase immer mehr und die Co-S - und Co-Sn - Nebenphasen zersetzen sich bei 923 K und treten nicht mehr auf. Ab diesem Punkt bis hin zu 1073 K werden die Reflexe des *Shandits* immer größer und die SnS - Phase bleibt erhalten. Kobalt oder Verbindungen mit diesem Element sind dabei nicht zu finden, müssen jedoch noch vorhanden sein, weshalb man davon ausgehen muss, dass Kobalt auf den Boden der Kapillare gesunken sein muss. Ab dieser Temperatur konnte leider nicht mehr weiter gemessen werden, da die Kapillare bei der vorhandenen Anordnung dem Schwefeldruck nicht mehr standgehalten hat und geplatzt ist. Denkt man theoretisch die Reaktion weiter, so würde das restliche Kobalt mit dem Schwefel und Zinn reagieren und nach einer gewissen Zeit phasenreines Sn₂Co₃S₂ bilden. Genau wie bei den vorherigen Hochtemperaturmessungen bildet sich ein trigonaler Co - *Shandit* mit denselben Gitterparametern und der gleichen hohen, thermischen Ausdehnung mit anisotroper Verzerrung. Dies untermauert die Vermutung, dass sich in den Synthesen erst eine ausgedehnte Sn₂Co₃S₂ - Verbindung bildet.

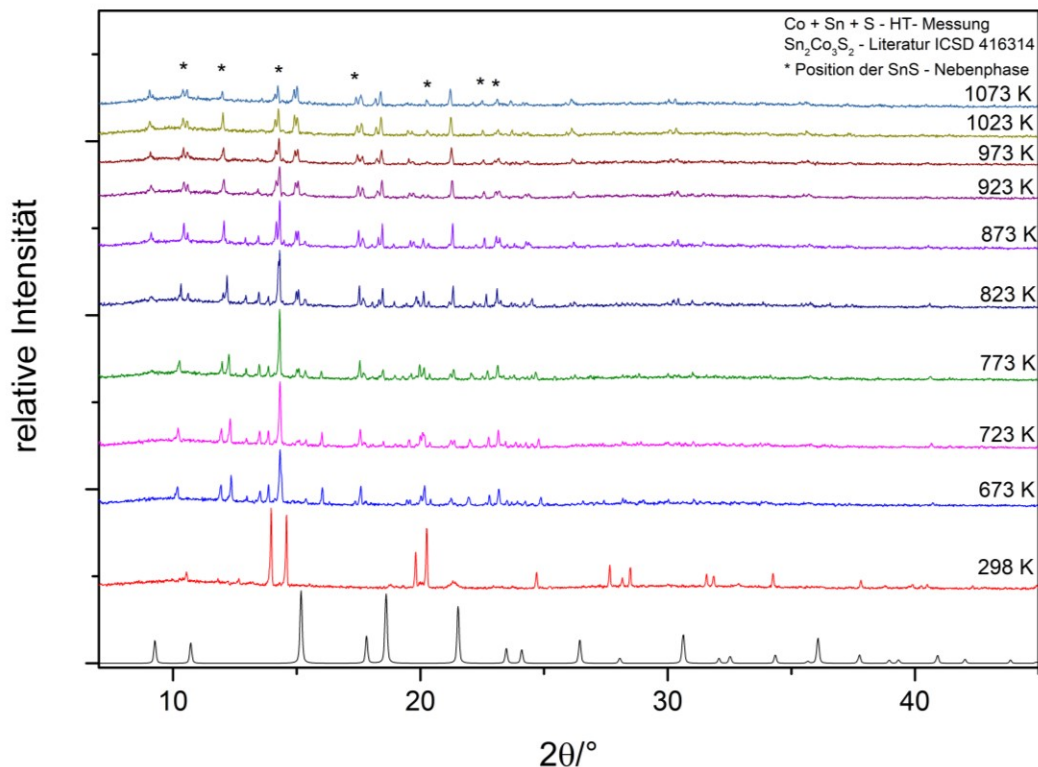


Abbildung 53: Pulverdiffraktogramme der Hochtemperaturmessung Co+Sn+S.

2.7 Synchrotronmessungen am DELTA

$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ ist als halbmetallischer Ferromagnet mit einer Sprungtemperatur von $T_c = 177$ K bekannt. Außerdem ist eine interessante Eigenschaft des Materials, dass es eine magnetische Anisotropie entlang der c -Achse besitzt und nur senkrecht zu den Co-Schichten in der Struktur magnetisiert werden kann. Diese magnetische Anisotropie lässt sich durch die Kombination aus einem $S = \frac{1}{2}$ halbmetallischen Grundzustand und der schichtartigen Struktur erklären [200, 275, 278–281]. In dieser Struktur wurde zudem bereits versucht, Schwefel durch Selen zu substituieren, was bis zu einem Wert von x (Se) = 1 bei $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ gelang. Magnetische Untersuchungen an den Proben ergaben anschließend, dass sich bei steigendem Se-Gehalt die Curie-Temperatur und magnetische Hysterese verkleinern. Das bedeutet, dass durch die S/Se-Substitution die Wechselwirkungen zwischen den Schichten geringer werden. Dies bestätigten DFT-Rechnungen, indem schwächere Ionizität und Magnetisierung für die 4p-Orbitale in den Selen-Verbindungen berechnet wurden.

In diesem Zusammenhang wurden nun an den Proben $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.0}\text{Se}_{1.0}$ Pulver-Messungen am DELTA Synchrotron in Dortmund bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, um Strukturänderungen um den Curiepunkt und potentielle Magnetostriktionseffekte zu untersuchen. Die Proben wurden wie in der Literatur [275] beschrieben synthetisiert.

Die Ergebnisse der Gitterkonstanten bei den jeweiligen Temperaturen aus den Messungen der $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ -Probe, die bei 20 keV = $\lambda = 0.6199$ Å gemessen wurde und eine Sprungtemperatur von $T_c = 177$ K besitzt, sind in *Abb. 55* graphisch und in *Tab. 14* (siehe Anhang) tabelliert dargestellt. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme werden in *Abb. 54* gezeigt und die Verbindung konnte für den gesamten Temperaturbereich in der Raumgruppe 166 verfeinert werden. Wie erwartet sieht man zunächst, dass die Gitterkonstanten a , c und V stetig mit sinkenden Temperaturen abnehmen. Um den Curie-Punkt fällt auf, dass sich weder die a -Achse noch die c -Achse großartig ändern bzw. die Parameter einen konstanten Wert beibehalten bevor eine Relaxation zum linearen Verhalten eintritt. Dies wurde auch schon in einer anderen Arbeit beobachtet [282]. Zusammenfassend kann man also für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ sagen, dass bei dem Übergang von Para- zu Ferromagnetismus keine starken Strukturverzerrungen stattfinden und eher ein weicher Übergang zu erwarten ist. Dies könnte auch damit zusammenhängen, dass die Spins in der Struktur in und zwischen den Co-Kagomé-Schichten einen großen Platz von $c/3 > 4$ Å zum Koppeln besitzen und sich deshalb wenig auf die gesamte Struktur auswirkt.

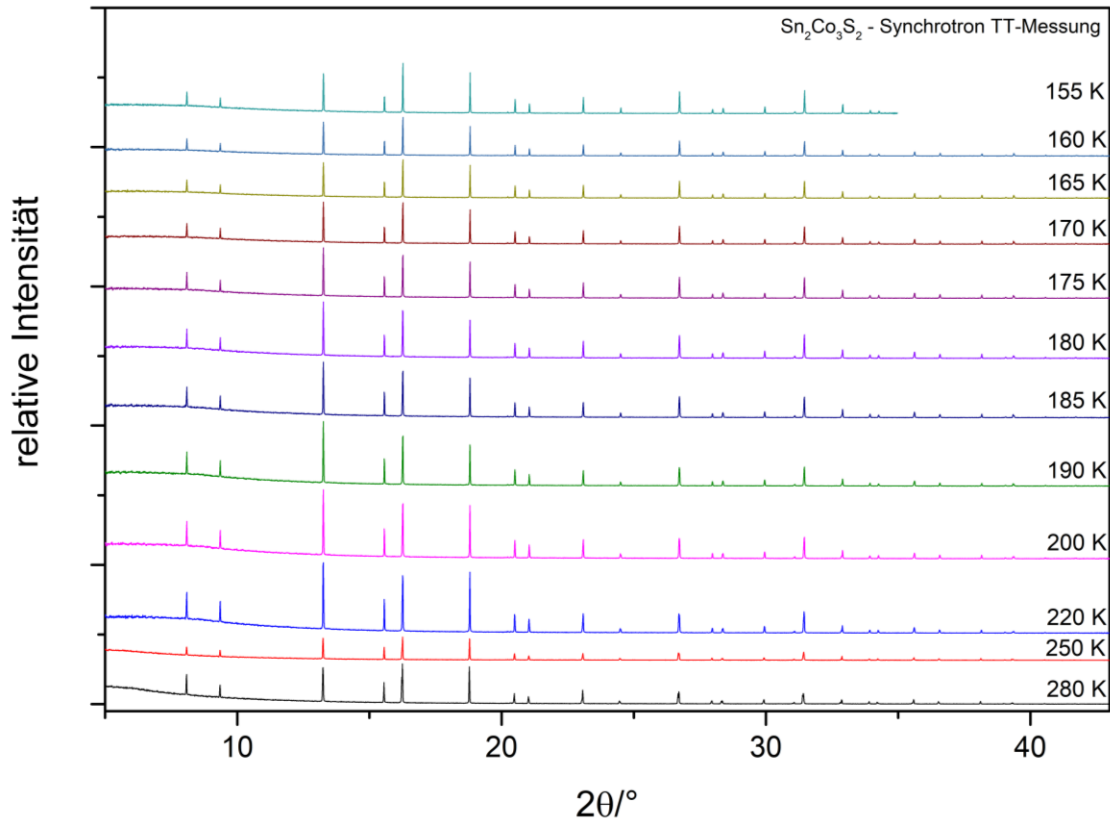


Abbildung 54: Synchrotron Tieftemperaturmessungen der $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ - Probe mit Angabe der Messtemperaturen.

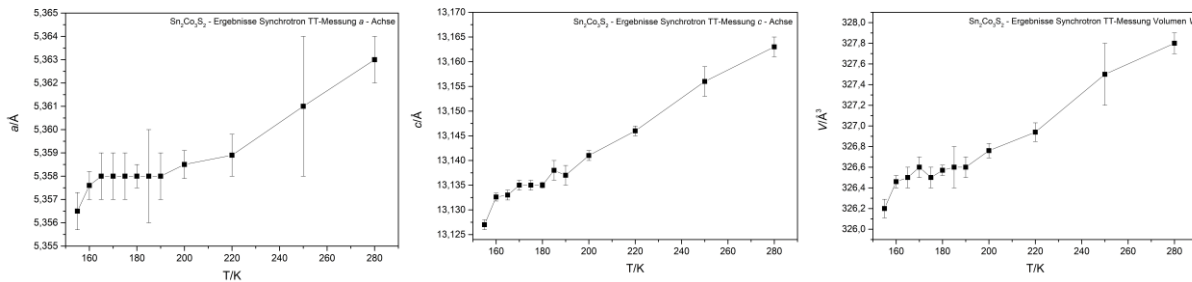


Abbildung 55: Darstellung der Gitterkonstanten von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ aus den Synchrotron - Messungen.

Die Ergebnisse der Gitterkonstanten bei den jeweiligen Temperaturen aus den Messungen der $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ – Probe, die bei $20 \text{ keV} = \lambda = 0.6199 \text{ \AA}$ gemessen wurde und eine Sprungtemperatur von $T_c = 145 \text{ K}$ besitzt, sind in *Abb. 57* graphisch und in *Tab. 15* (siehe Anhang) tabelliert dargestellt. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme werden in *Abb. 56* gezeigt und die Verbindung konnte für den gesamten Temperaturbereich in der Raumgruppe 160 verfeinert werden. Auch wenn diese Verbindung in allen trigonalen Raumgruppen beschrieben werden kann, ermöglicht die Raumgruppe $R3m$ gegenüber $R\bar{3}m$ die Beschreibung

einer Vorzugsbesetzung von Se und damit die verbundene Verzerrung in Form von Abweichungen eines Winkel von 60° und dem idealen $\frac{c}{a}$ - Verhältnis. Wie erwartet sieht man zunächst, dass die Gitterkonstanten a , c und V stetig mit sinkenden Temperaturen abnehmen. Um den Curie - Punkt fällt auf, dass sich weder die a - Achse noch die c - Achse großartig ändern bzw. die Parameter leicht ansteigen bevor eine Relaxation zum linearen Verhalten eintritt. Zusammenfassend kann man also für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ sagen, dass bei dem Übergang von Para – zu Ferromagnetismus keine starken Strukturverzerrungen stattfinden und eher ein weicher Übergang wie bei $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ zu erwarten ist.

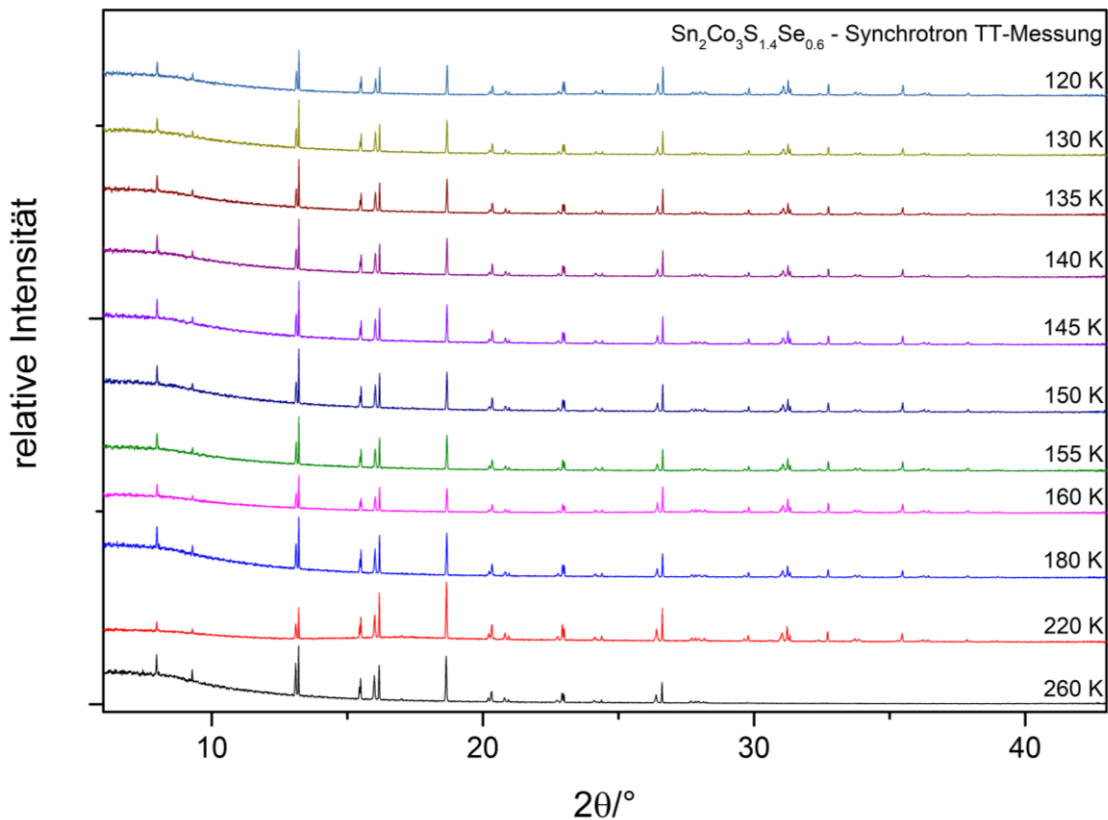


Abbildung 56: Synchrotron Tieftemperaturmessungen der $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ - Probe mit Angabe der Messtemperaturen.

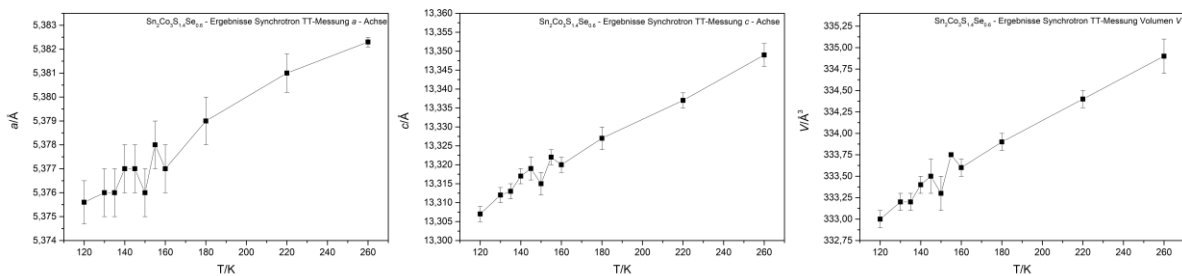


Abbildung 57: Darstellung der Gitterkonstanten von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ aus den Synchrotron - Messungen.

Die Ergebnisse der Gitterkonstanten bei den jeweiligen Temperaturen aus den Messungen der $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ – Probe, die bei $25 \text{ keV} = \lambda = 0.4959 \text{ \AA}$ gemessen wurde und eine Sprungtemperatur von $T_c = 130 \text{ K}$ besitzt, sind in *Abb. 59* graphisch und in *Tab. 16* (siehe Anhang) tabelliert dargestellt. Die entsprechenden Pulverdiffraktogramme werden in *Abb. 58* gezeigt und die Verbindung konnte für den gesamten Temperaturbereich in der Raumgruppe 160 mit einer geordneten S/Se - Besetzung verfeinert werden. Außerdem findet man in den Pulverdiffraktogrammen eine Nebenphase in Form von Co_3Sn_2 wieder, die jedoch nicht mit den Reflexen des *Shandits* überlappt, weshalb eine eindeutige Auswertung der $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ – Phase möglich war. Wie erwartet sieht man zunächst, dass die Gitterkonstanten a , c und V stetig mit sinkenden Temperaturen abnehmen. Um den Curie - Punkt fällt auf, dass sich weder die a - Achse noch die c - Achse großartig ändern bzw. die Parameter dem linearen Verhalten entsprechen. Zusammenfassend kann man also für $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ sagen, dass bei dem Übergang von Para – zu Ferromagnetismus keine starken Strukturverzerrungen stattfinden und eher ein weicher Übergang wie bei $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ zu erwarten ist. Noch zu erwähnen sind ab 145 K plötzlich auftretende zusätzliche Reflexe (siehe vergrößerter Ausschnitt in *Abb. 58*), die nicht aus den Strukturen erklärt werden können. Sie können weder zu einer Strukturumwandlung von Co_3Sn_2 noch zu einer Verzerrung der Struktur von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ zugeordnet werden. Somit konnte der Ursprung dieser Reflexe nicht geklärt werden. Ob ein Zusammenhang mit Verzerrungen im Rahmen der von Kassem vermuteten A – Phase des $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ besteht, wird in Folgearbeiten untersucht.

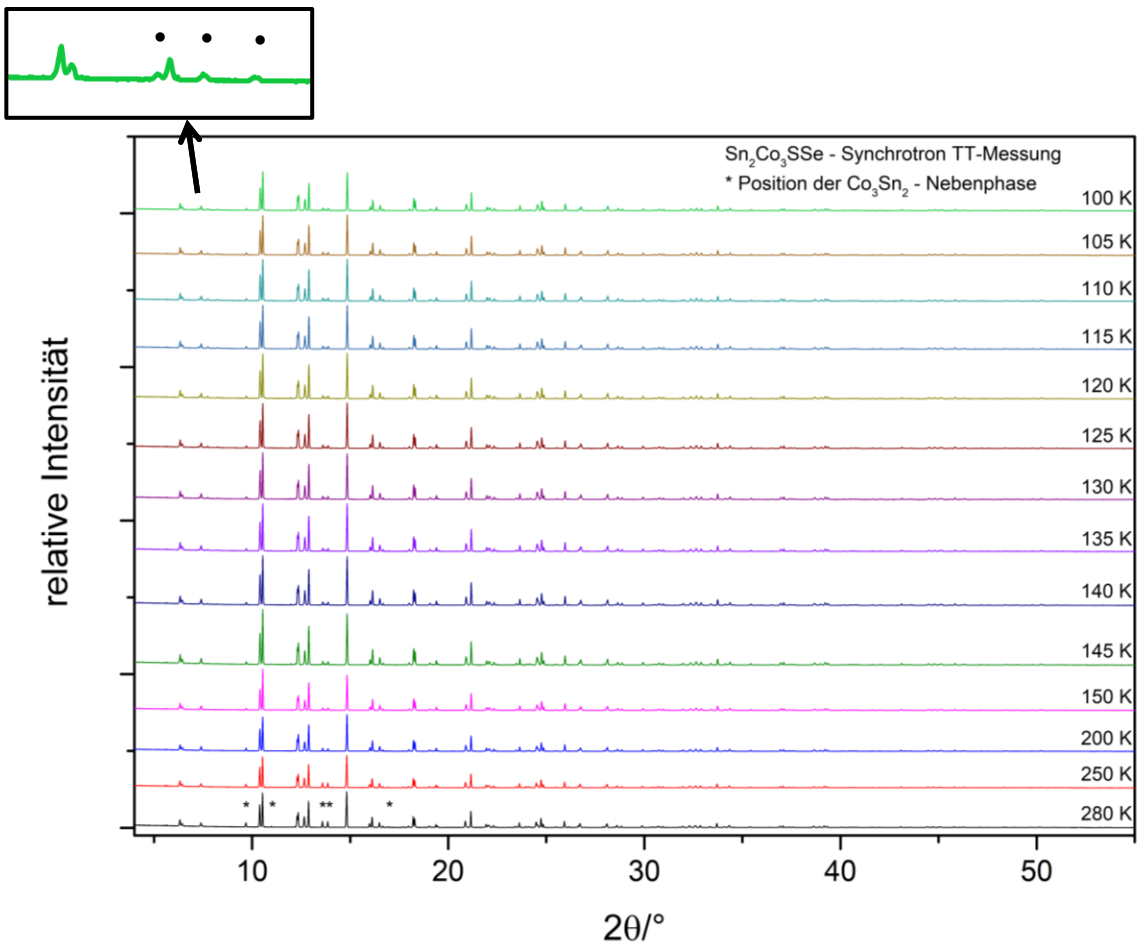


Abbildung 58: Synchrotron Tieftemperaturmessungen der Sn₂Co₃SSe - Probe mit Angabe der Messtemperaturen. Links oben: Vergrößerter Ausschnitt der Messung von 100 K mit Angabe der Position (●) der zusätzlich auftretenden Reflexe ab 145 K.

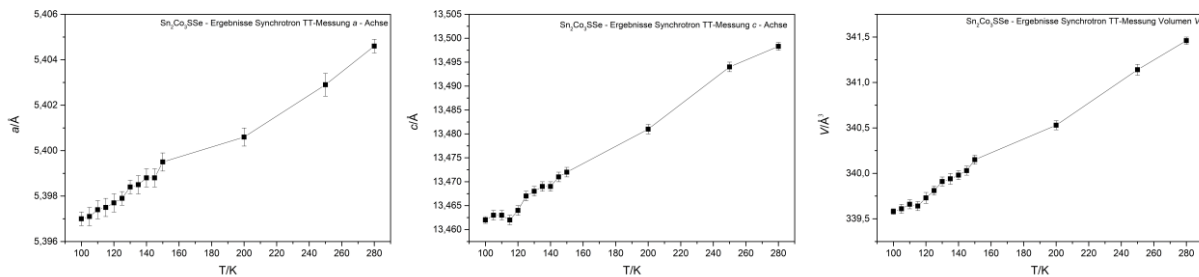


Abbildung 59: Darstellung der Gitterkonstanten von Sn₂Co₃SSe aus den Synchrotron - Messungen.

IV. Synthese binärer intermetallischer Phasen der Systeme Co-Sn, Ni-Sn, Co-In und Ni-In mittels Polyolprozess – Mechanistische, morphologische und strukturelle Beschreibungen

1. Co-Sn - System

In dem binären System, das aus Kobalt und Zinn besteht, findet man neben α -Co und ϵ -Co auf der kobaltreichen Seite bzw. α -Sn und β -Sn auf der zinnreichen Seite intermetallische, binäre Phasen (siehe Abb. 60). Diese thermodynamisch stabilen Verbindungen setzen sich aus α - Co_3Sn_2 , β - Co_3Sn_2 , CoSn, α - CoSn_3 , β - CoSn_3 und CoSn_2 zusammen [283]. All diese Verbindungen sind bereits kristallographisch untersucht (siehe Tabelle 5) und besitzen magnetische Eigenschaften, welche in Tabelle 6 aufgeführt sind. Neben diesen Zusammensetzungen gibt es zudem metastabile Phasen, welche nicht in dem Phasendiagramm aufgeführt sind und zu denen Co_2Sn und Co_3Sn zählen.

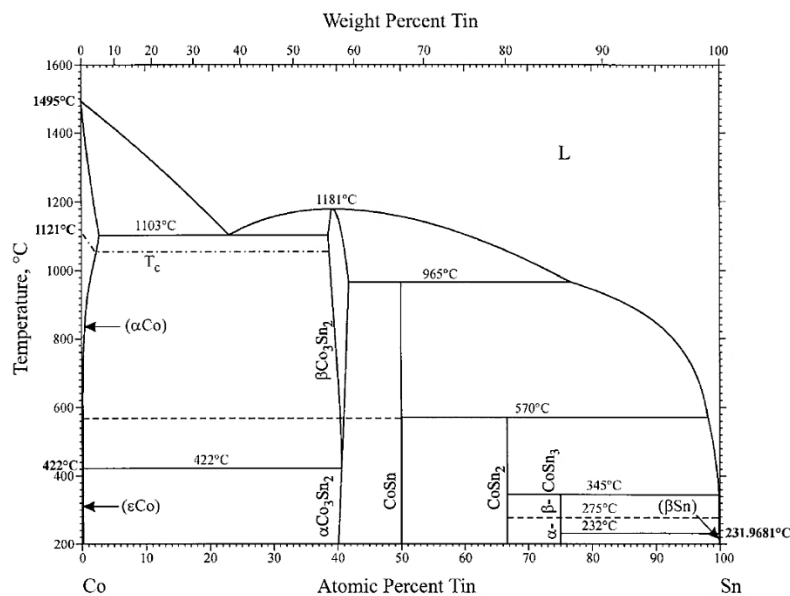


Abbildung 60: Darstellung des Co-Sn – Phasendiagramms [284]. [Wiederverwendet mit Genehmigung von Springer Nature Switzerland AG © 2018]

Tabelle 5: Auflistung der verschiedenen Phasen des Co-Sn - Phasendiagramms mit Zusammensetzungen und Kristallstrukturen [283, 285, 286].

| Phase | Zusammensetzung at.% Sn | Pearson - Symbol | Raumgruppe | Typ | Gitterparameter [nm] | | |
|-------------------------------------------|-------------------------|------------------|--------------|---------------------------------|----------------------|--------|---------|
| | | | | | a | b | c |
| α -Co | 0 bis ~ 0.2 | cF4 | $Fm\bar{3}m$ | Cu | 0.35446 | | |
| ϵ -Co | 0 bis ~ 0.2 | hP2 | $P6_3/mmc$ | Mg | 0.25071 | | 0.40695 |
| α -Co ₃ Sn ₂ | ~ 41 bis ~ 42 | oP20 | $Pnma$ | Ni ₃ Sn ₂ | 0.8198 | 0.7089 | 0.5221 |
| β -Co ₃ Sn ₂ | ~ 35 bis ~ 42 | hP4 | $P6_3/mmc$ | NiAs | 0.4101 | | 0.5173 |
| CoSn | 50 | hP6 | $P6/mmm$ | CoSn | 0.5279 | | 0.4258 |
| CoSn ₂ | 66.7 | tI12 | $I4/mcm$ | Al ₂ Cu | 0.6363 | | 0.5456 |
| α -CoSn ₃ | 75 | oC32 | $Cmca$ | PdSn ₃ | 1.6864 | 0.6268 | 0.627 |
| β -CoSn ₃ | 75 | tI16 | $I4_1/acd$ | | 0.6275 | | 3.374 |
| α -Sn | ~ 100 | cF8 | $Fd\bar{3}m$ | C | 0.64892 | | |
| β -Sn | ~ 100 | tI4 | $I4_1/acd$ | β -Sn | 0.58316 | | 0.31815 |

Tabelle 6: Magnetische Eigenschaften von ausgewählten Phasen aus dem Co-Sn - Phasendiagramm [283, 287].

| Phase | Zusammensetzung at.% Sn | Curie Temperatur [°C] | Kommentar |
|-------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------|
| α -Co | 0 | 1121 | |
| Co ₃ Sn | 25 | ~ 500 | Metastabile Phase |
| α -Co ₃ Sn ₂ | 41.2 41.7 | | paramagnetisch antiferromagnetisch ($T_N = 407$ °C) |
| β -Co ₃ Sn ₂ | 41.7 | | paramagnetisch |
| CoSn ₂ | 66.7 | | schwach paramagnetisch |

Für die Synthese dieser Co-Sn - Verbindungen gibt es verschiedene Techniken [288–291], wobei hauptsächlich Festkörpersynthesen mit höheren Temperaturen und langen Reaktionszeiten zum Einsatz kommen. Jedoch gibt es auch Möglichkeiten, mit denen die Temperatur und die Zeit deutlich erniedrigt und die erhaltenen Partikel verkleinert und morphologisch gesteuert werden können. Bei diesen Nanopartikelsynthesen verwendet man im Fall von Bottom-up - Methoden überwiegend Lösungsmittel wie Glykole, Ethanol und deionisiertes Wasser und zweiwertige Co – und Sn - Salze [292–295]. Für die Reduktion der Salze kommt meistens das starke

Reduktionsmittel NaBH_4 zum Einsatz und als chelatisierende und stabilisierende Agentien dienen Stoffe wie Polyvinylpyrrolidon und Poly-(2-ethyl-2-Oxazoline). Neben diesen eher einfachen Synthesemethoden bei höheren Temperaturen und teilweise unter Druck, gibt es noch Versuche, bei denen Verbindungen elektrochemisch [296] oder mit Top-down -Methoden wie mit der Kugelmühle [297] oder Abscheidungs – und Sprühmethoden [298, 299] hergestellt wurden. Die am meisten benutzte Synthesemethode ist dabei der Polyolprozess. Damit wurde zum Beispiel Co_3Sn_2 , CoSn_3 und CoSn fabriziert, indem man bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ oder höheren Temperaturen stöchiometrische Mengen an Sn^{2+} – und Co^{2+} - Salzen in Tetraethylenglykol und Polyvinylpyrrolidon nach Reduktion miteinander reagieren ließ. Diese intermetallischen Co-Sn - Verbindungen (und CoSn_2) sind deshalb schon so oft hergestellt worden, da sie als Alternativen für kommerzielle Kohlenstoff- Anoden angesehen werden. Dabei sollen sie theoretische Kapazitäten von 994 mAh/g und ein wenig stabiles Plateau - Potential [300–302] liefern. Außerdem ist der Vorteil gegenüber reinem Sn, dass durch das inaktive Co - Material in der Verbindung die Zyklenstabilität steigt, da die Volumenausdehnung während des Lade – und Entladeprozesses nicht mehr so stark ist (bei Sn 300%) [303, 304]. Hierbei hilft auch die Nanostrukturierung des Materials. In diesem Zusammenhang konnten so Alcantara et al. [292, 293] für nano - CoSn , nano - Co_3Sn_2 und nano - CoSn_3 Kapazitäten von 413 mAh/g , 544 mAh/g und 690 mAh/g erreichen. He et al. [295] versuchten die Zyklenstabilität durch Einbringung von Kohlenstoff in CoSn_2 zu verbessern. Jedoch sank die Kapazität von 400 mAh/g bei CoSn_2 auf 300 mAh/g bei CoSn_2C_x . Neben dieser Eigenschaft als Anodenmaterial wurde bereits auch die magnetische Eigenschaft von Co_3Sn_2 untersucht [305]. So wurde nano - Co_3Sn_2 auf Kobalt aufgebracht und dessen Magnetismus vermessen. Es stellte sich heraus, dass diese Kombination eine doppelt so hohe Sättigungsmagnetisierung und eine vierfach größere Koerzitivfeldstärke hat wie pures Kobalt.

Das Ziel dieses Abschnittes in Kapitel IV ist es alle Co-Sn - Verbindungen des Phasendiagramms und metastabile Materialien durch Polyolprozesse herzustellen. Diese Synthesen sollen miteinander durch Pulverdiffraktometrie verglichen und ein Reaktionsmechanismus daraus erstellt werden. Anschließend wird die Morphologie und Größe der Produkte mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Diese ganzheitliche Untersuchung des Systems basierend auf Nanosynthesen ist so in der Literatur noch nicht bekannt und soll daher dabei helfen es besser zu verstehen und die Synthesen zu optimieren.

1.1 Synthesen der intermetallischen Co-Sn - Verbindungen

Flüssigphasensynthesen für die Herstellung der nanoskaligen Co-Sn - Materialien

In einer typischen Polyolsynthese basierend auf einer Niedrigtemperatursynthese in der Literatur [8] wurden zunächst die Ausgangsmaterialien $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in

bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen (siehe Tabelle 7) eingewogen und in einem 100 ml Rundkolben zu einer 20 ml Tetraethylglykol - Lösung gegeben. Die Lösung wurde anschließend 1 h bei 120 °C unter Vakuum magnetisch gerührt, damit Verunreinigungen (zum Beispiel Wasser) entfernt wurden und sich die Edukte besser lösen beziehungsweise verteilen konnten. Im folgenden Schritt wurde das Gemisch auf 200 °C unter N₂ erhitzt und ein fünffacher molarer Überschuss an NaBH₄ zugegeben. Die zuvor violette Lösung wurde sofort schwarz nach Zugabe des starken Reduktionsmittels. Die Synthese wurde noch 3 h bei 200 °C unter N₂ gehalten, damit sich ein Zwischenprodukt aus gleichverteilten Kobalt - und Zinn - Partikeln bilden konnte. Dies war nötig, da sich das Zinn sonst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen am Boden durch Flüssigwerdung (Schmelzpunkt 231.9 °C) abgesetzt hätte und nicht mit den Kobalt - Partikeln reagieren hätte können. Im nächsten Teil der Synthese wurde die Reaktionslösung je nach gewünschtem Produkt für eine definierte Zeit bei einer bestimmten Temperatur refluxiert (siehe Tabelle 7). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zentrifugation für 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol wurde das schwarze Produkt schließlich in einem Exsikkator für 24 h getrocknet.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen der Co-Sn - Nanopartikelsynthesen.

| Produkt | Stöchiometrisches Verhältnis Co:Sn | Synthesetemperatur | Synthesezeit | Zusätze |
|--------------------|------------------------------------|--------------------|--------------|---------------------------------|
| Co ₂ Sn | 2:1 | 300 °C | 2 h | ----- |
| CoSn ₃ | 1:4 | 265 °C | ½ h | teilweise mit PVP synthetisiert |
| CoSn ₂ | 1:4 | 265 °C | 2 h | teilweise mit PVP synthetisiert |
| CoSn | 1:4 | 300 °C | 5 h | teilweise mit PVP synthetisiert |

Flüssigphasensynthesen für die Herstellung von nanoskaligem Co₃Sn₂

Co₃Sn₂ musste aufgrund des Entstehens von Co₂Sn bei der gerade beschriebenen Polyolsynthese unter Normaldruck (stöchiometrisches Verhältnis Co:Sn = 3:2; 300 °C; 5 h) auf andere Weise dargestellt werden. Dazu liefert Zhu et al. [294] eine Solvothermalsynthese, welche leicht abgewandelt verwendet wurde. Zunächst wurden Co(CH₃COO)₂*4H₂O und SnCl₂*2H₂O in einem stöchiometrischen Verhältnis von Co:Sn = 3:2 eingewogen und in 10 ml Ethanol bei Raumtemperatur gelöst. Im anschließenden Schritt wurde ein fünffacher molarer Überschuss an NaBH₄ zugegeben und die schwarz gewordene Lösung 15 min gerührt. Nach Umfüllung der Mischung in eine geschlossene Glasampulle, welche in einen mit ebenfalls Ethanol gefüllten Stahlautoklaven platziert wurde, lies man die Lösung bei 200 °C für 48 h reagieren. Schließlich wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zentrifugation für 10 min

bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol das schwarze Produkt in einem Exsikkator für 24 h getrocknet.

1.2 Ergebnisse und Resultate der Co-Sn - Synthesen

CoSn

Nach der Synthese von CoSn wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 61* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines CoSn mit der hexagonalen Raumgruppe $P6/mmm$ (Nr. 191) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 5.2825(2)$ Å und $c = 4.2629(2)$ Å (siehe *Abb. 62*).

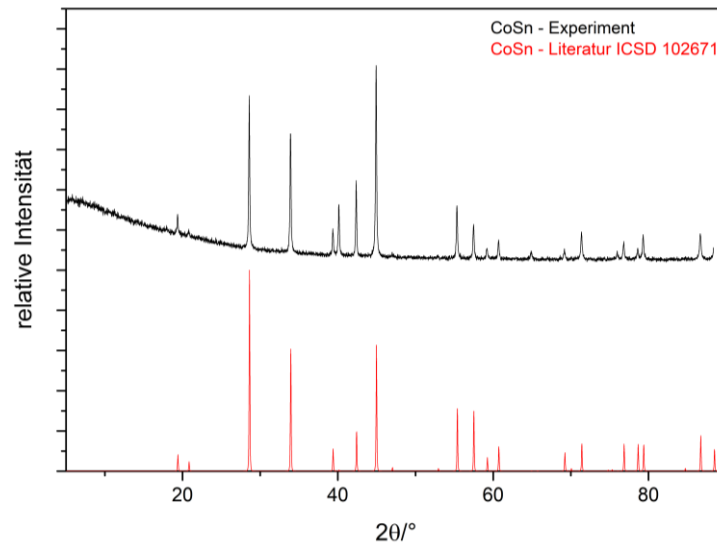
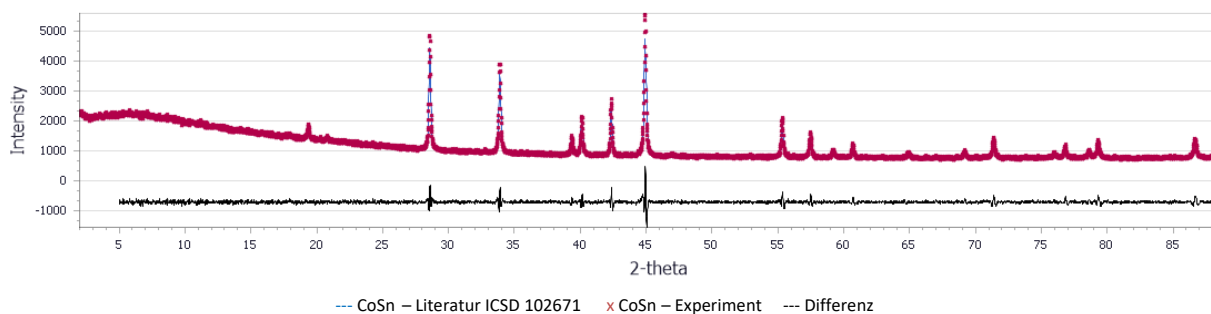


Abbildung 61: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten CoSn mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{Å}$ | $b/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $P6/mmm$ (Nr.191) | 5.2825(2) | 5.2825(2) | 4.2629(2) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.042, 0.028 |

Abbildung 62: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der CoSn – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Die Kristallstruktur von CoSn (*Abb. 63*) besitzt zwei Sn -Lagen (*1a* und *2d*) und eine Kobaltlage (*3f*) und kann in zwei planare Schichten unterteilt werden, welche in *z* - Richtung alternieren. Die Schicht bei $z = 0$ enthält alle Co - Atome und Sn1 - Atome, die jeweils von 6 Co - Atomen umgeben sind. Zusammen formen sie ein dicht gepacktes hexagonales 3^6 - Kagomé - Netz. Die zweite Schicht $z = \frac{1}{2}$ beinhaltet dagegen nur Sn2 - Atome mit graphitähnlichen 6^3 - Netzen. Dadurch, dass in der ersten Schicht doppelt so viele Atome sitzen wie in der Zweiten, entstehen große Lücken (KZ 20) auf der Position *1b* ($0, 0, \frac{1}{2}$). Außerdem sitzen die Sn2 - Atome über und unter dem Zentrum der Co_3 - Dreiecke, was zu eckenverknüpften trigonalen Bipyramiden führt. Die Bindungsabstände zwischen Co und Sn2 sind dabei 2.62 \AA . Bei Co und Sn1 ist der Bindungsabstand dagegen bei 2.64 \AA [306].

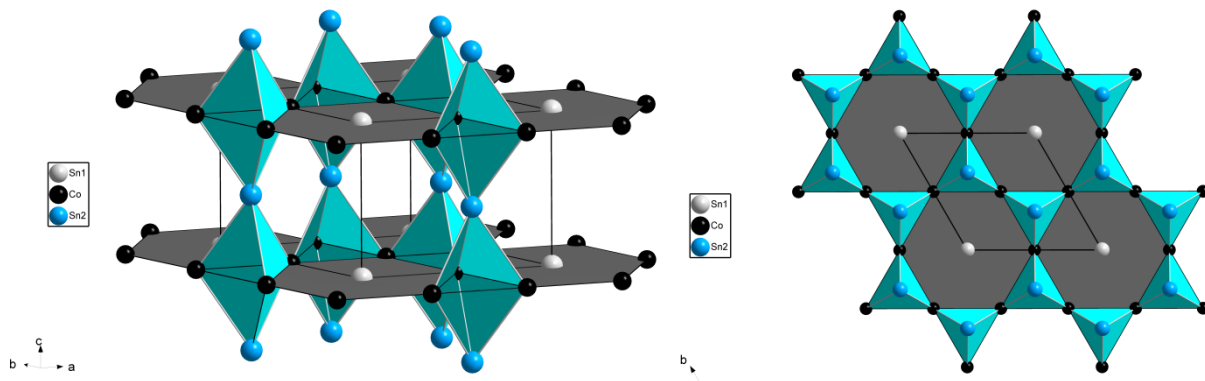


Abbildung 63: Darstellung der Kristallstruktur von CoSn mit Sicht auf die trigonalen Bipyramiden und der dicht gepackten hexagonalen 3^6 - Kagomé - Netze (links) und auf die graphitähnlichen 6^3 - Netze aus Sn2 - Atomen mit ebenfalls 3^6 - Kagomé - Netzen (rechts).

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 64* eine nahezu 1:1 Zusammensetzung zwischen Kobalt und Zinn und bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen.

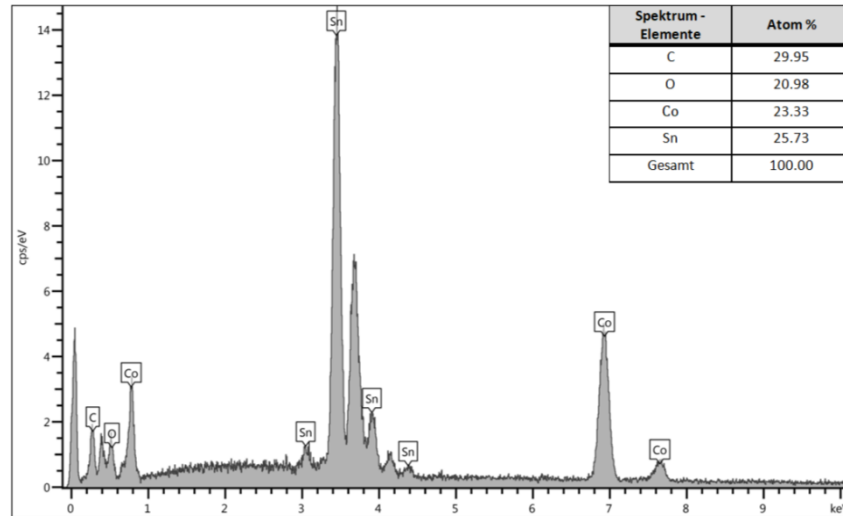


Abbildung 64: EDX - Aufnahme des produzierten CoSn mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 65*) der CoSn – Nanopartikel findet man hauptsächlich quadratische Formen mit glatter Oberfläche wieder, welche von runden oder auch verwachsenen, plattenförmigen Partikeln umgeben sind. Die Quadrate oder Quader haben hierbei Kantenlängen von ungefähr 120 nm bis 180 nm. Die runden Partikel sind dementsprechend viel kleiner. Betrachtet man die Aufnahmen weiter, so ergibt sich eine hohe Polydispersität der Nanopartikel, aufgrund der vielen verschiedenen Formen und Größen. Der Grund dafür ist, dass teilweise die runden Partikel bereits zu quadratischen Gebilden agglomeriert bzw. epitaktisch verwachsen sind, jedoch noch ein großer Anteil frei oder anderweitig verwachsen vorliegt. Die Ostwald - Reifung dürfte hier keine große Rolle spielen, da bekannt ist, dass metallische Nanopartikel diese Reifung nicht vollziehen und das Wachstum nur durch Verbrauch der Monomere erfolgt [307]. Die Richtung des Wachstums dürfte isotrop gewesen sein, da die geformten Quadrate gleichmäßig sind und keine großen Verzerrungen in eine bestimmte Richtung aufzeigen. Auch hier zeigt sich der Ablauf der Agglomeration darin, dass sich aus zunächst kleinen, runden Partikeln immer größer werdende, quadratische Formen bilden.

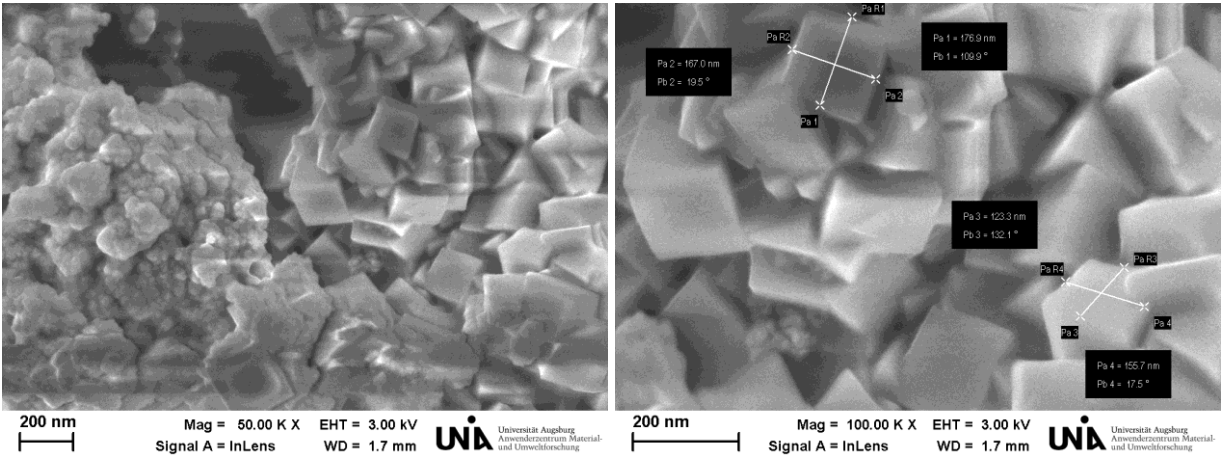


Abbildung 65: REM - Aufnahmen der CoSn – Nanopartikel.

CoSn₂

Nach der Synthese von CoSn₂ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm Abb. 66 zeigt. Dabei lässt sich phasenreines CoSn₂ mit der tetragonalen Raumgruppe *I4/mcm* (Nr. 140) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 6.3682(2) \text{ \AA}$ und $c = 5.4663(3) \text{ \AA}$ (siehe Abb. 67).

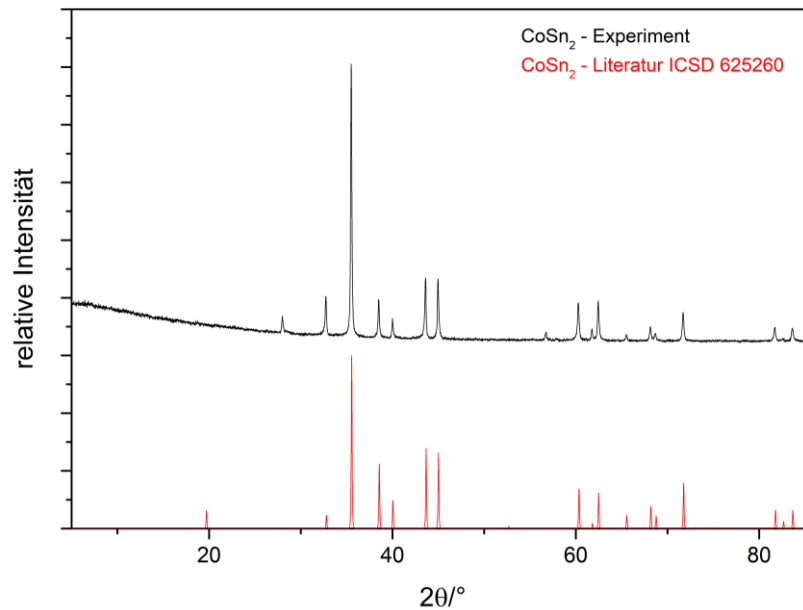
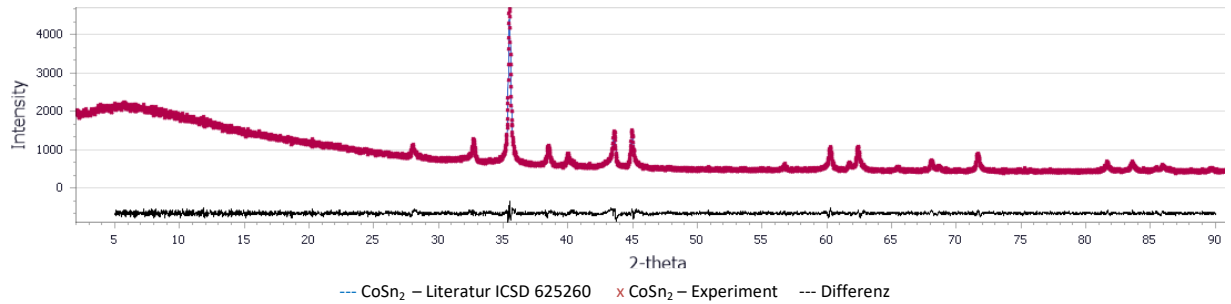


Abbildung 66: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten CoSn₂ mit der Literatur.

Kapitel IV



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $I4/mcm$ (Nr.140) | 6.3682(2) | 6.3682(2) | 5.4663(3) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.038, 0.028 |

Abbildung 67: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der CoSn_2 – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Die Kristallstruktur von CoSn_2 kristallisiert im CuAl_2 - Strukturtyp und besitzt zwei Atomlagen, welche sich in den Positionen $4a$ für das Co - Atom und $8h$ für das Sn - Atom wiederfinden. Interessant ist, dass man die Struktur bei der Betrachtung auf drei verschiedene Arten beschreiben kann: 1) als ein dreidimensionales Netzwerk von verbundenen Tetraedersternen [308–310], 2) gestapelte und gegeneinander verdrehte $3^2.4.3.4$ – Netze [310, 311] oder 3) sich durchdringende, graphitartige 6^3 - Netze [310, 312]. Bei dieser Beschreibung befinden sich die Co - Atome in einem Kanal, der entlang der (001) - Richtung verläuft. Eine weitere Möglichkeit die Struktur zu beschreiben, ist die heteroatomaren Interaktionen von Co und Sn in Betracht zu ziehen. Dabei wird Co von 8 Sn - Atomen in einem quadratischen Antiprisma umgeben. Diese kantenverknüpften Antiprismen bilden dreidimensionale, säulenartige Netzwerke aus [310]. Diese unterschiedlichen Beschreibungen sind Ergebnis von verschiedenen Gewichtungen der Wechselwirkungen in der Struktur und basieren auf der Verknüpfung der Atome entlang der kürzesten Abstände (Sn-Sn: $d_1(2.99 \text{ \AA}) < d_2(3.12 \text{ \AA}) < d_3(3.36 \text{ \AA}) < d_4(3.45 \text{ \AA})$; Co-Sn: $d_5(2.74 \text{ \AA})$; Co-Co: $d_6(2.73 \text{ \AA})$) [313, 314]. Somit sind alle Beschreibungen (siehe Abb. 68) gleich bedeutend bei der Interpretation der kristallographischen Daten und keine der Darstellungen ist eindeutig durch experimentelle Fakten belegt.

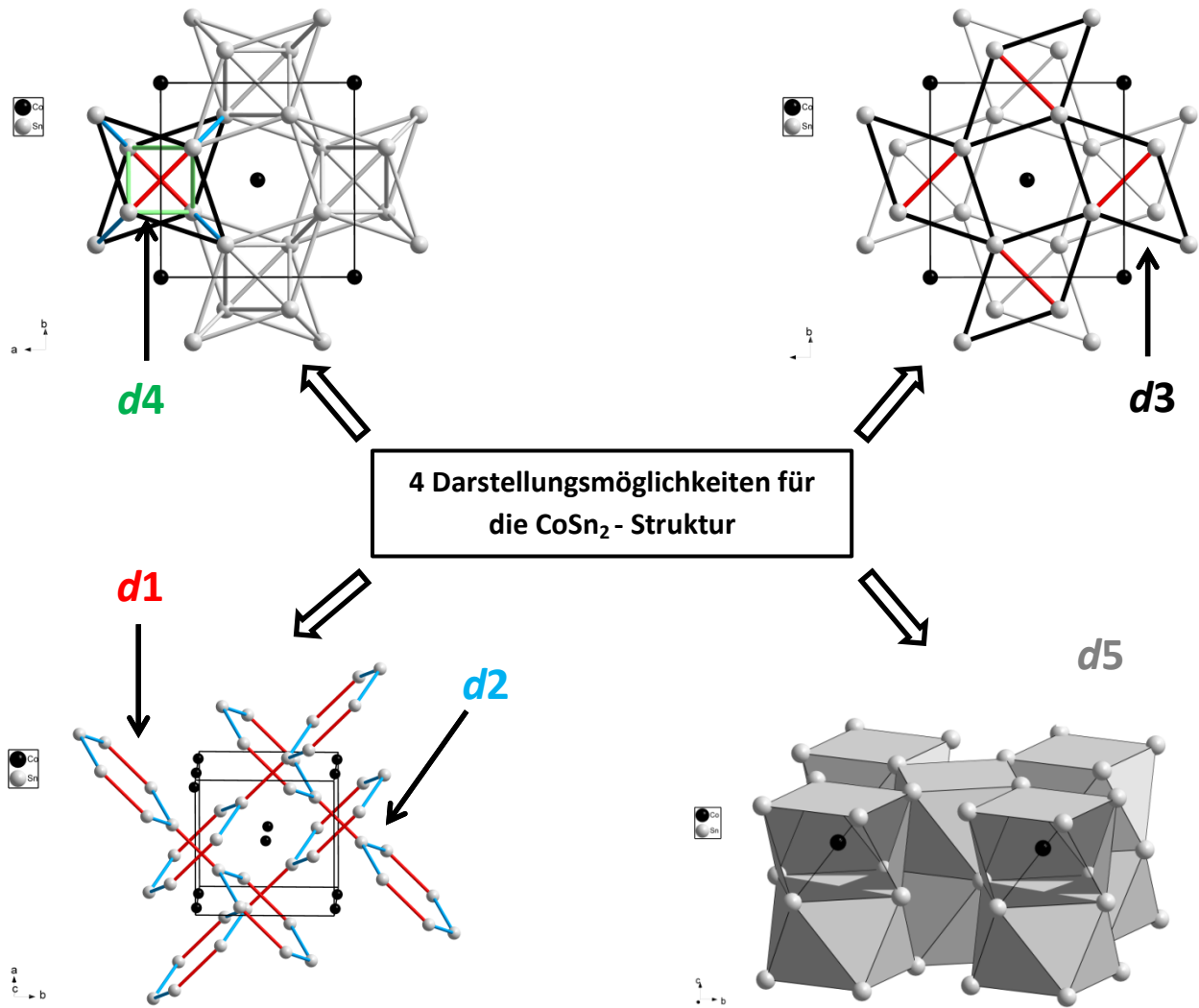


Abbildung 68: Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten für die Beschreibung der Struktur von CoSn_2 mit Tetraedersternen (links oben), gestapelten und gegeneinander verdrehten $3^2.4.3.4$ - Netzen (rechts oben), sich durchdringenden, graphitartigen 6^3 - Netzen (links unten) und quadratischen Antiprismen (rechts unten).

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 69* eine nahezu 1:2 Zusammensetzung zwischen Kobalt und Zinn und bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Die geringe Menge an Silizium lässt sich aus Abtragungen aus den verwendeten Glasgeräten erklären.

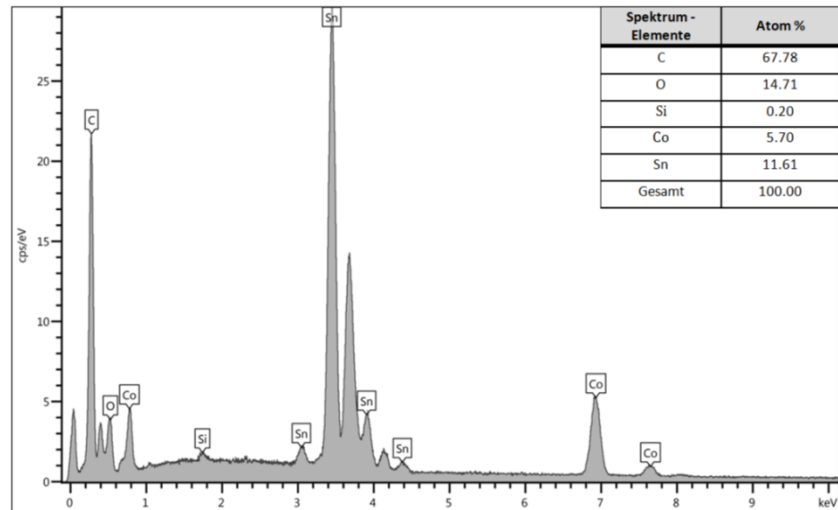


Abbildung 69: EDX - Aufnahme des produzierten CoSn_2 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 70*) der CoSn_2 - Nanopartikel findet man hauptsächlich sphärisch/elliptische Formen wieder, welche teilweise ineinander verwachsen sind. Die runden Partikel haben dabei Größen zwischen 60 nm und 80 nm und aufgrund der Verwachsungen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Die Teilchen sind also bereits stark epitaktisch verwachsen bzw. agglomeriert. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und die Richtung des Wachstums dürfte isotrop von statten gegangen sein.

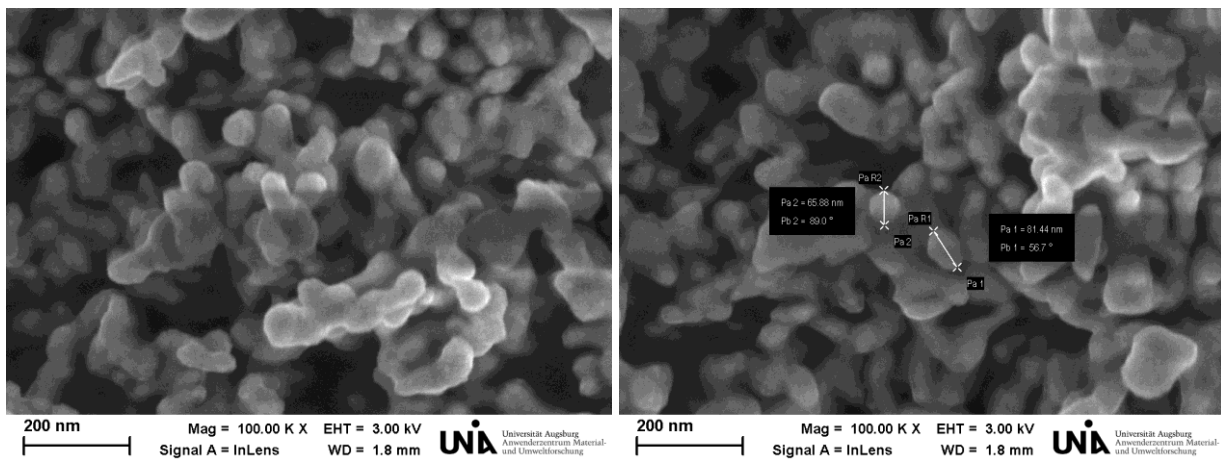


Abbildung 70: REM - Aufnahmen der CoSn_2 - Nanopartikel.

CoSn_3

Nach der Synthese von CoSn_3 wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 71* zeigt. Dabei lässt sich

phasenreines CoSn_3 mit der orthorhombischen Raumgruppe $Cmca$ (Nr. 64) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 16.909(5) \text{ \AA}$, $b = 6.287(2) \text{ \AA}$ und $c = 6.26(1) \text{ \AA}$ (siehe Abb. 72). Noch zu erwähnen ist, dass bei dem Pulverdiffraktogramm zwei Dinge auffallen. Einerseits sind die Reflexe bei (200) und (420) viel zu klein in Bezug auf ihre Intensität, wenn man sie mit der Literatur vergleicht, und andererseits finden man einen großen Buckel unterhalb des (420) - Reflexes wieder. Die zu geringe Intensität der Reflexe kann man sich durch anisotropes Wachstums erklären und einem gehemmten Wachstum der Partikel in diese Richtungen. Beseitigen kann man dies zumindest bei dem (420) – Reflex, indem man zu der Lösung PVP hinzufügt, was dazu führt, dass sich der Reflex normal entwickelt. Der (200) – Reflex hat jedoch noch immer eine zu geringe Intensität. Dies ist in der Literatur auch bekannt [293, 315]. Ein Problem bei dieser Synthese ist aber auch, dass sich immer CoSn_2 als Nebenphase ausbildet, selbst wenn man tiefere Temperaturen wählt (siehe Anhang, Abb. 157). Durch Zugabe von PVP verschwindet zudem der Buckel unter dem (420) – Reflex. Dieser tritt bei der Synthese ohne PVP wahrscheinlich dadurch auf, dass sich ein amorpher Anteil von CoSn_3 im fertigen Produkt befindet bzw. Partikel, die gerade erst zu kristallisieren beginnen. Andere Synthesen konnten dies bestätigen, da beobachtet werden konnte, dass die Partikel bei dem (420) – Reflex zu wachsen beginnen.

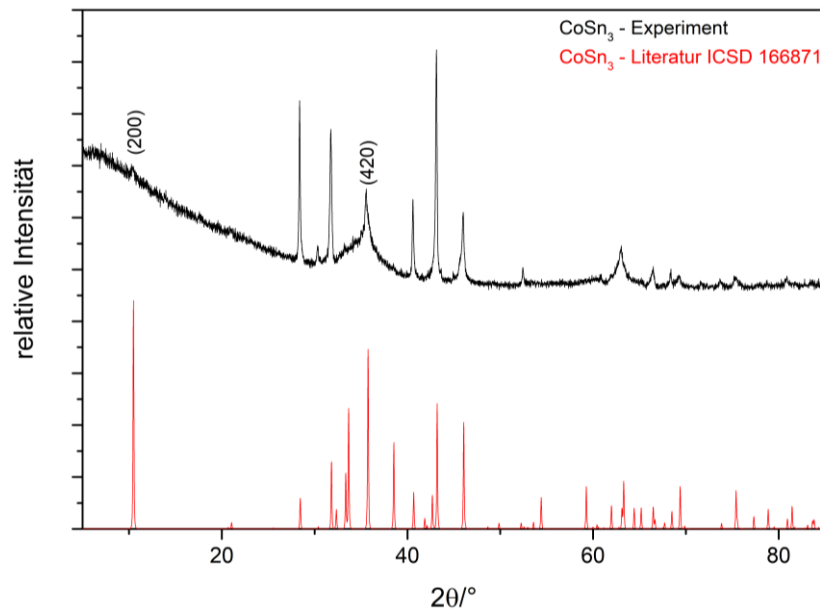
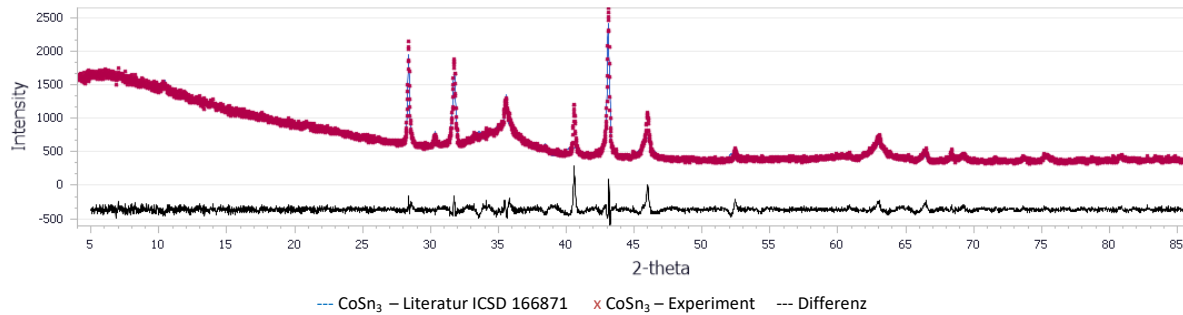


Abbildung 71: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten α - CoSn_3 mit der Literatur.

Kapitel IV



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Cmca</i> (Nr.64) | 16.909(5) | 6.287(2) | 6.26(1) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.059, 0.038 |

Abbildung 72: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der CoSn_3 – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Es gibt zwei verschiedene Modifikationen für CoSn_3 , wobei β - CoSn_3 die Hochtemperaturmodifikation mit der Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142) ist und die für diese Synthese wichtige Tieftemperaturmodifikation beschreibt α - CoSn_3 mit der Raumgruppe *Cmca* (Nr. 64). Sie ist isotyp zu PdSn_3 [316]. Es gibt eine Kobalt – (8 *d*) und zwei Zinnlagen (8 *f* und 16 *g*). Kobalt ist quadratisch - antiprismatisch von Sn - Atomen umgeben, wobei die Antiprismen über Ecken verknüpft sind. Die Sn - Atome bilden ein $3^2.4.3.4$ - Netz (siehe *Abb. 73* rechts) aus. Außerdem kondensieren die quadratischen Antiprismen der einzelnen Schichten über ihre Flächen und es bilden sich Doppelprismen um eine Co - Hantel herum (siehe *Abb. 73* links). Der Abstand zwischen den Co - Atomen in den Hanteln beträgt 2.7 \AA . In den Antiprismen sind die Abstände bei Co-Sn1 und Co-Sn2 ungefähr 2.7 \AA . In den Freiräumen zwischen den Doppelprismen - Schichten, welche ebenfalls eine quadratisch - antiprismatische Form besitzen und einen Abstand von circa 3.0 \AA zwischen zwei Sn - Atome besitzen, können Li - Atome interkaliert werden [317].

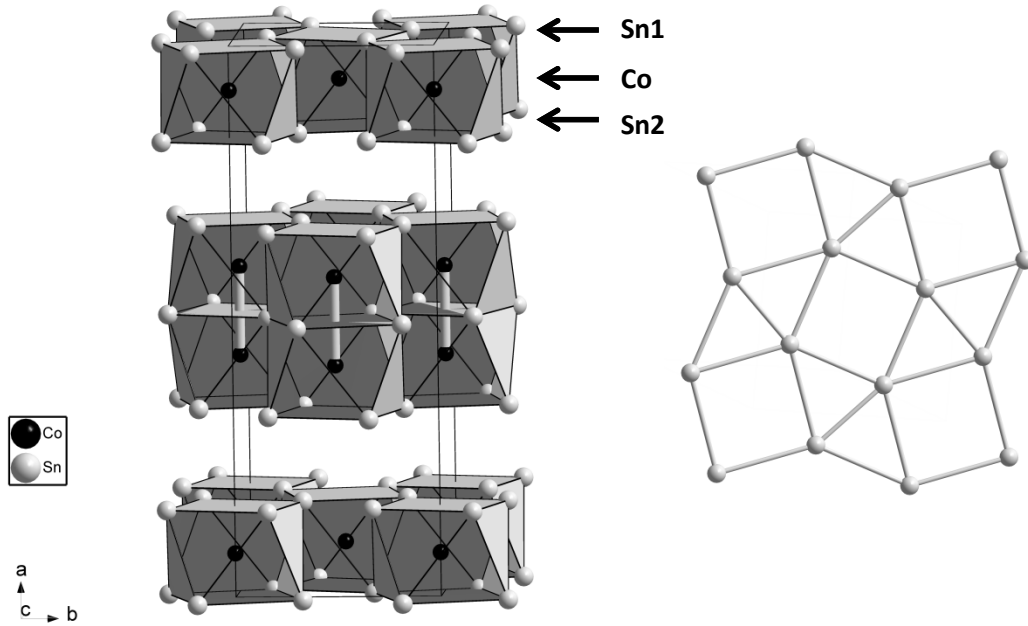


Abbildung 73: Kristallstruktur von α - CoSn_3 mit Darstellung der Schichten aus flächenverknüpften Antiprismen (Doppelprismen) um die Co - Hanteln herum (links) und eines 3².4.3.4 - Netzes aus Sn - Atomen (rechts).

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 74* eine nahezu 1:3 Zusammensetzung zwischen Kobalt und Zinn und bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen.

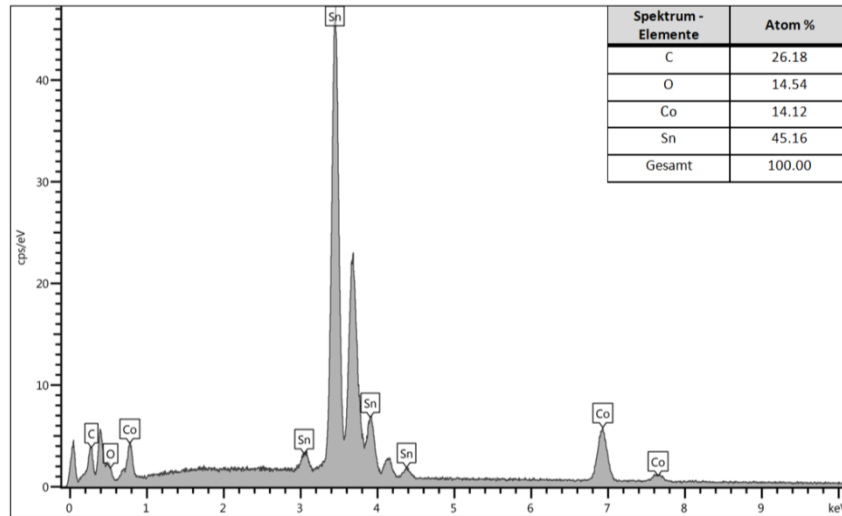


Abbildung 74: EDX - Aufnahme des produzierten CoSn_3 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 75*) der CoSn_3 - Nanopartikel findet man hauptsächlich sphärisch/elliptische Formen wieder, welche teilweise ineinander verwachsen sind. Die runden Partikel haben dabei Größen zwischen 58 nm und 100 nm und aufgrund der Verwachsungen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Die Teilchen sind also bereits stark epitaktisch verwachsen bzw. agglomeriert. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und die Richtung des Wachstums dürfte leicht anisotrop von statten gegangen sein, wenn man es in Bezug auf die verkleinerten Reflexe (siehe oben) und die elliptische Form der Teilchen setzt.

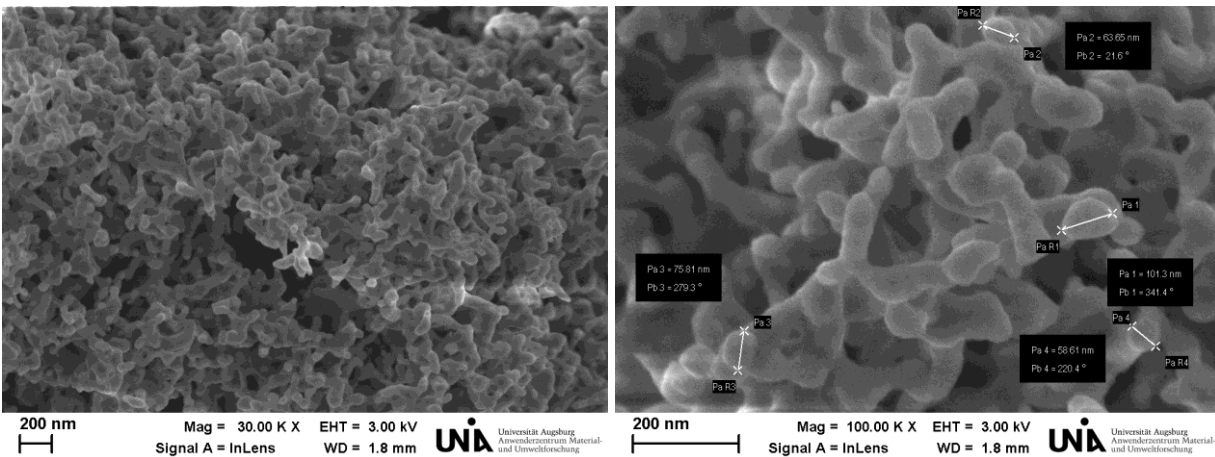


Abbildung 75: REM - Aufnahmen der CoSn_3 - Nanopartikel.

Co₃Sn₂

Nach der Synthese von Co₃Sn₂ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 76* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Co₃Sn₂ mit der hexagonalen Raumgruppe *P63/mmc* (Nr. 194) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 4.154(7)$ Å und $c = 4.99(1)$ Å (siehe *Abb. 77*).

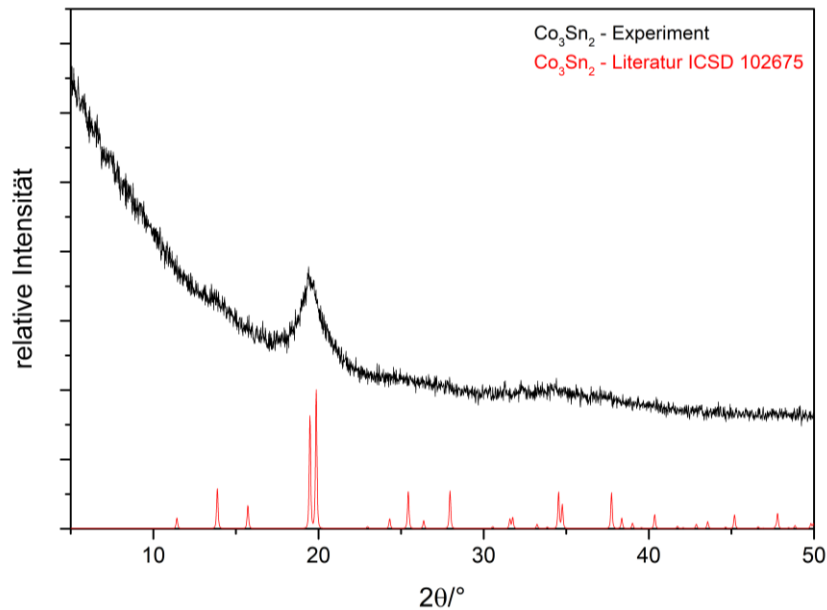
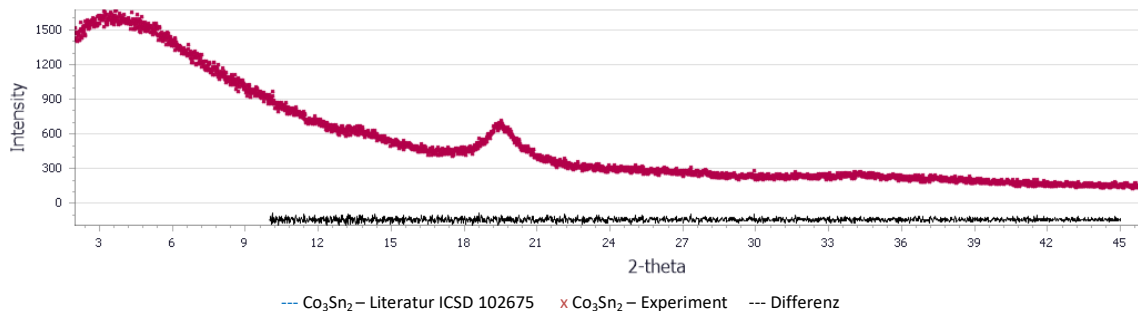


Abbildung 76: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten β - Co₃Sn₂ mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{Å}$ | $b/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>P63/mmc</i> (Nr.194) | 4.154(7) | 4.154(7) | 4.99(1) | $10 \leq 2\theta \leq 45$ | 0.043, 0.034 |

Abbildung 77: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Co₃Sn₂ – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Co₃Sn₂ hat zwei verschiedene Modifikationen: β - Co₃Sn₂ (HT, *P63/mmc* (Nr.194)) und α - Co₃Sn₂ (TT, *Pnma* (Nr.62)). Die für hier wichtige Hochtemperaturmodifikation entspricht einem teilweise gefüllten NiAs - Strukturtyp. Die Struktur (siehe *Abb. 78*) besitzt zwei Atomlagen von

Co (Co1: $2a$ und Co2: $2d$) und eine Atomlage von Sn ($2c$). Die Sn - Atome bilden eine hexagonal dichteste Packung mit einer Umgebung von elf Co - Atomen. Die Co - Atome auf der $2a$ - Lage besitzen eine oktaedrische Umgebung und eine trigonal bipyramidale Anordnung um die $2d$ - Lage. Jedoch ist die $2d$ - Lage statistisch halb besetzt, was zu Lücken in der Struktur führt, im Gegensatz zu der $2a$ - Lage, welche vollbesetzt ist. Bipyramiden sind untereinander über Kanten verknüpft und mit den Oktaedern über Flächen vernetzt. Die Oktaeder selbst sind untereinander ebenfalls über Flächen verbunden. Typische Bindungsabstände in Struktur sind 2.71 \AA für Co1-Sn, 2.38 \AA für Co2-Sn und 4.11 \AA für Sn-Sn [318].

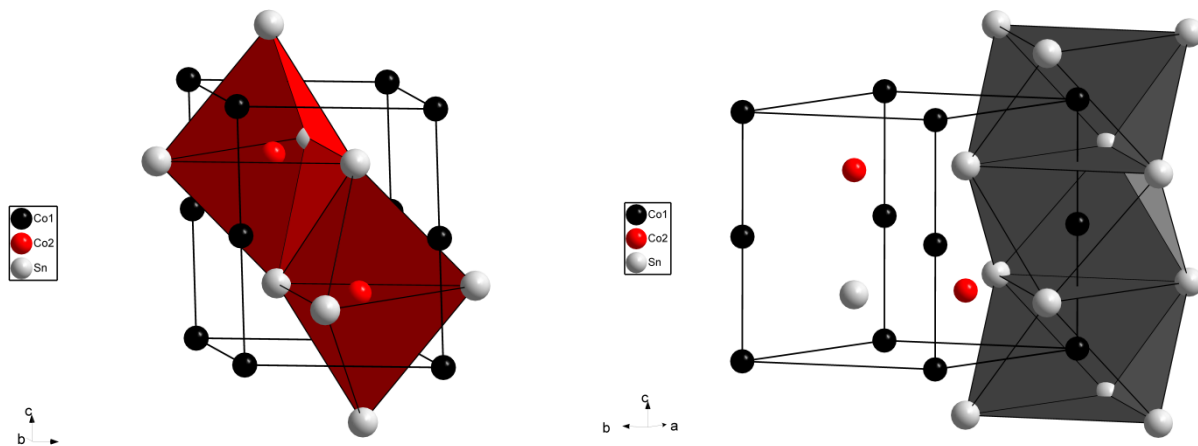


Abbildung 78: Darstellung der Kristallstruktur von β - Co_3Sn_2 mit Sicht auf die kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden um das Co2 -Atom (links) und auf die flächenverknüpften Oktaeder um das Co1 - Atom.

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in Abb. 79 eine nahezu 3:2 Zusammensetzung zwischen Kobalt und Zinn und bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Die geringe Menge an Silizium und Schwefel lässt sich aus Abtragungen aus den verwendeten Glasgeräten und Verunreinigungen der Waschmittel erklären.

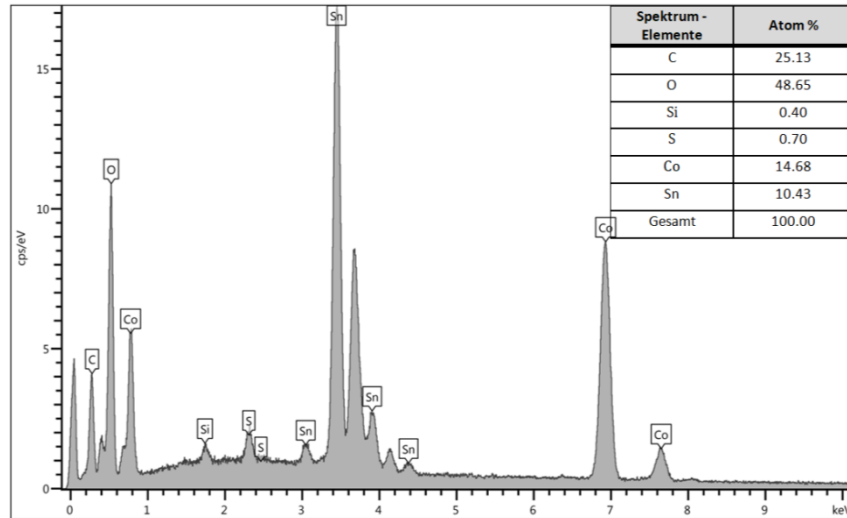


Abbildung 79: EDX - Aufnahme des produzierten Co_3Sn_2 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 80*) der $\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ - Nanopartikel findet man hauptsächlich kubische Formen wieder, welche teilweise ineinander verwachsen sind. Die Teilchen haben dabei Größen zwischen 120 nm und 550 nm und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen der Würfel ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Die Teilchen sind also bereits verwachsen bzw. agglomeriert. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel dürfte wegen der Gleichförmigkeit der Würfel isotrop gewesen sein. Die kubischen Partikel dürften aus der Agglomeration von sphärischen, kleinen Partikeln, die bei genauerer Betrachtung im rechten REM -Bild zu sehen sind, entstanden sein.

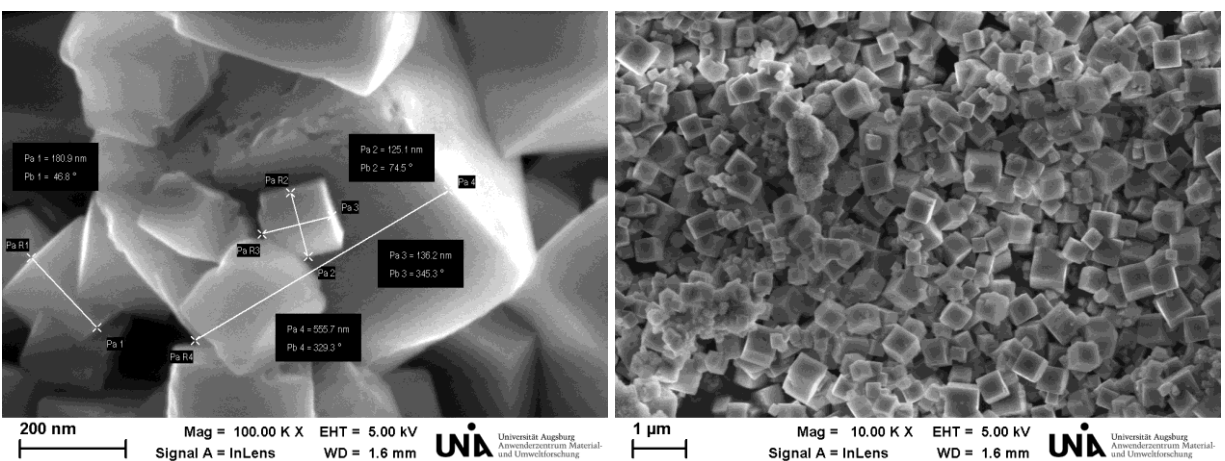


Abbildung 80: REM - Aufnahmen der Co_3Sn_2 - Nanopartikel.

Co₂Sn

Nach der Synthese von Co₂Sn wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 81* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Co₂Sn mit der hexagonalen Raumgruppe *P63/mmc* (Nr. 194) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 4.150(1) \text{ \AA}$ und $c = 5.145(2) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 82*). Die Struktur von Co₂Sn entspricht genau der von β -Co₃Sn₂ mit der Raumgruppe *P63/mmc* (Nr. 194). Der Unterschied ist jedoch, dass die $2d$ -Lage einen Besetzungsfaktor von 1 statt $\frac{1}{2}$ besitzt. Dabei bleiben laut Literatur die Gitterparameter und Bindungslängen ungefähr gleich [319]. Auch die Polyeder und Umgebungen der Co- und Sn-Atome verändern sich nicht (siehe *Abb. 78*). Daraus ergibt sich natürlich noch die Tatsache, dass man Co₂Sn und Co₃Sn₂ röntgenographisch mit Hilfe eines Pulverdiffraktogramms nicht unterscheiden kann. Daher werden Methoden wie die energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) benötigt, um die beiden Verbindungen nicht zu verwechseln, wie es in der Literatur [292] wahrscheinlich schon der Fall war.

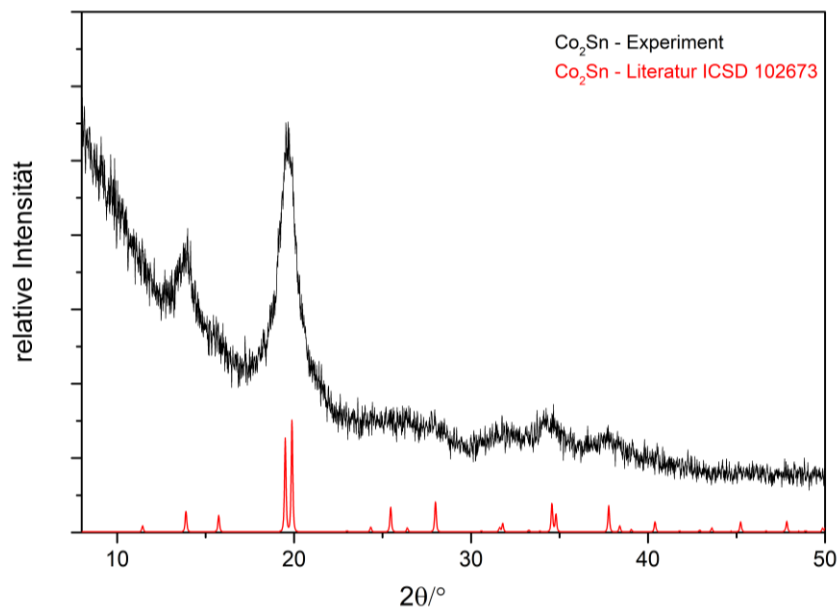
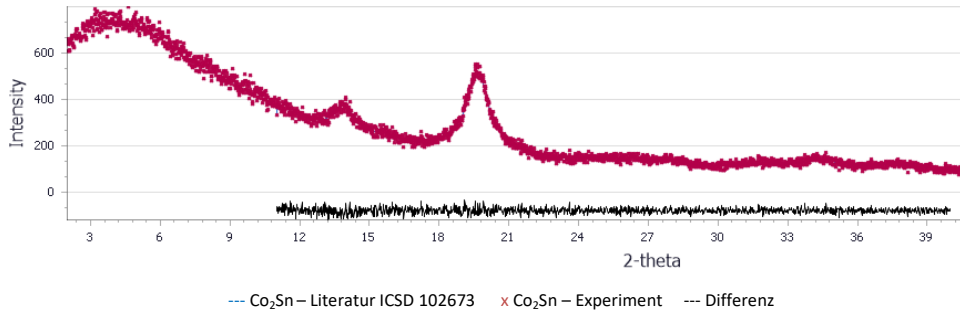


Abbildung 81: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Co₂Sn mit der Literatur.



| Raumgruppe | a/Å | b/Å | c/Å | 2θ Bereich/° | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|------------------|----------|----------|----------|--------------|-----------------------------|
| P63/mmc (Nr.194) | 4.150(1) | 4.150(1) | 5.145(2) | 11≤2θ≤40 | 0.058, 0.045 |

Abbildung 82: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Co₂Sn – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in Abb. 83 eine nahezu 2:1 Zusammensetzung zwischen Kobalt und Zinn und bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Kohlenstoff wurde jedoch nicht in das Spektrum mitaufgenommen, kommt jedoch vor, da die vorderen Signale diesem Element zuzuordnen sind. Die geringe Menge an Silizium lässt sich aus Abtragungen aus den verwendeten Glasgeräten erklären.

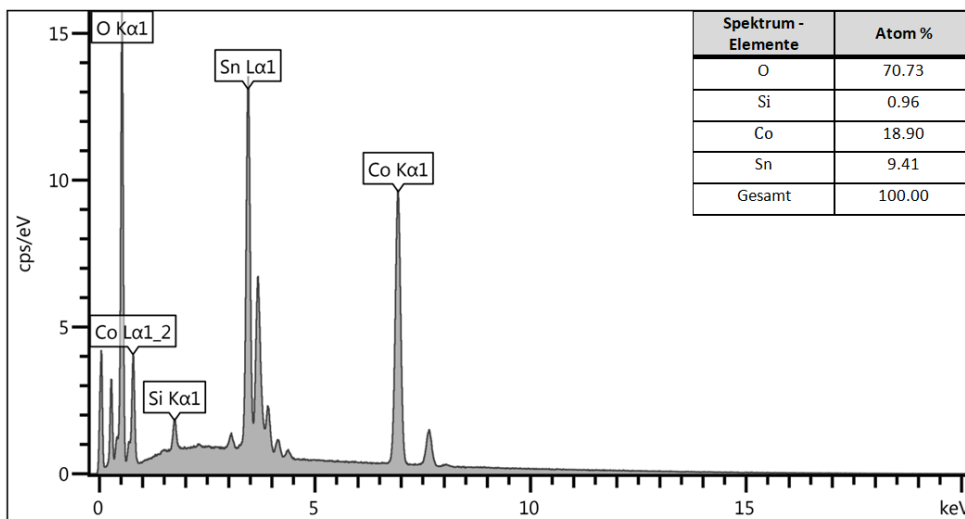


Abbildung 83: EDX - Aufnahme des produzierten Co₂Sn mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 84*) der Co_2Sn - Nanopartikel findet man eine Mischung aus würfelförmigen und sphärischen Teilchen wieder, welche größtenteils ineinander verwachsen sind. Die Größen bewegen sich im Bereich von 30 nm bis 50 nm bei den kleinen, runden Partikeln und bei den größeren, kubischen Formen liegt man zwischen 240 nm und 400 nm. Aufgrund der Verwachsungen und verschiedenen Morphologien der Partikel ist eine gewisse Polydispersität zu verzeichnen. Die Teilchen sind also bereits stark epitaktisch verwachsen bzw. agglomeriert. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel dürfte wegen der Gleichförmigkeit der Würfel isotrop gewesen sein. Die kubischen Partikel dürften aus der Agglomeration von sphärischen, kleinen Partikeln entstanden sein.

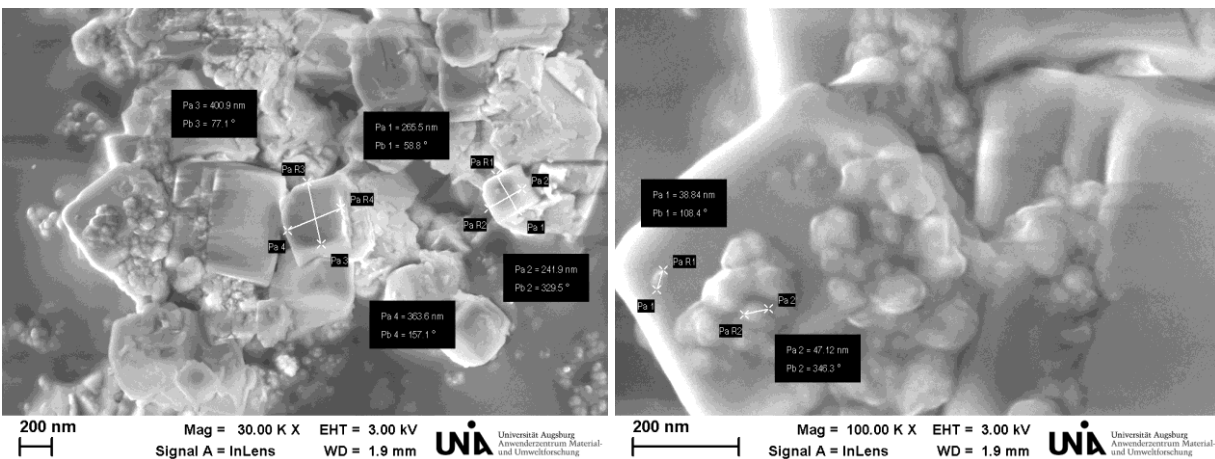


Abbildung 84: REM - Aufnahmen der Co_2Sn - Nanopartikel.

Konkurrenzverhalten CoSn_3 vs. CoSn_2

Bei den Synthesen mit den stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Co}:\text{Sn} = 1:4$ hat sich herausgestellt, dass eine Umwandlung bei bestimmten Temperaturen und Reaktionszeiten von CoSn_3 zu CoSn_2 stattfindet. Dies wurde nachgewiesen, indem Proben bei 265 °C aus der Reaktionslösung nach bestimmten Zeiten entnommen und röntgenographisch vermessen wurden. Die Pulverdiffraktogramme sind in *Abb. 85* dargestellt. Sie zeigen, dass sich zunächst CoSn_3 bildet. Nach 30 min ist ein langsames Anwachsen einer CoSn_2 - Nebenphase zu erkennen (siehe roter Bereich in *Abb. 85*). Diese wächst und verdrängt schließlich nach 120 min komplett CoSn_3 . Die Transformation spiegelt somit die Kinetik und das Konkurrenzverhalten zwischen CoSn_3 und CoSn_2 in dieser Lösung wieder. Deshalb ist davon auszugehen, dass CoSn_2 thermodynamisch stabiler als CoSn_3 ist und sich zunächst eine weniger stabile Phase in CoSn_3 gebildet hat. Dieses Verhalten lässt sich durch zwei Ansätze erklären. Einerseits ist in nanoskaligen Kristalliten bekannt, dass Hochtemperatur - oder metastabile Modifikation stabilisiert werden können [320]. Durch die Nanostrukturierung werden die Temperaturen zur Umwandlung zwischen

Raum – und Hochtemperaturphasen herabgesetzt [321]. Dieser Effekt ist ähnlich zur Schmelztemperaturerniedrigung zu betrachten, wie in Gold - Nanopartikeln bereits bekannt ist [322]. Andererseits lässt sich die Produktbildung durch die Stufenregel von Ostwald [270] erklären. Diese empirische Regel besagt, dass die Phasenbildung einem Stufenprozess gleicht, in dem bei beginnender Kristallisation zunächst eine metastabile Phase erhalten wird. Der thermodynamisch stabilere Zustand wird dann über mehrere Zwischenschritte erreicht.

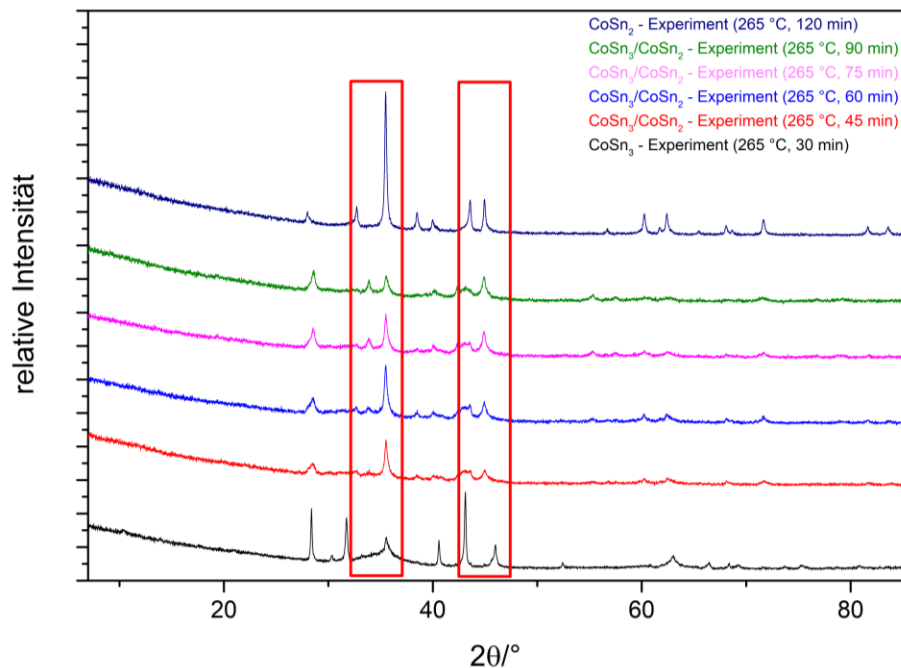


Abbildung 85: Pulverdiffraktogramme der Proben aus der Reaktion von CoSn₃ hin zu CoSn₂.

Bei den REM - Bildern (siehe *Abb. 86*), die aus dem Experiment bei 265 °C und 60 min Reaktionszeit stammen, sind runde und elliptische Teilchen erkennbar. Sie besitzen Größen zwischen 20 nm und 50 nm und sind stark miteinander verwachsen. Da diese Aufnahme eine Mischung aus CoSn₃ und CoSn₂ darstellen soll, kann man davon ausgehen, dass die elliptischen Formen CoSn₃ und die eher runden Partikel CoSn₂ zuzuordnen sind. Diese Annahme geht aus dem Vergleich zu den REM - Aufnahmen der jeweiligen phasenreinen Materialien hervor.

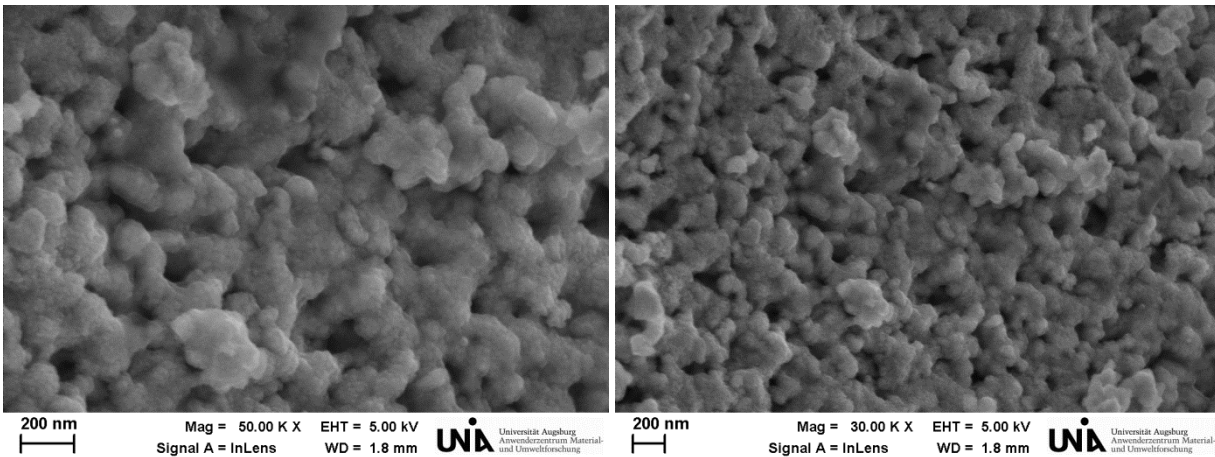


Abbildung 86: REM - Aufnahmen der Mischung aus CoSn_3 - und CoSn_2 - Nanopartikel.

Konkurrenzverhalten CoSn_2 vs. CoSn

Neben dem Konkurrenzverhalten von CoSn_3 zu CoSn_2 hat sich bei den Synthesen mit den stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Co}:\text{Sn} = 1:4$ gezeigt, dass eine weitere Umwandlung bei höheren Temperaturen und mehr Zeit von CoSn_2 zu CoSn von statten geht. Auch hier wurden wieder Proben genommen, jedoch bei einer Temperatur von $300\text{ }^\circ\text{C}$ und längeren Reaktionszeiten im Vergleich zu den vorherigen $\text{CoSn}_3/\text{CoSn}_2$ - Synthesen. Die Pulverdiffraktogramme sind in *Abb. 87* dargestellt. Sie zeigen, dass sich zunächst CoSn_2 bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $2\frac{1}{2}$ h bildet. Nach 5 h in der gleichen Lösung ist nur noch CoSn zu erkennen und CoSn_2 wurde komplett verdrängt. Übergänge (Mischungen aus CoSn_2 und CoSn) konnten auf diese Weise nicht beobachtet werden, was bedeutet, dass die Umwandlung sehr schnell passieren muss. Diese Transformation spiegelt somit die Kinetik und das Konkurrenzverhalten zwischen CoSn_2 und CoSn in dieser Lösung wieder. Somit ist davon auszugehen, dass CoSn thermodynamisch stabiler als CoSn_2 (und CoSn_3) ist. Die Erklärung dafür wurde bereits bei dem Konkurrenzverhalten von CoSn_3 zu CoSn_2 gegeben. Jedoch ist ein weiterer interessanter Aspekt die Zugabe von PVP zu der Reaktionslösung. Gibt man bis zu einer gewissen molaren Grenze (hier $n \leq 3.6$ mmol) PVP hinzu, so bilden sich Mischungen in den Pulverdiffraktogrammen aus CoSn und CoSn_2 (siehe *Abb. 87*, roter Bereich). Dies konnte ohne PVP nicht beobachtet werden. Zudem ist zu erkennen, dass sich mit Zusatz von PVP CoSn viel schneller bildet und somit dessen Kristallisation beschleunigt. Jedoch hat PVP auch den Nachteil, dass in den Synthesen nie phasenreines CoSn erhalten werden konnte. Selbst nach 15 h tempern bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ war noch eine CoSn_2 - Nebenphase zu verzeichnen. Außerdem hemmt PVP bei Überschreitung der molaren Grenze das Wachstum der CoSn - und CoSn_2 - Nanopartikel so sehr, dass sie nicht kristallisieren können und keine Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu erkennen sind. PVP beeinflusst somit das kinetische Wachstum der CoSn_2 - und CoSn - Phase.

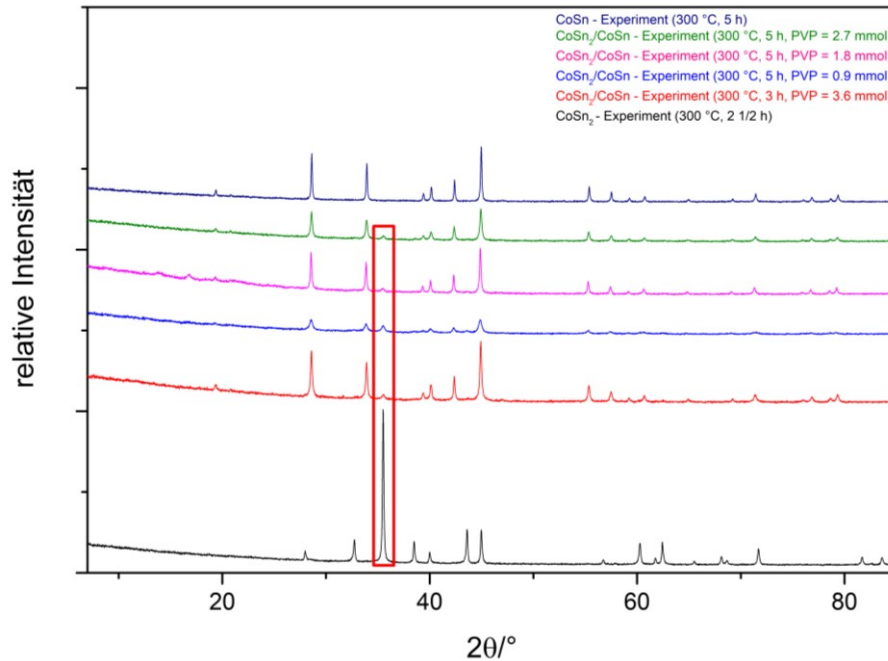


Abbildung 87: Pulverdiffraktogramme der Proben aus der Reaktion von CoSn_2 hin zu CoSn .

Bei den REM - Bildern (siehe *Abb. 88*), die aus dem Experiment bei 300 °C , 3 h und 3.6 mmol PVP stammen, sind runde und würfelförmige Teilchen erkennbar. Sie besitzen Größen zwischen 30 nm und 160 nm und sind stark miteinander verwachsen. Da diese Aufnahme eine Mischung aus CoSn_2 und CoSn darstellen soll, kann man davon ausgehen, dass die runden Formen CoSn_2 und kubischen Partikel CoSn zuzuordnen sind. Diese Annahme geht aus dem Vergleich zu den REM - Aufnahmen der jeweiligen phasenreinen Materialien hervor.

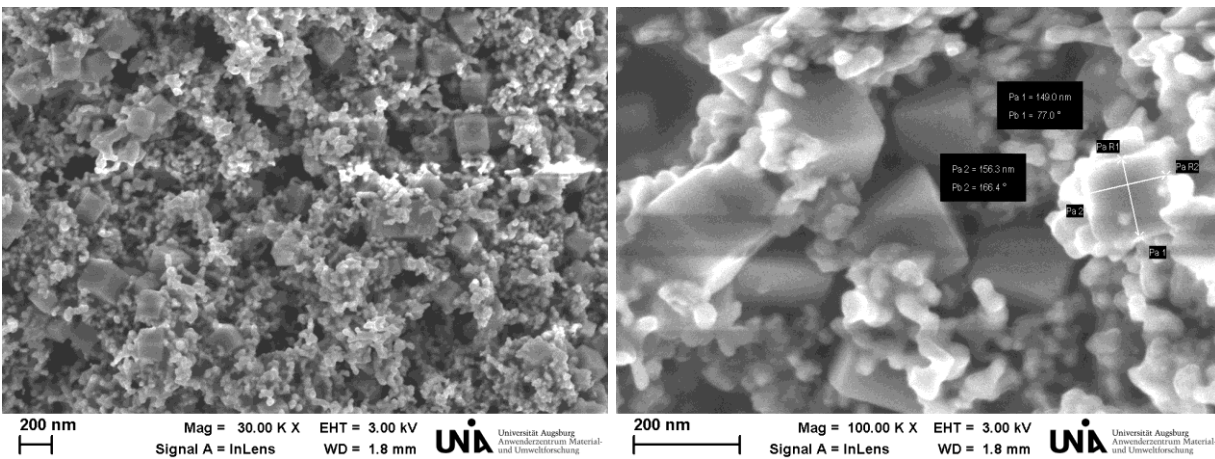


Abbildung 88: REM - Aufnahmen der Mischung aus CoSn_2 - und CoSn - Nanopartikel (PVP = 3.6 mmol).

2. Ni-Sn - System

In dem binären System, das aus Nickel und Zinn besteht, findet man neben Ni auf der nickelreichen Seite bzw. α -Sn und β -Sn auf der zinnreichen Seite intermetallische, binäre Phasen (siehe Abb. 89). Diese thermodynamisch stabilen Verbindungen setzen sich aus γ -Ni₃Sn, γ' -Ni₃Sn, η -Ni₃Sn₂, η' -Ni₃Sn₂ und Ni₃Sn₄ zusammen [1,2]. All diese Verbindungen sind bereits kristallographisch untersucht (siehe Tabelle 8). Neben diesen Zusammensetzungen gibt es zudem metastabile Phasen, welche nicht in dem Phasendiagramm aufgeführt sind und zu denen Ni₃Sn mit der Raumgruppe *Pmnm* (β -Cu₃Ti - Typ) und amorphes Ni_xSn_{1-x} ($x = 0.3 - 0.5$) zählen.

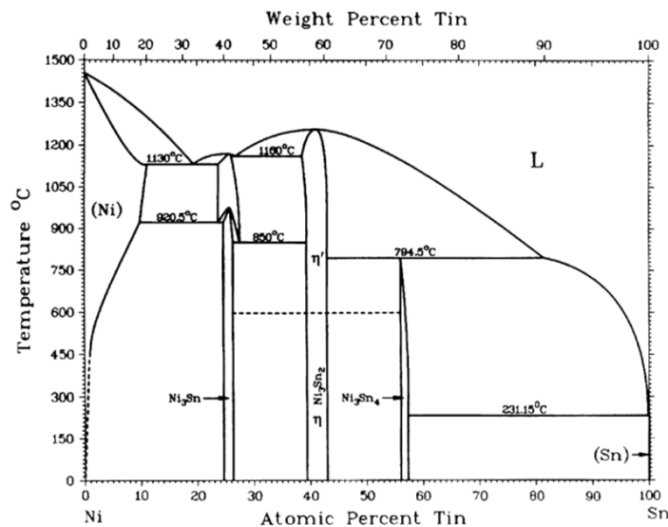


Abbildung 89: Darstellung des Ni-Sn – Phasendiagramms [323]. [Wiederverwendet mit Genehmigung von Springer Nature Switzerland AG © 2018]

Tabelle 8: Auflistung der verschiedenen Phasen des Ni-Sn - Phasendiagramms mit Zusammensetzungen und Kristallstrukturen [286, 323, 324].

| Phase | Zusammensetzung at.% Sn | Pearson - Symbol | Raumgruppe | Typ | Gitterparameter [nm] | | |
|------------------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|----------|----------|
| | | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| Ni | 0 bis ~ 10.6 | <i>cF4</i> | <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> | Cu | 0.35241 | | |
| γ -Ni ₃ Sn | ~ 24 bis ~ 26.1 | <i>hP8</i> | <i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i> | CdMg ₃ | 0.5286 | | 0.4243 |
| γ' -Ni ₃ Sn | ~ 23.2 bis ~ 27.2 | <i>cF16</i> | <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> | BiF ₃ | 0.598 | | |
| η -Ni ₃ Sn ₂ | ~ 38.5 bis ~ 42.5 | <i>hP4</i> | <i>P6</i> ₃ / <i>mmc</i> | NiAs | 0.4125 | | 0.5198 |
| η' -Ni ₃ Sn ₂ | ~ 37.5 bis ~ 40.5 | <i>oP20</i> | <i>Pnma</i> | Ni ₃ Sn ₂ | 0.711 | 0.521 | 0.823 |
| Ni ₃ Sn ₄ | ~ 54.8 bis ~ 57.3 | <i>mC14</i> | <i>C2/m</i> | | 1.2223 | 0.4125 | 0.5187 |
| α -Sn | ~ 100 | <i>cF8</i> | <i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> | C | 0.64892 | | |
| β -Sn | ~ 100 | <i>tI4</i> | <i>I4</i> ₁ / <i>acd</i> | β -Sn | 0.58316 | | 0.31815 |

Diese Ni-Sn - Verbindungen lassen sich durch verschiedene Synthesemethoden herstellen. Dazu zählen Sintern bei hohen Temperaturen, Kugelmühlen und elektrochemische Abscheidung [325–333]. Jedoch benötigen diese Techniken teilweise hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten oder es entstehen Probleme mit der Zusammensetzung und/oder gewünschten Morphologie, da Zinn einen deutlich geringeren Schmelzpunkt als Nickel besitzt.

Jedoch gibt es auch Möglichkeiten, mit denen die Temperatur und die Zeit deutlich erniedrigt und die erhaltenen Partikel verkleinert und morphologisch bzw. stöchiometrisch gesteuert werden können. Bei diesen Nanopartikelsynthesen verwendet man im Fall von Bottom-up - Methoden überwiegend Flüssigphasensynthesen in Form von Polyol [334–337] - oder wässrigen [338, 339] Prozessen. Dabei kommen zweiwertige Ni^{2+} - und Sn^{2+} - Salze zum Einsatz, so wie das starke Reduktionsmittel NaBH_4 und das chelatisierende und stabilisierende Agents Polyvinylpyrrolidon. Bei den Synthesen selbst herrschen höhere Temperaturen und teilweise höhere Drücke, was durch den Einsatz einer Mikrowelle oder eines Autoklaven realisiert werden kann. Hierbei sind bereits Nanopartikel der Verbindungen Ni_3Sn_2 , NiSn , Ni_3Sn und Ni_3Sn_4 hergestellt worden. Ähnlich wie bei den Co-Sn - Verbindungen sind diese Partikel meistens deshalb präpariert worden, weil sie als eine Alternative für die Kohlenstoff - Anode in herkömmlichen Li - Batterien angesehen werden. Das bereits im Co-Sn - System beschriebene Problem mit reinem Sn und der Volumenausdehnung bei den Lade – und Entladeprozessen lösen auch die Ni-Sn - Materialien [337]. Ein Beispiel hierfür liefern Yu und Mitarbeiter [337], indem sie für Ni_3Sn_2 – Nanokäfige mit Kapazitäten von 700 mAh/g nach 400 Zyklen und 530 mAh/g nach 1000 Zyklen gefunden haben. Außerdem wurde für Na - Ionen eine reversible Kapazität von 270 mAh/g nach 300 Zyklen für Na - Ionen - Batterien entdeckt. Des Weiteren wurde für Ni_3Sn_4 - Schichten auf einem Cu - Elektroden - Substrat eine stabile Kapazität von 500 mAh/g bei 200 Zyklen [326] erreicht. Neben diesen elektrochemischen Eigenschaften gibt es auch wenige Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften der Verbindungen in diesem System, was daran liegt, dass die intermetallischen Materialien bei Raumtemperatur oft paramagnetisch sind [340]. In der Arbeit von Bobadilla et al. [335] zeigen NiSn - Nanopartikel jedoch Superparamagnetismus. Auch ist ein ferromagnetischer Anteil unter der Blockierungstemperatur von $T_B = 20$ K wegen der Bildung von ferromagnetischen Clustern zu erkennen. Außerdem stellt Baker mit seiner Arbeitsgruppe [341] Ni_3Sn_2 - Partikel als interessante ferromagnetische Partikel dar. Hierbei wurde das Material verschieden lang mit einer Kugelmühle behandelt und daraufhin magnetisch untersucht. Man fand heraus, dass die Magnetisierung und die Sättigungsmagnetisierung mit der Zeit des Mahlens steigen, da ein Übergang von der orthorhombischen Tieftemperaturmodifikation zu der hexagonalen Hochtemperaturmodifikation stattfindet. Dabei bleibt die Curie - Temperatur T_c bei ungefähr 50 K konstant.

Das Ziel dieses Abschnittes in Kapitel IV ist es alle Ni-Sn - Verbindungen des Phasendiagramms und metastabile Materialien durch Polyolprozesse herzustellen. Diese Synthesen sollen

miteinander durch Pulverdiffraktometrie verglichen und ein Reaktionsmechanismus daraus erstellt werden. Anschließend wird die Morphologie und Größe der Produkte mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Diese ganzheitliche Untersuchung des Systems basierend auf Nanosynthesen ist so in der Literatur noch nicht bekannt und soll daher dabei helfen, es besser zu verstehen und die Synthesen zu optimieren.

2.1 Synthesen der intermetallischen Ni-Sn - Verbindungen

Flüssigphasensynthesen für die Herstellung der nanoskaligen Ni-Sn - Materialien

In einer typischen Polyolsynthese basierend auf einer Niedrigtemperatursynthese in der Literatur [8] wurden zunächst die Ausgangsmaterialien $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen (siehe Tabelle 9) eingewogen und in einem 100 ml Rundkolben zu einer 20 ml Tetraethylglykol - Lösung gegeben. Die Lösung wurde anschließend 1 h bei 120 °C unter Vakuum magnetisch gerührt, damit Verunreinigungen (zum Beispiel Wasser) entfernt wurden und sich die Edukte besser lösen beziehungsweise verteilen konnten. Im folgenden Schritt wurde ein fünffacher molarer Überschuss an NaBH_4 zugegeben, wodurch die zuvor grün - gelbe Lösung sofort schwarz wurde. Im darauffolgenden Schritt wurde die Reaktionslösung je nach gewünschtem Produkt für eine definierte Zeit bei einer bestimmten Temperatur refluxiert (siehe Tabelle 9). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zentrifugation für 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol wurde das schwarze Produkt schließlich in einem Exsikkator für 24 h getrocknet.

Ni_3Sn bildete auf diese Weise nur amorphe Strukturen und zeigte keine richtig kristallinen Reflexe im Pulverdiffraktogramm (siehe Anhang, *Abb. 158*). Deshalb wurde die Synthese in diesem Fall leicht verändert, indem man die Reduktion langsamer voranschreiten ließ, indem man das NaBH_4 nicht verwendete und nur die Reduktionsfähigkeit von Tetraethylglykol ausnützte. Hierzu wurde nach den ersten Schritten (Einwaage, Lösen, 120 °C für 1 h unter Vakuum) die Lösung für 10 min auf 300 °C erhitzt, damit die Salze komplett reduziert wurden. Danach verlief die Reaktion wie zuvor weiter und man ließ die Substanzen in der Lösung bei 220 °C für 3 h reagieren.

Tabelle 9: Reaktionsbedingungen der Ni-Sn - Nanopartikelsynthesen.

| Produkt | Stöchiometrisches Verhältnis Ni:Sn | Synthesetemperatur | Synthesezeit |
|---------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------|
| Ni ₃ Sn ₂ | 3:2 | 280 °C | 5 h |
| Ni ₂ Sn | 2:1 | 300 °C | 2 h |
| Ni ₃ Sn | 3:1 | 220 °C | 3 h |
| Ni ₃ Sn ₄ | 3:4 | 200 °C | 1 ½ h |

2.2 Ergebnisse und Resultate der Ni-Sn - Synthesen

Ni₃Sn₂

Nach der Synthese von Ni₃Sn₂ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 90* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Ni₃Sn₂ mit der hexagonalen Raumgruppe *P63/mmc* (Nr. 194) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 4.094(1) \text{ \AA}$ und $c = 5.150(2) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 91*).

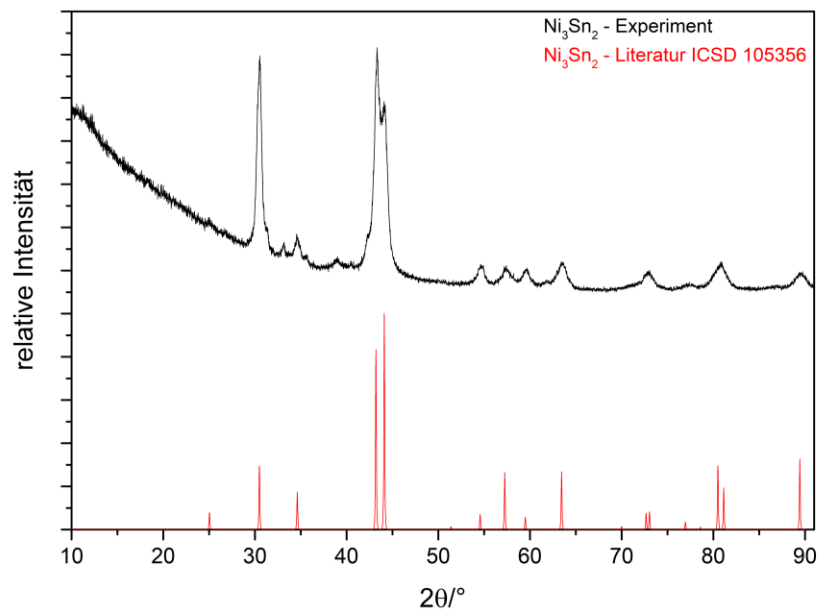
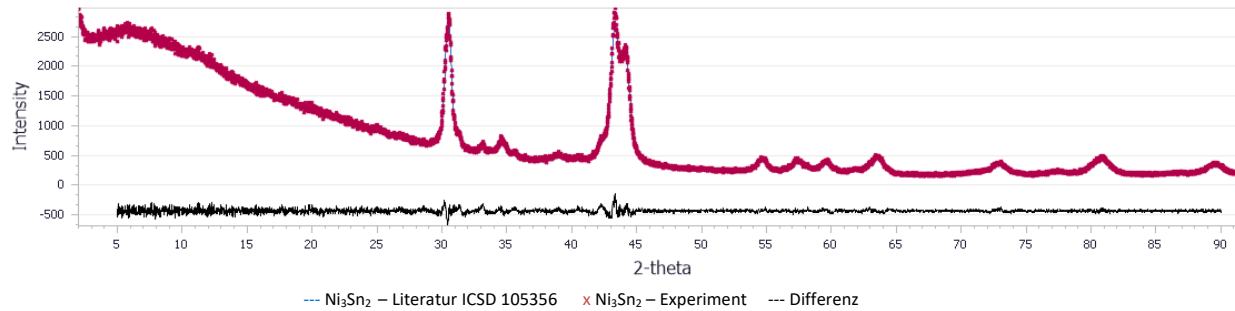


Abbildung 90: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni₃Sn₂ mit der Literatur.

Kapitel IV



| Raumgruppe | $a/\text{Å}$ | $b/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $P6_3/mmc$ (Nr.194) | 4.094(1) | 4.094(1) | 5.150(2) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.038, 0.028 |

Abbildung 91: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Ni_3Sn_2 – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Ähnlich wie bei Co_3Sn_2 gibt es auch bei Ni_3Sn_2 eine Tieftemperaturmodifikation η - Ni_3Sn_2 (TT, $P6_3/mmc$ (Nr. 194)) und eine Hochtemperaturmodifikation η' - Ni_3Sn_2 (HT, $Pnma$ (Nr. 62)). Das für hier wichtige TT - Ni_3Sn_2 entspricht einem teilweise gefüllten NiAs - Strukturtyp. Die Struktur (siehe Abb. 92) besitzt zwei Atomlagen von Ni (Ni1: $2a$ und Ni2: $2d$) und eine Atomlage von Sn ($2c$). Die Sn - Atome bilden eine hexagonal dichteste Packung mit einer Umgebung von elf Ni - Atomen. Die Ni - Atome auf der $2a$ - Lage besitzen eine oktaedrische Umgebung und eine trigonal bipyramidale Anordnung um die $2d$ - Lage. Jedoch ist die $2d$ - Lage statistisch halb besetzt, was zu Lücken in der Struktur führt, im Gegensatz zu der $2a$ - Lage, welche vollbesetzt ist. Bipyramiden sind untereinander über Kanten verknüpft und mit den Oktaedern über Flächen vernetzt. Die Oktaeder selbst sind untereinander ebenfalls über Flächen verbunden. Typische Bindungsabstände in Struktur sind 2.70 Å für Ni1-Sn, 2.37 Å für Ni2-Sn und 4.10 Å für Sn-Sn [342].

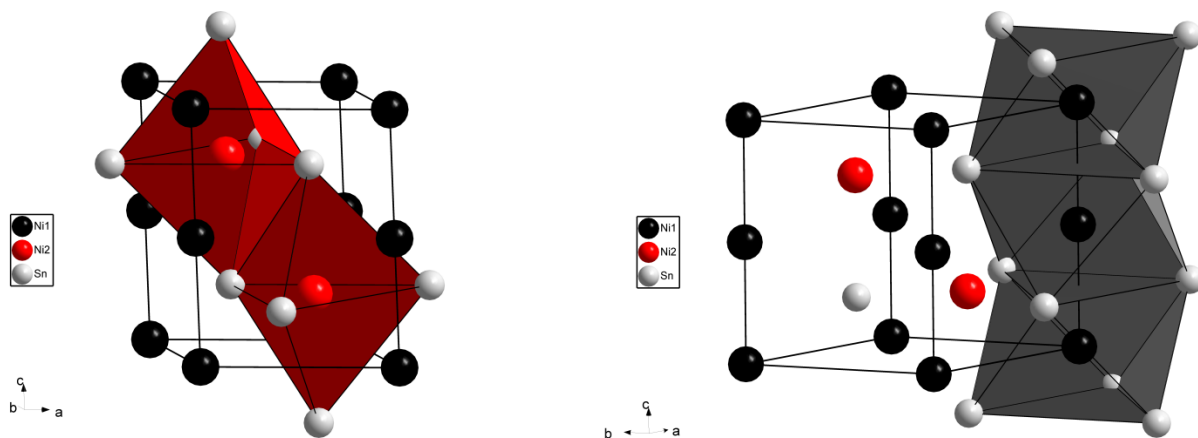


Abbildung 92: Darstellung der Kristallstruktur von η - Ni_3Sn_2 mit Sicht auf die kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden um das Ni2 - Atom (links) und auf die flächenverknüpften Oktaeder um das Ni1 - Atom.

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 93* eine nahezu 3:2 Zusammensetzung zwischen Nickel und Zinn und bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Kohlenstoff wurde jedoch nicht in das Spektrum mitaufgenommen, kommt jedoch vor, da die vorderen Signale diesem Element zuzuordnen sind. Die geringe Menge an Silizium lässt sich aus Abtragungen aus den verwendeten Glasgeräten erklären.

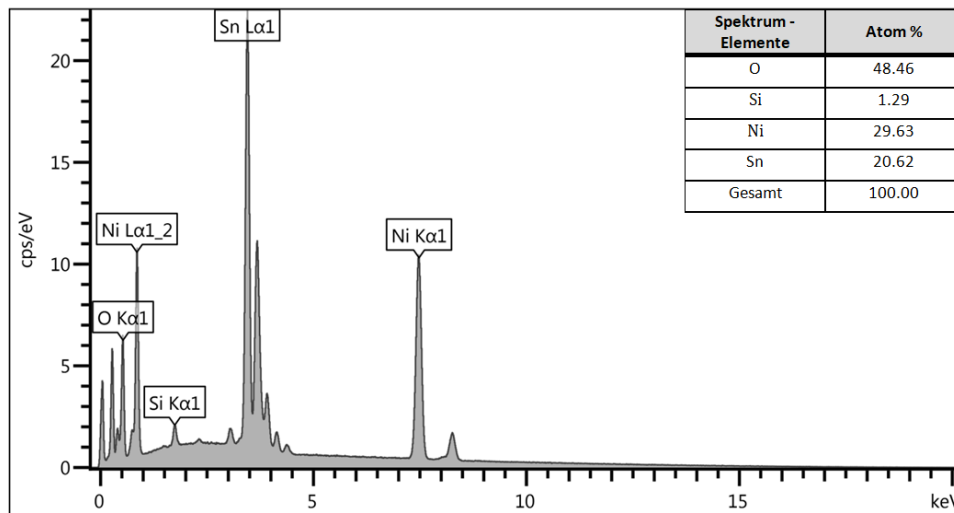


Abbildung 93: EDX - Aufnahme des produzierten Ni_3Sn_2 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 94*) der Ni_3Sn_2 - Nanopartikel findet man überwiegend elliptisch geformte Teilchen wieder, die stark ineinander verwachsen sind und sich zu ballartigen Gebilden zusammensetzen. Sie besitzen Größen zwischen 20 nm und 60 nm im Durchmesser und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und es dürfte ein rein epitaktisches Wachstum bzw. Agglomeration stattgefunden haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel dürfte wegen der elliptischen Form leicht in Richtung der *c* - Achse gewesen sein.

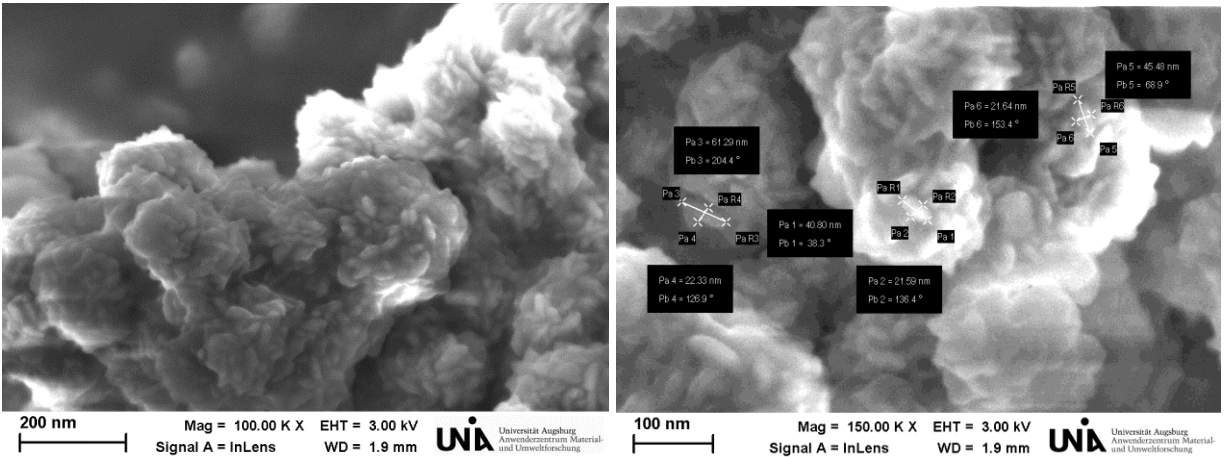


Abbildung 94: REM - Aufnahmen der Ni_3Sn_2 – Nanopartikel.

Ni_2Sn

Nach der Synthese von Ni_2Sn wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 95* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Ni_2Sn mit der hexagonalen Raumgruppe $P63/mmc$ (Nr. 194) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 4.125(1) \text{ \AA}$ und $c = 5.181(2) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 96*). Die Struktur von Ni_2Sn entspricht genau der von $\eta - \text{Ni}_3\text{Sn}_2$ mit der Raumgruppe $P63/mmc$ (Nr. 194). Der Unterschied ist jedoch, dass die $2d$ - Lage einen Besetzungsfaktor von 1 statt $\frac{1}{2}$ besitzt. Dabei sollten die Gitterparameter und Bindungslängen ungefähr gleich bleiben, ähnlich wie es sich zwischen Co_2Sn und Co_3Sn_2 verhält. Auch die Polyeder und Umgebungen der Ni - und Sn - Atome verändern sich nicht (siehe *Abb. 92*). Daraus ergibt sich natürlich noch die Tatsache, dass man Ni_2Sn und Ni_3Sn_2 röntgenographisch mit Hilfe eines Pulverdiffraktogramms nicht unterscheiden kann. Daher werden Methoden wie die energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) benötigt, um die beiden Verbindungen nicht zu verwechseln.

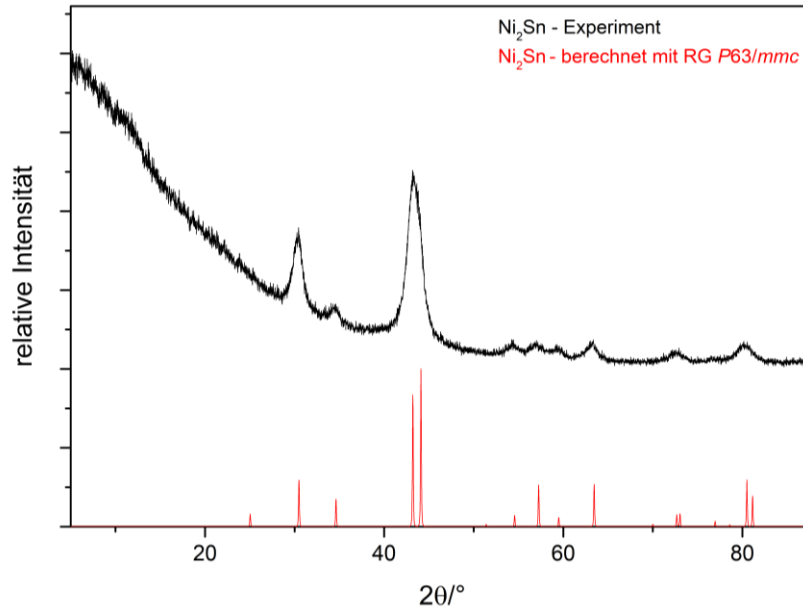
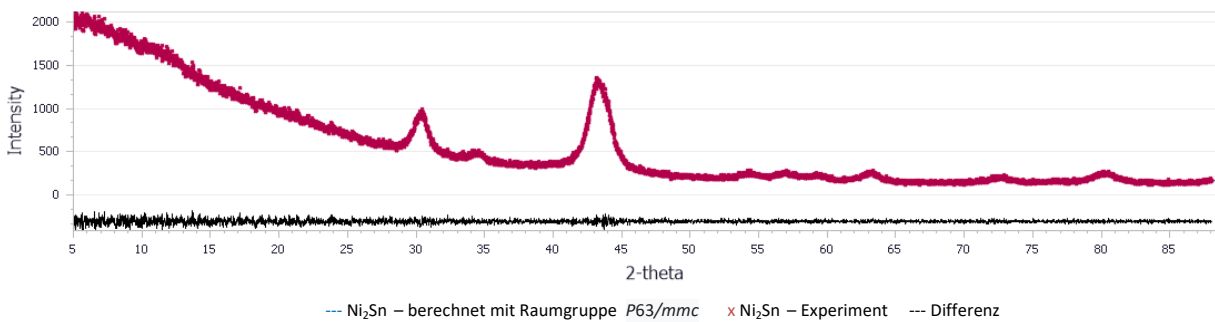


Abbildung 95: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni₂Sn mit der einem berechneten Pulverdiffraktogramm.



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $P63/mmc$ (Nr.194) | 4.125(1) | 4.125(1) | 5.181(2) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.036, 0.027 |

Abbildung 96: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Ni₂Sn – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 97* eine nahezu 2:1 Zusammensetzung zwischen Nickel und Zinn und bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen.

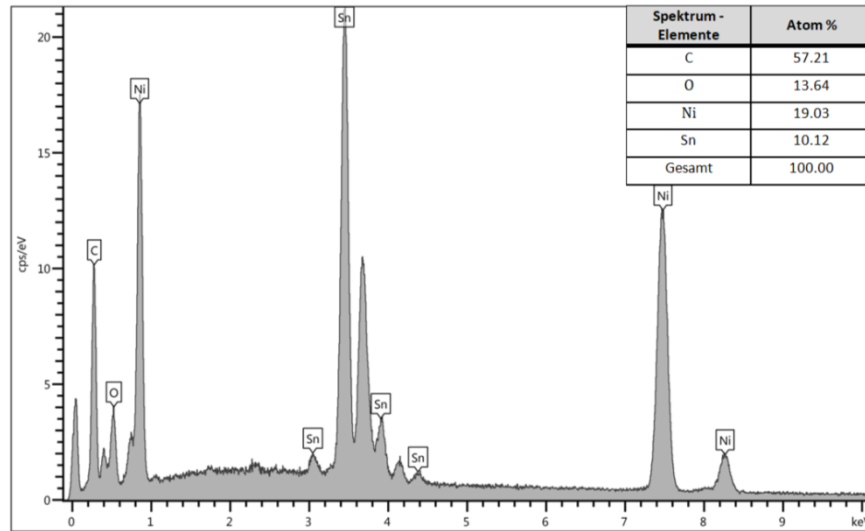


Abbildung 97: EDX - Aufnahme des produzierten Ni₂Sn mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 98*) der Ni₂Sn – Nanopartikel findet man kleine, sphärische Partikel wieder, die stark ineinander verwachsen sind und deshalb teilweise plattenförmige Gebilde formen. Die Größen der einzelnen Teilchen bewegen sich im Bereich von 30 nm bis 180. Aufgrund der Verwachsungen ist eine gewisse Polydispersität zu verzeichnen. Die Teilchen sind also bereits stark epitaktisch verwachsen bzw. agglomeriert. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel dürfte wegen der Gleichförmigkeit der Sphären isotrop gewesen sein.

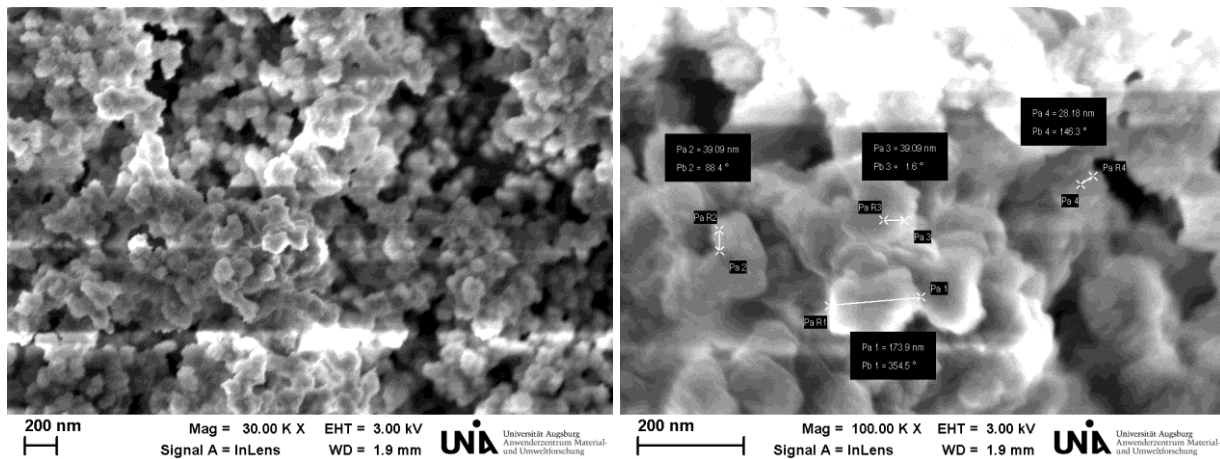


Abbildung 98: REM - Aufnahmen der Ni₂Sn – Nanopartikel.

Ni₃Sn

Nach der Synthese von Ni₃Sn wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 99* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Ni₃Sn mit der orthorhombischen Raumgruppe *Pmmnz* (Nr. 59) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 5.3344(3)$ Å, $b = 4.2765(1)$ Å und $c = 4.5399(4)$ Å (siehe *Abb. 100*).

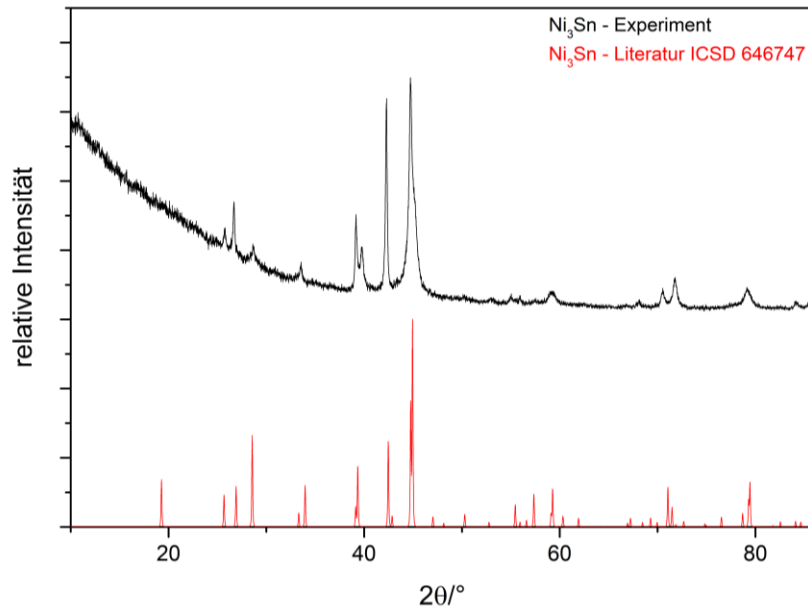
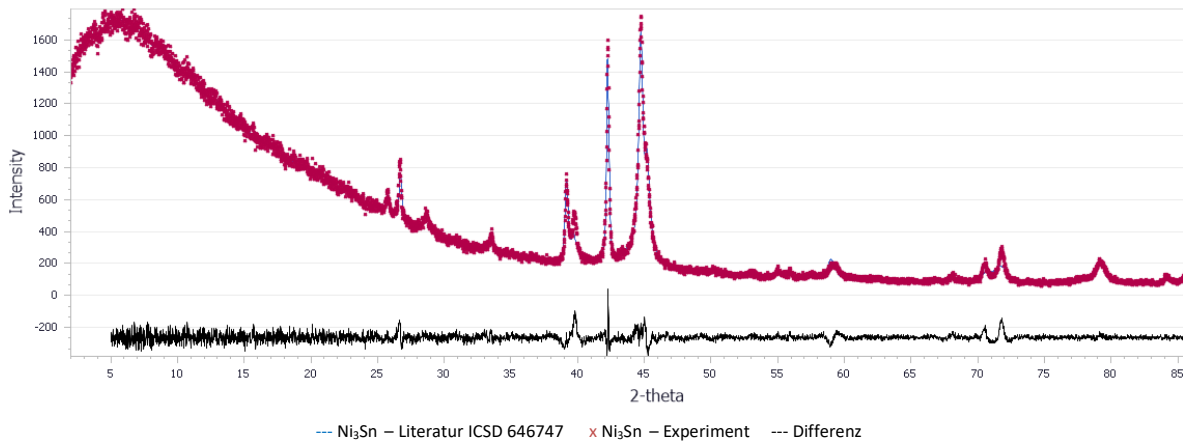


Abbildung 99: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni₃Sn mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{Å}$ | $b/\text{Å}$ | $c/\text{Å}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <i>Pmmnz</i> (Nr.59) | 5.3344(3) | 4.2765(1) | 4.5399(4) | $5 \leq 2\theta \leq 85$ | 0.056, 0.037 |

Abbildung 100: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Ni₃Sn – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Ni_3Sn besitzt zwei verschiedene Modifikationen: eine Tieftemperaturmodifikation γ – Ni_3Sn (Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194)) und eine Hochtemperaturmodifikation γ' – Ni_3Sn (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)). Jedoch existiert laut Shadangi et al. [343] eine weitere orthorhombische Hochtemperaturmodifikation k – Ni_3Sn mit der Raumgruppe $Pmmn$ (Nr. 59) und β' - Cu_3Ti - Struktur. Diese Modifikation wurde in dieser Arbeit erhalten. Betrachtet man die Kristallstruktur (siehe Abb. 101), so erkennt man zunächst zwei kristallographische Ni - Lagen ($\text{Ni}1:4f$, $\text{Ni}2:2b$) und eine Sn - Lage ($2a$). Die Umgebung von Ni1 ist dabei tetraedrisch und bei Ni2 findet man eine stark verzerrte quadratische Bipyramide wieder. Die Sn - Atome sind von 12 Ni - Atomen in einem verzerrten Icosaeder umgeben. Das Ni2 - Atom sitzt genau in der Lücke zwischen den verknüpften Tetraedern und bildet dort seine mit den Tetraedern flächenverknüpften Oktaeder aus. Die Oktaeder sind kantenverknüpft und die Bindungsabstände sind 2.64 Å für Ni1-Sn, 2.64 Å für Ni2-Sn und 3.67 Å für Sn-Sn.

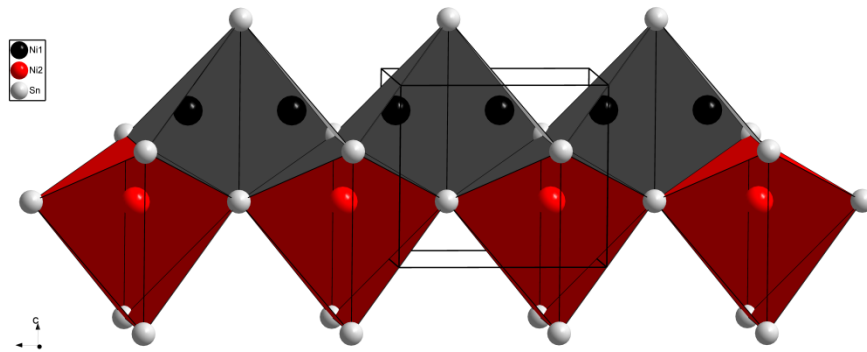


Abbildung 101: Kristallstruktur von k – Ni_3Sn mit Darstellung der verschiedenen Polyeder um das Ni1 - und Ni2 - Atom und deren Verknüpfung.

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in Abb. 102 eine nahezu 3.5:1 Zusammensetzung zwischen Nickel und Zinn und bestätigt zwar das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie, jedoch auch, dass ein Überschuss an Nickel vorhanden ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass ein Teil des Zinns beim Aufheizen auf 300 °C durch Verflüssigung am Boden abgesagt ist und verloren ging. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylenglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen.

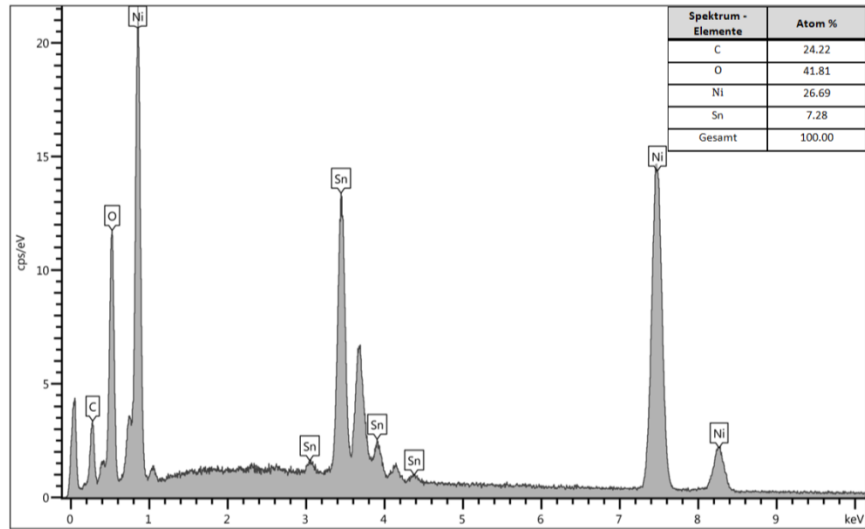


Abbildung 102: EDX - Aufnahme des produzierten Ni₃Sn mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM -Untersuchungen (siehe Abb. 103) der Ni₃Sn – Nanopartikel findet man überwiegend längliche, elongierte Teilchen wieder, die ineinander verwachsen sind. Die Stäbe bzw. Fasern besitzen Größen zwischen 90 nm und 130 nm in der Länge und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Auch hier dürfte die Ostwald – Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und es dürfte ein rein epitaktisches Wachstum bzw. Agglomeration stattgefunden haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel scheint wegen der elongierten Form in Richtung der *a* - Achse gewesen sein.

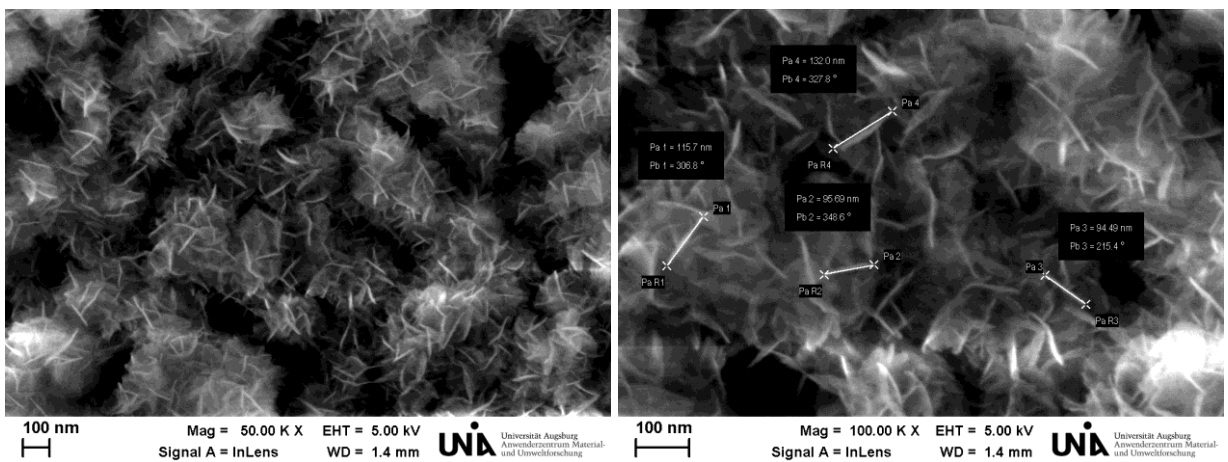


Abbildung 103: REM - Aufnahmen der Ni₃Sn – Nanopartikel.

Ni_3Sn_4

Nach der Synthese von Ni_3Sn_4 wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 104* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Ni_3Sn_4 mit der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 12.235(4) \text{ \AA}$, $b = 4.070(1) \text{ \AA}$ und $c = 5.218(2) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 105*).

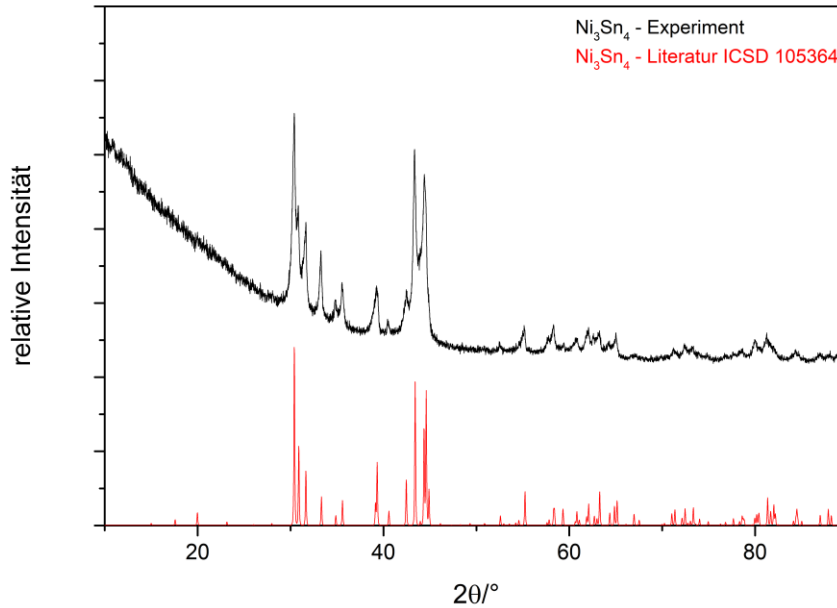
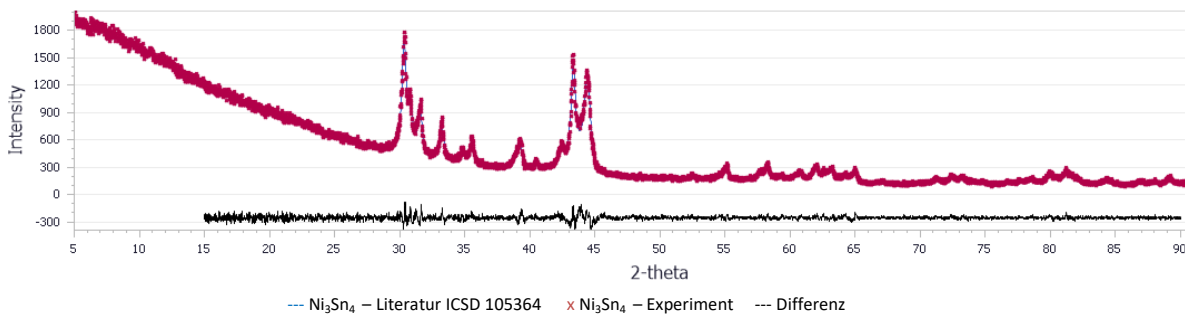


Abbildung 104: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni_3Sn_4 mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/° | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------|-----------------------------|
| $C2/m$ (Nr.12) | 12.235(4) | 4.070(1) | 5.218(2) | $15 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.054, 0.04 |

Abbildung 105: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Ni_3Sn_4 – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Ni_3Sn_4 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) und besitzt in der Struktur jeweils zwei Ni - Lagen (Ni1: $2a$, Ni2: $4i$) und zwei Sn - Lagen (Sn1: $4i$, Sn2: $4i$). Außerdem ist sie sehr ähnlich zu der Struktur von Ni_3Sn_2 , welches im teilweise aufgefüllten NiAs - Typ kristallisiert. Um Ni1 sind

kantenverknüpfte Oktaeder mit 4 Sn1 – und 2 Sn2 - Atomen aufgespannt, welche sich entlang der *b* - Achse schlauchartig zusammenfügen. Die Schläuche sind durch große Lücken in der Struktur (Koordinationszahl 10) in Richtung der *c* - Achse voneinander getrennt. Dagegen findet sich um die Ni2 -Position ein Heptaeder (verlängerte Quadratpyramide) aus 3 Sn1 - und 4 Sn2 - Atomen wieder. Sie sitzen zwischen den Schläuchen und sind sowohl untereinander als auch mit den Oktaedern flächenverknüpft. Die Kristallstruktur und dessen Polyeder sind in *Abb.* 106 gezeigt. Die Bindungsabstände sind 2.65 Å für Ni1-Sn1, 2.64 Å für Ni1-Sn2, 2.70 Å für Ni2-Sn1, 2.49 Å für Ni2-Sn2, 3.24 Å für Sn1-Sn2, 2.81 Å für Sn1-Sn1 und 3.10 Å für Sn2-Sn2 [344].

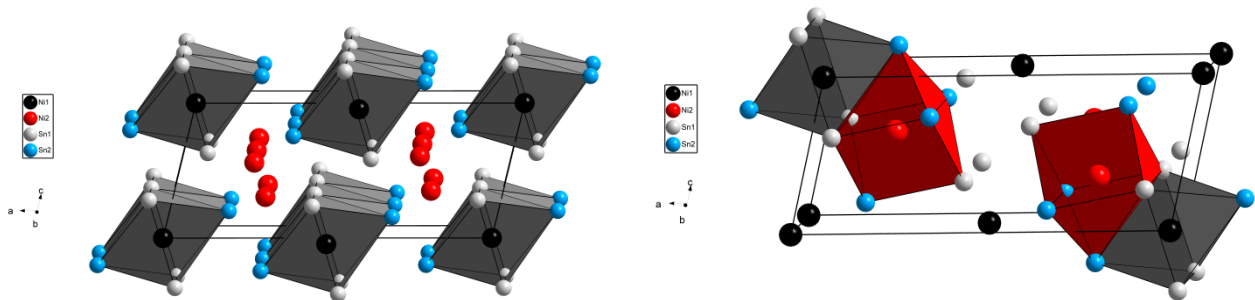


Abbildung 106: Kristallstruktur von Ni_3Sn_4 mit Darstellung der kantenverknüpften Oktaeder um das Ni1 - Atom (links) und der Heptaeder um das Ni2 - Atom (rechts).

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb.* 107 eine nahezu 3:4 Zusammensetzung zwischen Nickel und Zinn und bestätigt damit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Sauerstoff wurde jedoch nicht in das Spektrum mitaufgenommen, kommt jedoch vor, da die vorderen Signale diesem Element zuzuordnen sind.

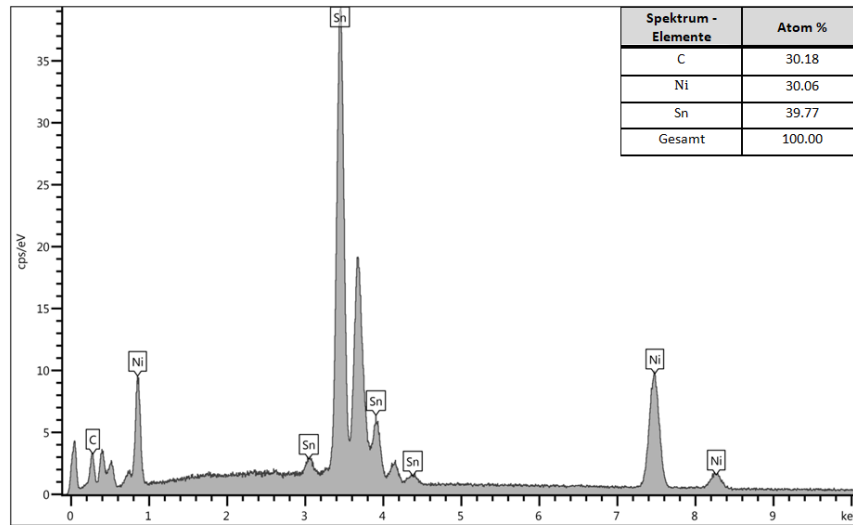


Abbildung 107: EDX - Aufnahme des produzierten Ni_3Sn_4 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 108*) der Ni_3Sn_4 – Nanopartikel findet man hauptsächlich sphärisch/elliptische Formen wieder, welche teilweise ineinander verwachsen sind. Die runden Partikel haben dabei Größen zwischen 20 nm und 40 nm und aufgrund der Verwachsungen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Die Teilchen sind also bereits stark epitaktisch verwachsen bzw. agglomeriert. Auch hier dürfte die Ostwald – Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und die Richtung des Wachstums dürfte isotrop oder leicht in Richtung der a - Achse von statten gegangen sein.

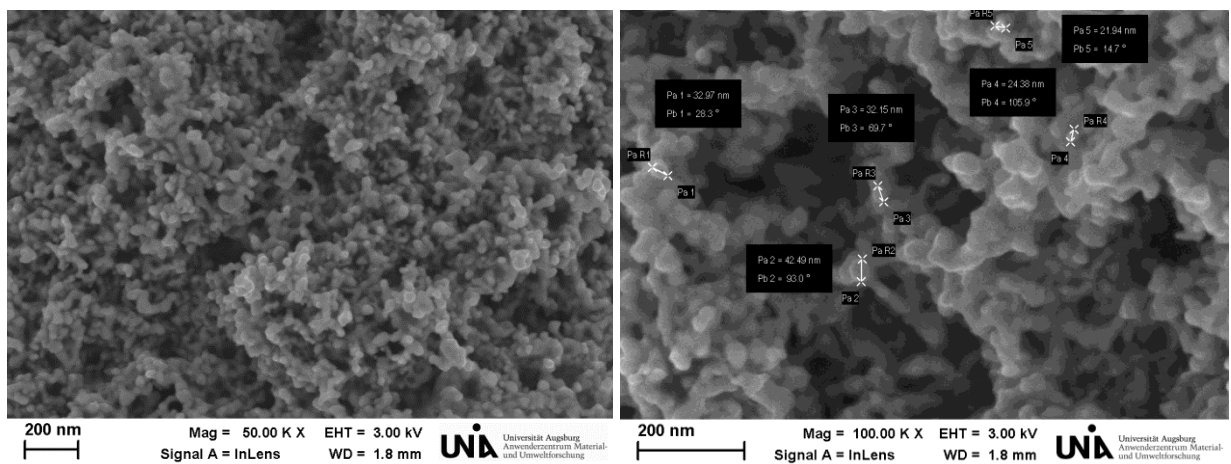


Abbildung 108: REM - Aufnahmen der Ni_3Sn_4 – Nanopartikel.

2.3 Mechanistische Beschreibungen zur Bildung der Co-Sn - und Ni-Sn - Verbindungen

Aufbauend auf den Synthesen für die Herstellung von Co-Sn – und Ni-Sn – Verbindungen lässt sich ein allgemeiner Mechanismus für die Reaktion zu den gewünschten Produkten erstellen. Man beginnt zunächst damit, dass sich die jeweiligen Salze mit bestimmter Stöchiometrie in Tetraethylenglykol lösen. Nach Zugabe eines Reduktionsmittels wie NaBH_4 bei höheren Temperaturen werden die Salze zu den jeweiligen Elementen reduziert und verteilen sich gleichmäßig nebeneinanderliegend in der Lösung bzw. backen teilweise zu Janus - artigen Partikeln zusammen. Nach weiterer Erhöhung der Temperatur und einer gewissen Zeit entstehen schließlich die gewünschten Endprodukte. Dieses Prinzip ist anhand des Beispiels einer beliebigen Co-Sn - Verbindung in *Abb. 109* illustriert. In diesem Mechanismus tauchen jedoch noch weitere interessante Effekte auf. Hierbei ist die elektrochemische Spannungsreihe zu nennen, die beschreibt, wie schnell ein Salz reduziert wird entsprechend der Höhe des Potentials des jeweiligen Salzes. Kobalt, Nickel und Zinn haben ein Standardpotential von E^0 ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$) = - 0.28 V, E^0 ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$) = - 0.23 V und E^0 ($\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$) = - 0.14 V [119]. Somit wird wegen des größten Wertes Zinn am leichtesten und schnellsten reduziert, was zur Folge hat, dass zunächst Zinn zum Element in der Lösung reduziert wird und dann zu einem späteren Zeitpunkt Kobalt oder Nickel. Daher kann man von einer gewissen Anlagerung von Kobalt oder Nickel um die Sn - Atome sprechen, auch wenn die Teilchen wahrscheinlich gleichverteilt in dem Reaktionsgemisch angeordnet sind. Nach dieser Bildung eines gleichverteilten Übergangszustands reagieren die enthaltenen Partikel miteinander. Dies beschreibt der sogenannte Kirkendall - Effekt [345–347], welcher darstellt, dass sich bei genügend hoher Temperatur bei zwei festen, aneinander liegenden Phasen das Volumen der einen Phase verringert, während sich bei der anderen Phase das Volumen vergrößert. Dabei sind die Diffusion von Festkörpern und die Diffusionskonstanten wichtig. Dieses Prinzip kann auch auf Systeme in flüssigen Medien übertragen werden, auch wenn noch keine Werte für die Diffusion von Kobalt oder Nickel in Zinn im flüssigen Medium vorhanden sind. Es ist nur bekannt, dass Kobalt abnormal schnell in Zinn diffundiert und Zinn als Templat für die Bildung des Co-Sn – Produkts agiert [293]. Abschließend ist auch noch interessant, dass man aus den Synthesen schlussfolgern kann, dass man umso mehr Energie (in Form von Temperatur) und Zeit für die Synthese eines Produktes braucht, je höher dessen Raumgruppe ist. Das heißt, dass zunächst metastabile Produkte gebildet werden, die eine niedrigere Raumgruppe besitzen und danach die thermodynamisch stabileren Materialien mit höherer Symmetrie synthetisiert werden können. Dies entspricht auch der Ostwald'schen Stufenregel [270].

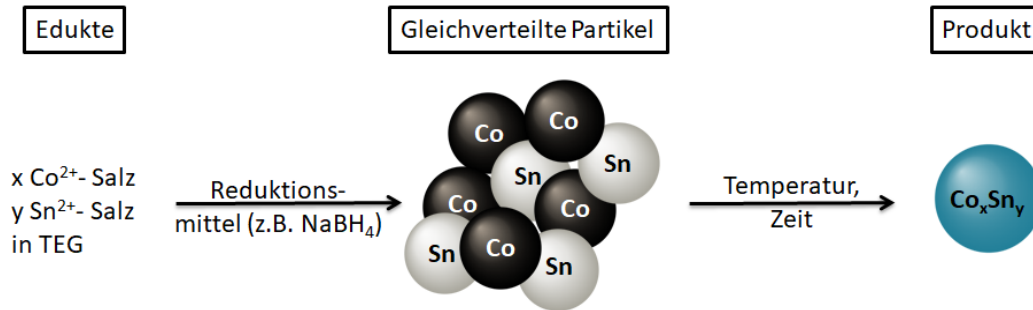


Abbildung 109: Beschreibung des Reaktionsmechanismus für die Synthese der Co-Sn - und Ni-Sn - Verbindungen am Beispiel einer beliebigen Co-Sn - Verbindung.

2.4 Bandstrukturkalkulationen zu den Co-Sn - und Ni-Sn - Verbindungen

Theoretische Rechnungen (DFT-LDA) zu den elektronischen Strukturen der Co-Sn - und Ni-Sn - Verbindungen mit den jeweiligen (schon oben beschriebenen) Raumgruppen wurden durchgeführt, um die elektrischen Eigenschaften und den Bindungszustände in den Materialien zu beleuchten. Die Bandstruktur von Co_3Sn_2 (siehe Abb. 110 links) zeigt, dass sich die Valenz – und Leitungsbänder überschneiden, weshalb man erwartungsgemäß von einer intermetallischen Verbindung ausgehen kann. Daher ist auch von Oxidationszuständen von 0 (oder nahe 0) bei den beteiligten Elementen in dem Material auszugehen. Die elektronische Zustandsdichte (siehe Abb. 110 rechts) stellt hingegen dar, dass hauptsächlich d - Orbitale für die Bindung in Co_3Sn_2 verantwortlich sind. Sie besetzen sowohl bindende Zustände in einem breiten Bereich unterhalb der Fermi - Energie E_F (0 - - 0.2 Ha), als auch antibindende Zustände oberhalb E_F . Die s - Orbitale zeigen sich in einem Bereich von - 0.25 Ha bis - 0.4 Ha. Geringe Anteile der Bindung gehen jedoch auch auf die p - Orbitale zurück, wie die Besetzung von bindenden und antibindenden Orbitalen nahe E_F widerspiegelt. Beobachtet man die restlichen Verbindungen der beiden Phasensysteme mit deren elektronischen Strukturen (siehe Anhang Abb. 159), so sind ebenfalls intermetallische Verbindungen mit ähnlichen Bindungsverhältnissen, wie gerade beschrieben, zu erkennen.

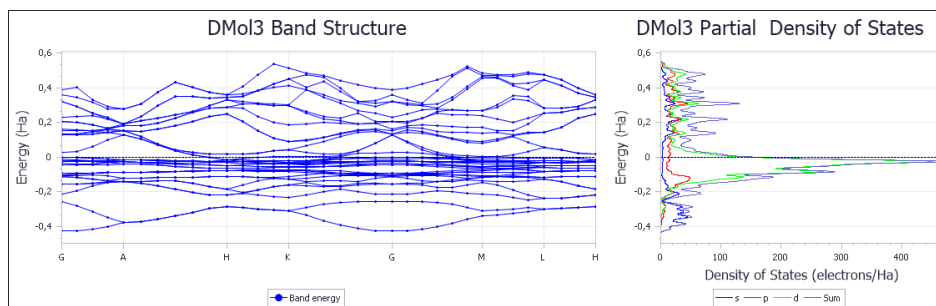


Abbildung 110: Bandstruktur (links) und DOS (rechts) für Co_3Sn_2 in der Raumgruppe $P63/mmc$ (Nr. 194).

3. Co-In - System

In dem binären Phasensystem, das aus Kobalt und Indium besteht, findet man neben α -Co und ϵ -Co auf der kobaltreichen Seite bzw. In auf der indiumreichen Seite zwei intermetallische, binäre Phasen (siehe Abb. 111). Diese thermodynamisch stabilen Verbindungen setzen sich aus CoIn_2 und CoIn_3 zusammen [348] und sind bereits kristallographisch untersucht (siehe Tabelle 10). Neben diesen Zusammensetzungen gibt es außerdem metastabile Phasen, welche nicht in dem Phasendiagramm aufgeführt sind und zu denen Co_3In_2 und CoIn zählen [348]. Sie entstehen bei niedrigen Temperaturen von 200 °C - 250 °C.

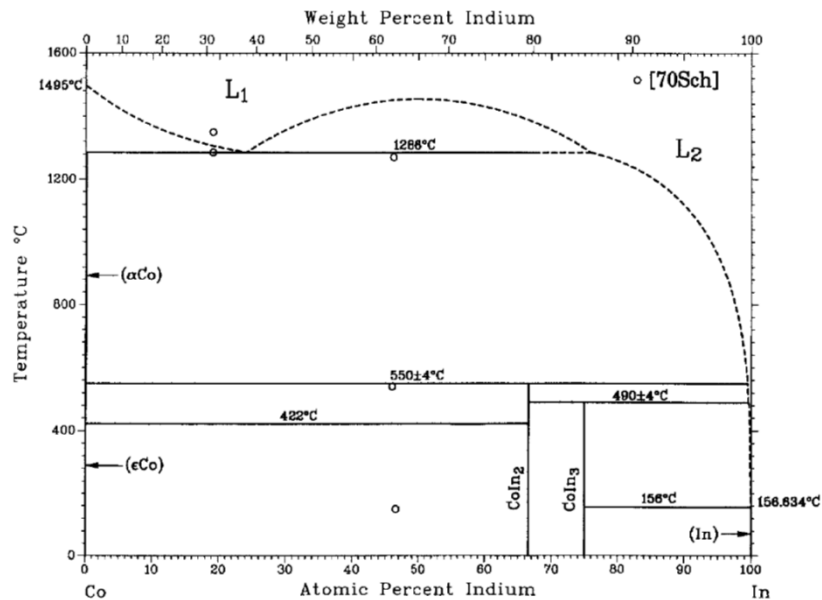


Abbildung 111: Darstellung des Co-In - Phasendiagramms [348]. [Wiederverwendet mit Genehmigung von Springer Nature Switzerland AG © 2018]

Tabelle 10: Auflistung der verschiedenen Phasen des Co-In - Phasendiagramms mit Zusammensetzungen und Kristallstrukturen [348–351].

| Phase | Zusammensetzung at.% In | Pearson - Symbol | Raumgruppe | Typ | Gitterparameter [nm] | | |
|-----------------|-------------------------|------------------|--------------|-----------------|----------------------|--------|---------|
| | | | | | a | b | c |
| α -Co | 0 bis ~ 0.2 | cF4 | $Fm\bar{3}m$ | Cu | 0.35446 | | |
| ϵ -Co | 0 bis ~ 0.2 | hP2 | $P6_3/mmc$ | Mg | 0.25071 | | 0.40695 |
| CoIn_2 | ~ 66.7 | oF48 | Fddd | CuMg_2 | 0.9218 | 0.5393 | 1.7845 |
| CoIn_3 | ~ 75 | tP16 | PA_2/mnm | CoGa_3 | 0.68282 | | 0.70908 |
| In | ~ 100 | tI2 | $I4/mmm$ | In | 0.32522 | | 0.49507 |

Diese Co-In - Verbindungen lassen sich hauptsächlich durch Sintern bei hohen Temperaturen [351–353] herstellen. Jedoch benötigt diese Technik teilweise hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten und Partikelgrößen im Nanometerbereich sind schwer zu handhaben. Jedoch gibt es auch Möglichkeiten, mit denen die Temperatur und die Zeit deutlich erniedrigt und die erhaltenen Partikel verkleinert und morphologisch bzw. stöchiometrisch gesteuert werden können. Bei diesen Flüssigphasensynthesen gibt es allerdings in der zurzeit bekannten Literatur keinerlei Beispiele für die Herstellung von Nanopartikeln durch Bottom-up - Methoden von binären Verbindungen in dem Co-In - Phasensystem. Auch Top-down - Methoden konnten nicht gefunden werden. Zudem finden sich kaum Eigenschaften zu diesen Materialien. Poettgen et al. [351] findet lediglich heraus, dass CoIn_3 einen schwachen Pauli Paramagnetismus besitzt.

Das Ziel dieses Abschnittes in Kapitel IV ist es deshalb die beiden Co-In - Verbindungen des Phasendiagramms durch Polyolprozesse herzustellen. Diese Synthesen sollen miteinander durch Pulverdiffraktometrie verglichen und ein Reaktionsmechanismus daraus erstellt werden. Anschließend wird die Morphologie und Größe der Produkte mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Diese ganzheitliche Untersuchung des Systems basierend auf Nanosynthesen soll daher dabei helfen es besser zu verstehen und zukünftige Synthesen zu optimieren.

3.1 Synthesen der intermetallischen Co-In - Verbindungen

Flüssigphasensynthesen für die Herstellung der nanoskaligen Co-In - Materialien

Für die Synthese der Co-In - Verbindungen wurden ähnliche Polyolsynthesen wie bei den Co-Sn - Nanosynthesen verwendet. Zunächst wurden die Ausgangsmaterialien $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und InCl_3 in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen (siehe Tabelle 11) eingewogen und in einem 100 ml Rundkolben zu einer 20 ml Tetraethylenglykol - Lösung gegeben. Die Lösung wurde anschließend 1 h bei 120 °C unter Vakuum magnetisch gerührt, damit Verunreinigungen (zum Beispiel Wasser) entfernt wurden und sich die Edukte besser lösen beziehungsweise verteilen konnten. Im folgenden Schritt wurde das Gemisch auf 150 °C unter N_2 erhitzt und ein fünffacher molarer Überschuss an NaBH_4 zugegeben. Die zuvor violette Lösung wurde sofort schwarz nach der Zugabe des starken Reduktionsmittels. Die Synthese wurde noch 3 h bei 150 °C unter N_2 gehalten, damit sich ein Zwischenprodukt aus gleichverteilten Kobalt - und Indium - Partikeln bilden konnte. Dies war nötig, da sich das Indium sonst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen am Boden durch Flüssigwerdung (Schmelzpunkt 156.6 °C) abgesetzt hätte und nicht mit den Kobalt - Partikeln reagieren hätte können. Im nächsten Teil der Synthese wurde die Reaktionslösung je nach gewünschtem Produkt für eine definierte Zeit bei einer bestimmten Temperatur refluxiert (siehe Tabelle 11). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und

Zentrifugation für 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol wurde das schwarze Produkt schließlich in einem Exsikkator für 24 h getrocknet.

Tabelle 11: Reaktionsbedingungen der Co-In-Nanopartikelsynthesen.

| Produkt | Stöchiometrisches Verhältnis Co:In | Synthesetemperatur | Synthesezeit |
|-------------------|------------------------------------|--------------------|--------------|
| CoIn ₃ | 1:3 | 200 °C | 3 h |
| CoIn ₂ | 1:6 | 300 °C | 168 h |

3.2 Ergebnisse und Resultate der Co-In - Synthesen

CoIn₃

Nach der Synthese von CoIn₃ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 112* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines CoIn₃ mit der tetragonalen $P4_2/mnm$ (Nr. 136) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 6.8353(6)$ Å und $c = 7.0870(8)$ Å (siehe *Abb. 113*).

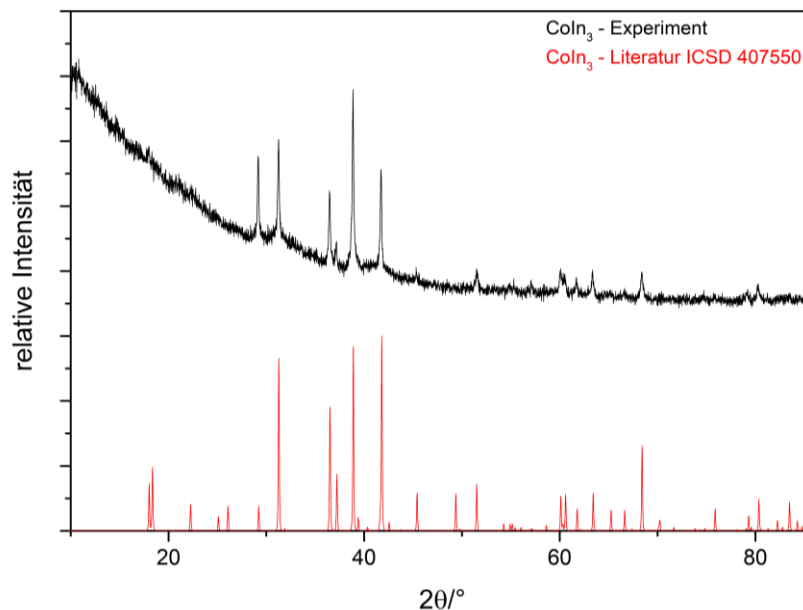
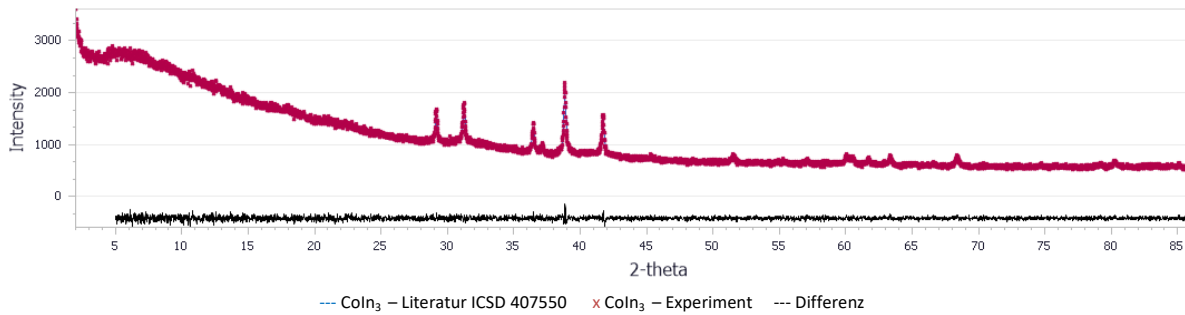


Abbildung 112: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten CoIn₃ mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $P4_2/mnm$ (Nr.136) | 6.8353(6) | 6.8353(6) | 7.0870(8) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.029, 0.022 |

Abbildung 113: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der CoIn_3 – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

CoIn_3 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mnm$ (Nr. 136) und ähnelt der Struktur des CoGa_3 -Typs. Die Kristallstruktur (siehe Ab. 114) besitzt drei kristallographische Lagen mit zwei In - Positionen (In1: 4c, In2: 8j) und einer Co - Lage (4f). In2 bildet dabei $3^2.4.3.4$ - Netze aus, welche in Richtung der c - Achse um das In1 - Atom einen leicht verzerrten Würfel und um die Co - Atome ein trigonales Prisma ausbilden. Jedoch ist nur die Hälfte der trigonalen Prismen von den Co - Atomen besetzt. Dies hat zur Folge, dass sich Paare von gefüllten und leeren trigonalen Prismen in einer gestaffelten Anordnung in Bezug auf die vierfache Schraubenachse abwechseln. Die Umgebung der anderen beiden Atomsorten ist aber mit dieser Beschreibung noch nicht vollständig. So hat Kobalt zwei weitere In1 - Atome in seiner Nähe und bildet somit mit acht In - Partnern ein zweifach überkapptes, trigonales Prisma aus, welche zueinander flächenverknüpft sind. Bei In1 kommen zu den acht In2 – Atomen zusätzlich 2 Co - Atome zu dessen Umgebung hinzu, was zu einem zweifach überkappten Würfel als Umgebungspolyeder führt. Die In2 - Atome selbst sind von vier In1 - Atomen und drei Co - Atomen umgeben. Die Bindungsabstände in der Kristallstruktur betragen 2.90 Å bei Co-Co, 2.60 Å bei Co-In1, 2.61 Å bei Co-In2, 3.55 Å bei In1-In1, 3.11 Å bei In1-In2 und 2.98 Å bei In2-In2 [351].

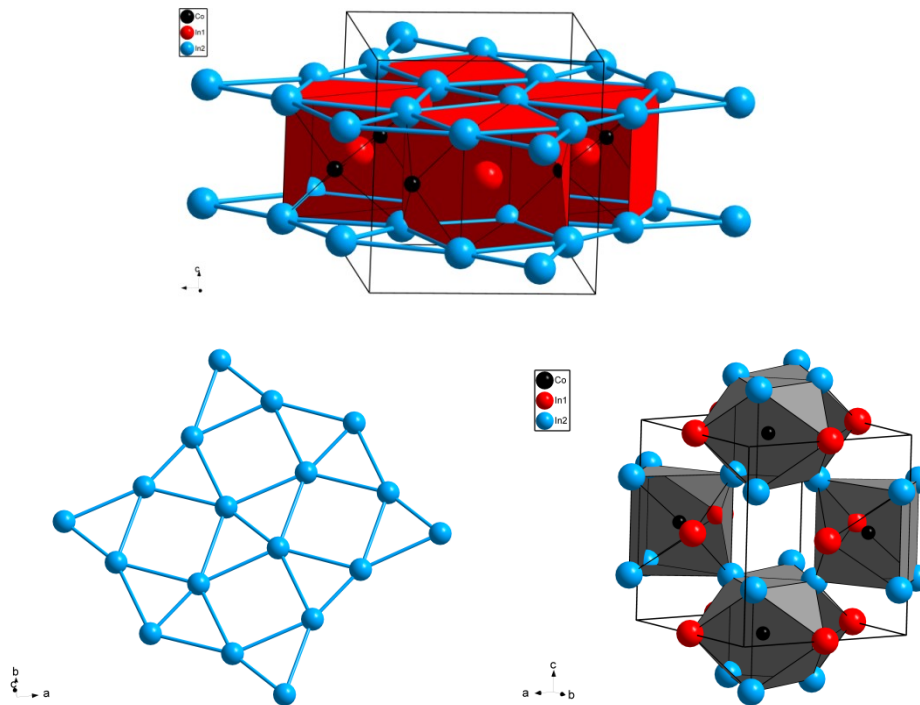


Abbildung 114: Kristallstruktur von CoIn_3 mit Darstellung der zweifach überkappten Würfel um die In1 - Atome mit $3^2.4.3.4$ - Netzen (oben), eines einzelnen $3^2.4.3.4$ - Netzes aus In2 - Atomen (links unten) und der zweifach überkappten, trigonalen Prismen um das Co - Atom (rechts unten).

Die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 115* eine nahezu 1:2 Zusammensetzung zwischen Kobalt und Indium und bestätigt nicht ganz das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Erklärbar ist dieses Ergebnis dadurch, dass Indium während der Reaktion durch Verflüssigung am Boden abgesackt ist und für ein komplett stöchiometrisches Produkt nicht mehr zur Verfügung stand. Daher ist auch noch von Kobalt - Nebenphase auszugehen, was man aber im Pulverdiffraktogramm wegen der Cu - Quelle nicht sieht. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylenglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen.

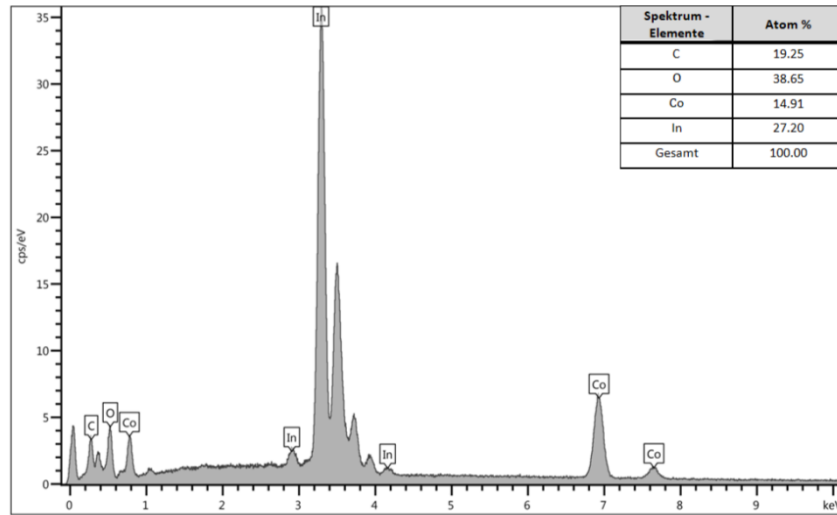


Abbildung 115: EDX - Aufnahme des produzierten CoIn_3 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 116*) der CoIn_3 – Nanopartikel findet man hauptsächlich sphärisch/elliptische Formen wieder, welche teilweise ineinander verwachsen sind. Die runden Partikel haben dabei Größen zwischen 30 nm und 40 nm und aufgrund der Verwachsungen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Die Teilchen sind also bereits stark epitaktisch verwachsen bzw. agglomeriert. Auch hier dürfte die Ostwald – Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und die Richtung des Wachstums dürfte isotrop von statten gegangen sein.

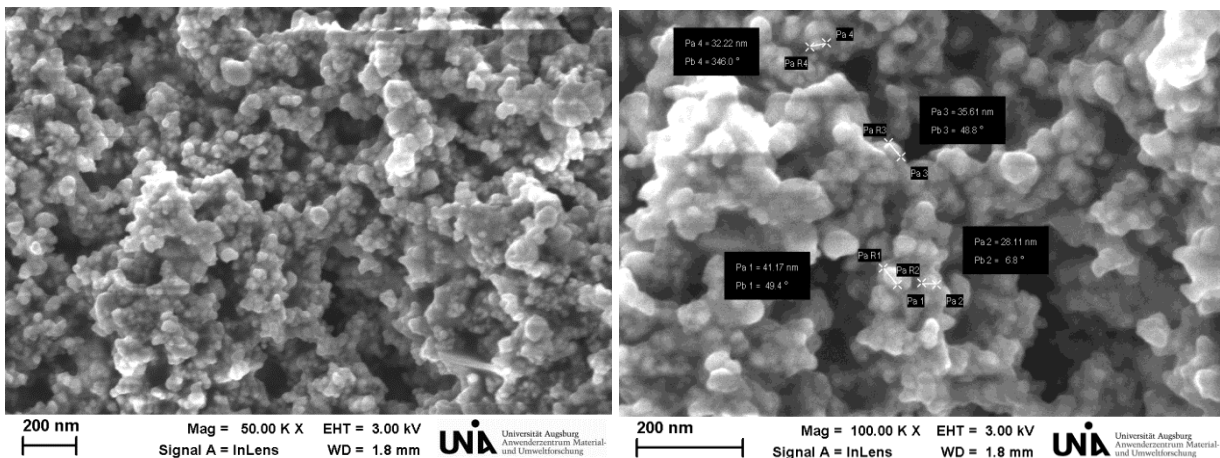


Abbildung 116: REM - Aufnahmen der CoIn_3 – Nanopartikel.

CoIn₂

Nach der Synthese von CoIn₂ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellten sich mehrere kristalline Produkte heraus, deren Pulverdiffraktogramm *Abb. 117* zeigt. Neben CoIn₂ konnten In₂O₃ und CoIn₃ als weitere Phasen festgestellt werden. Die CoIn₂ – Phase ließ sich in orthorhombischen Raumgruppe *Fddd* (Nr. 70) indizieren und verfeinern mit den Gitterkonstanten $a = 9.40(1) \text{ \AA}$, $b = 17.83(3) \text{ \AA}$ und $c = 5.28(6) \text{ \AA}$. Eine Rietveldverfeinerung war wegen den anderen Phasen nicht sinnvoll. Grund für diese unerwünschten Phasen war der Überschuss an Indium (Co:In = 1:6), jedoch konnte ohne diesen überhaupt kein CoIn₂ synthetisiert werden. Das restliche Indium, das nicht mit Kobalt reagiert hat, blieb übrig und oxidierte an der Luft zu In₂O₃.

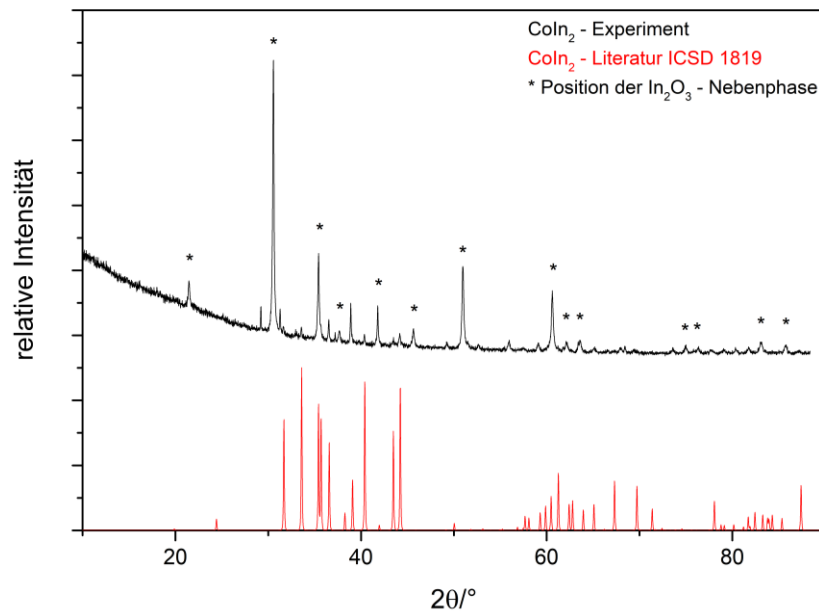


Abbildung 117: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten CoIn₂ mit der Literatur.

CoIn₂ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fddd* (Nr. 70) und besitzt den Strukturtyp von CuMg₂. Es liegen drei kristallographische Lagen mit zwei verschiedenen In - Positionen (In1: 16e, In2: 16f) und einer Co - Lage (16f) vor. Kobalt wird dabei in der Kristallstruktur (siehe *Abb. 118*) von 8 In - Atomen (4 In1 und 4 In2) in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben. Die In - Antiprismen sind dabei abwechselnd in den Richtungen $a + b$ und $a - b$ angeordnet. Außerdem lassen sich in der Struktur zwei sich verschiedene Netzwerke der unterschiedlichen In - Atome erkennen. Bei In1 finden sich bienenwabenförmige Schichten vor und bei In2 spiralförmige Netzwerke. Dabei ist In1 von 4 Co - Atomen tetraedrisch und In2 von 4 Co - Atomen und einem In1 quadratisch - pyramidal umgeben. Die Bindungsabstände betragen 2.68 Å bei Co-In1, 2.74 Å bei Co-In2, 3.01Å bei In1-In1, 3.29 Å bei In1-In2 und 3.00 Å bei In2-In2 [352].

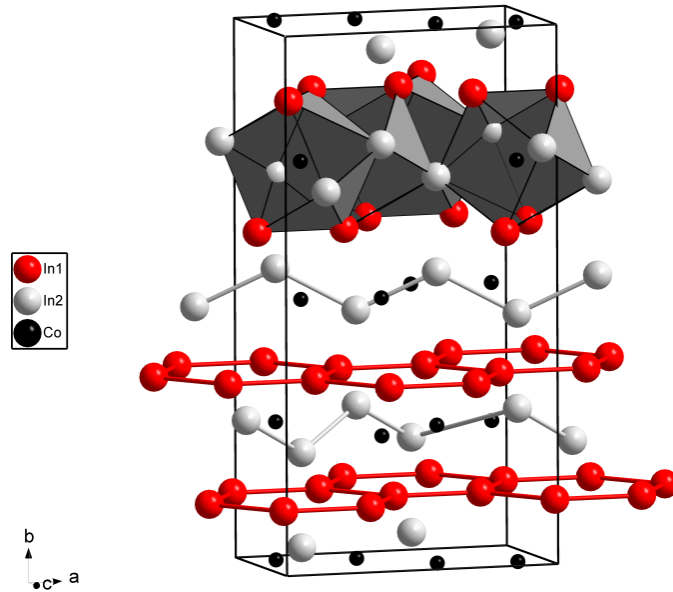


Abbildung 118: Kristallstruktur von CoIn_2 mit der Darstellung der quadratisch - antiprismatischen Umgebung der Co - Atome, der bienenwabeförmigen Schicht aus In1 - Atomen und der spiralförmigen Netzwerke aus In2 - Atomen.

Die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 119* eine nahezu 2:3.5 Zusammensetzung zwischen Kobalt und Indium. Dadurch, dass es so viele verschiedene Phasen gibt, ist es nicht verwunderlich, dass das EDX nicht die perfekte Stöchiometrie zeigt und es spiegelt lediglich eine Mischung aus den drei Phasen, die im Pulverdiffraktogramm angezeigt werden, wieder. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) oder aus den vorhandenen Oxiden stammen.

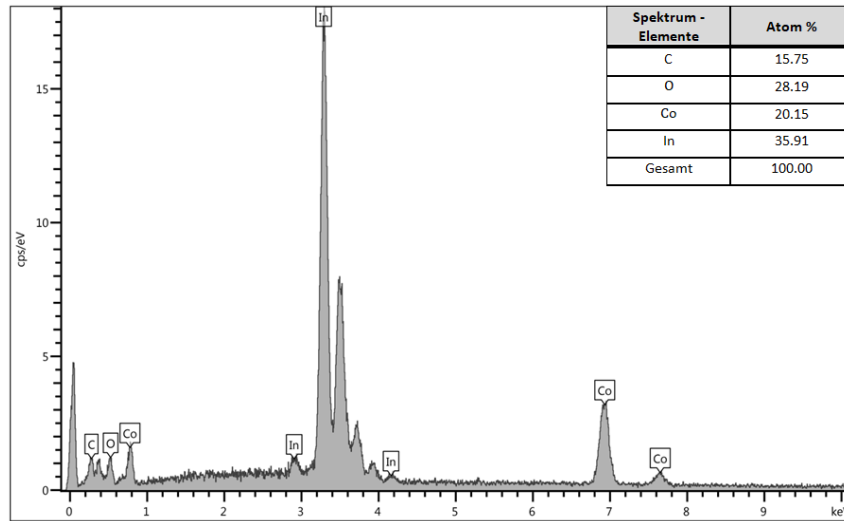


Abbildung 119: EDX - Aufnahme des produzierten CoIn_2 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 120*) der CoIn_2 – Nanopartikel findet man hauptsächlich sphärische Formen wieder, welche teilweise ineinander verwachsen sind. Die runden Partikel haben dabei Größen zwischen 33 nm und 52 nm und aufgrund der geringen Verwachsungen ist eine gewisse Monodispersität zu verzeichnen. Die Teilchen sind also leicht epitaktisch verwachsen bzw. agglomeriert. Auch hier dürfte die Ostwald – Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und die Richtung des Wachstums dürfte isotrop von statten gegangen sein.

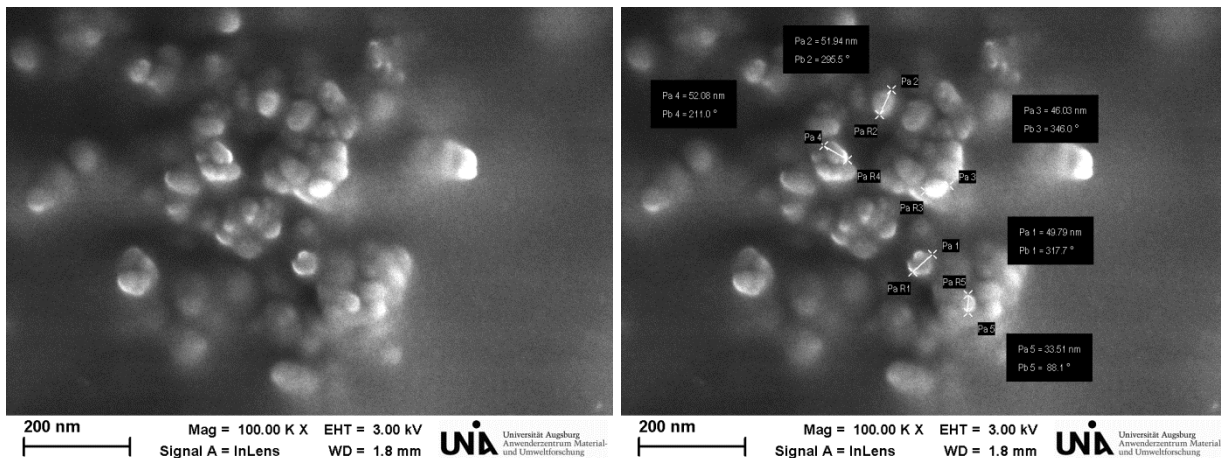


Abbildung 120: REM - Aufnahmen der CoIn_2 – Nanopartikel.

4. Ni-In - System

In dem binären Phasensystem, das aus Nickel und Indium besteht, findet man neben Ni auf der nickelreichen Seite bzw. In auf der indiumreichen Seite intermetallische, binäre Phasen (siehe *Abb. 121*). Diese thermodynamisch stabilen Verbindungen setzen sich aus Ni_3In_7 , Ni_2In_3 , $\delta\text{-NiIn}$, $\epsilon\text{-NiIn}$, $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$, Ni_2In , $\gamma\text{-Ni}_3\text{In}$ und $\gamma'\text{-Ni}_3\text{In}$ zusammen [284]. Diese Materialien sind bereits kristallographisch untersucht (siehe Tabelle 12). Neben diesen Zusammensetzungen gibt es außerdem eine metastabile Phase, welche nicht in dem Phasendiagramm aufgeführt ist und zu der Ni_5In_3 zählt [354]. Die monokline Raumgruppe dieser Verbindung ist C2 (Nr. 5) und besitzt eine isotype Struktur zu Ni_5Ge_3 .

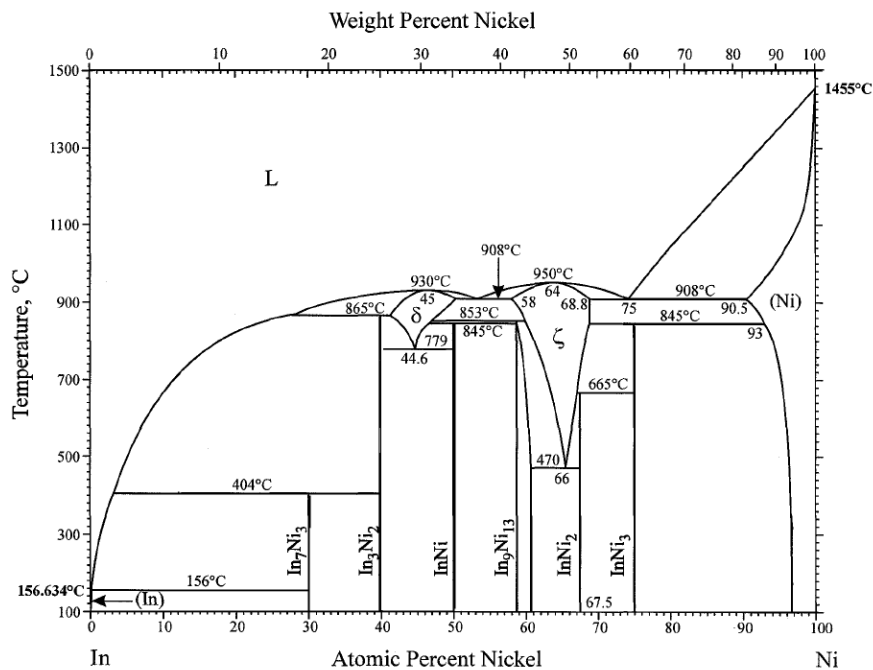


Abbildung 121: Darstellung des Ni-In - Phasendiagramms [284]. [Wiederverwendet mit Genehmigung von Springer Nature Switzerland AG © 2018]

Tabelle 12: Auflistung der verschiedenen Phasen des Ni-In - Phasendiagramms mit Zusammensetzungen und Kristallstrukturen [349, 284, 355–358].

| Phase | Zusammensetzung at.% In | Pearson - Symbol | Raumgruppe | Typ | Gitterparameter [nm] | | |
|----------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------|----------|----------|
| | | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| Ni | 0 bis ~ 10.6 | <i>cF4</i> | <i>Fm$\bar{3}m$</i> | Cu | 0.35241 | | |
| Ni ₃ In ₇ | 70 | <i>cI40</i> | <i>Im$\bar{3}m$</i> | Ge ₇ Ir ₃ | 0.918 | | |
| Ni ₂ In ₃ | 60 | <i>hP5</i> | <i>P$\bar{3}m1$</i> | Al ₃ Ni ₂ | 0.4396 | | 0.5306 |
| δ-NiIn | ~ 49.5 bis ~ 58.8 | <i>cP2</i> | <i>Pm$\bar{3}m$</i> | CsCl | 0.3093 | | |
| ε-NiIn | 50 | <i>hP6</i> | <i>P6/mmm</i> | CoSn | 0.4537 | | 0.4345 |
| Ni ₁₃ In ₉ | ~ 38 bis ~ 42 | <i>mC44</i> | <i>C2/m</i> | In ₉ Pt ₁₃ | 0.418 | | 0.515 |
| Ni ₂ In | ~ 33.3 | <i>hP6</i> | <i>P6₃/mmc</i> | Ni ₂ In | 0.4179 | | 0.5131 |
| γ-Ni ₃ In | ~ 25 | <i>hP8</i> | <i>P6₃/mmc</i> | Ni ₃ Sn | 0.5320 | | 0.4242 |
| γ'-Ni ₃ In | ~ 25 | <i>cP4</i> | <i>Pm$\bar{3}m$</i> | AuCu ₃ | 0.3762 | | |
| In | ~ 100 | <i>tI2</i> | <i>I4/mmm</i> | In | 0.32522 | | 0.49507 |

Diese Ni-In - Verbindungen lassen sich durch verschiedene Synthesemethoden herstellen. Dazu zählen Sintern bei hohen Temperaturen und die Laserabscheidung [359, 360]. Jedoch benötigen diese Techniken teilweise hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten oder es entstehen Probleme mit der Zusammensetzung und/oder gewünschten Morphologie, da Indium einen deutlich geringeren Schmelzpunkt als Nickel besitzt. Jedoch gibt es auch Möglichkeiten mit denen die Temperatur und die Zeit deutlich erniedrigt und die erhaltenen Partikel verkleinert und morphologisch bzw. stöchiometrisch gesteuert werden können. Bei diesen Flüssigphasensynthesen gibt es allerdings in der zurzeit bekannten Literatur keinerlei Beispiele für die Herstellung von Nanopartikeln durch Bottom-up - Methoden von binären Verbindungen in dem Ni-In - Phasensystem. Zudem finden sich kaum Eigenschaften zu diesen Materialien. Buschow et al. [361] schreibt, dass wegen des geringen magnetischen Moments Ni₂In – Typ - Verbindungen im Bulk - Material schlechte Kandidaten für Magneto - optische Anwendungen sind. Dieses geringe Moment bestätigt Hsu und seine Mitarbeiter [362] in theoretischen Rechnungen mit 0.08 μ_B .

Das Ziel dieses Abschnittes in Kapitel IV ist es deshalb alle Ni-In - Verbindungen des Phasendiagramms durch Polyolprozesse herzustellen. Diese Synthesen sollen miteinander durch Pulverdiffraktometrie verglichen und ein Reaktionsmechanismus daraus erstellt werden. Anschließend wird die Morphologie und Größe der Produkte mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt. Diese ganzheitliche Untersuchung des Systems

basierend auf Nanosynthesen soll daher dabei helfen es besser zu verstehen und zukünftige Synthesen zu optimieren.

4.1 Synthesen der intermetallischen Ni-In - Verbindungen

Flüssigphasensynthesen für die Herstellung der nanoskaligen Ni-In - Materialien

Für die Synthese der Ni-In - Verbindungen wurden ähnliche Polyolsynthesen wie bei den Ni-Sn - Nanosynthesen verwendet. Zunächst wurden die Ausgangsmaterialien $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und InCl_3 in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen (siehe Tabelle 13) eingewogen und in einem 100 ml Rundkolben zu einer 20 ml Tetraethylenglykol - Lösung gegeben. Die Lösung wurde anschließend 1 h bei 120 °C unter Vakuum magnetisch gerührt, damit Verunreinigungen (zum Beispiel Wasser) entfernt wurden und sich die Edukte besser lösen beziehungsweise verteilen konnten. Im folgenden Schritt wurde das Gemisch auf 150 °C unter N_2 erhitzt und ein fünffacher molarer Überschuss an NaBH_4 zugegeben. Die zuvor grün - gelbe Lösung wurde sofort schwarz nach der Zugabe des starken Reduktionsmittels. Die Synthese wurde noch 3 h bei 150 °C unter N_2 gehalten, damit sich ein Zwischenprodukt aus gleichverteilten Nickel - und Indium - Partikeln bilden konnte. Dies war nötig, da sich das Indium sonst beim Erhitzen auf höhere Temperaturen am Boden durch Flüssigwerdung (Schmelzpunkt 156.6 °C) abgesetzt hätte und nicht mit den Nickel - Partikeln reagieren hätte können. Im nächsten Teil der Synthese wurde die Reaktionslösung je nach gewünschtem Produkt für eine definierte Zeit bei einer bestimmten Temperatur refluxiert (siehe Tabelle 13). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zentrifugation für 10 min bei einer Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 25000 und mehrmaligen Waschen mit Aceton und Ethanol wurde das schwarze Produkt schließlich in einem Exsikkator für 24 h getrocknet.

Bei den Verbindungen mit einem Nickelüberschuss in der Verbindung (Ni_3In , Ni_2In , $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$) erhielt man nach dieser Synthese nur amorphe Partikel, wie die Ergebnisse und Resultate der Ni-In - Synthesen in den Pulverdiffraktogrammen zeigen. Deshalb wurden die Proben nochmals bei 800 °C für 2 d getempert, um zu sehen, welche kristallinen Verbindungen sich aus den Synthesen gebildet haben und es besser analysieren zu können.

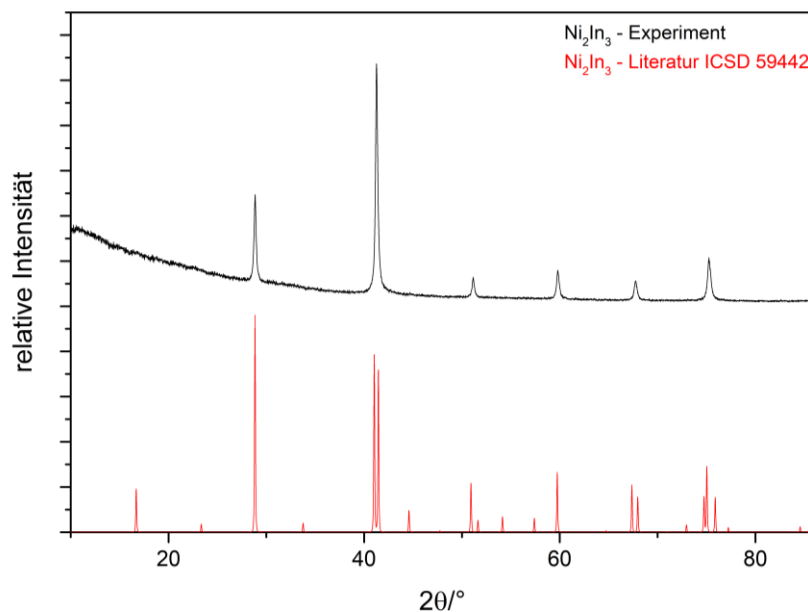
Tabelle 13: Reaktionsbedingungen der Ni-In - Nanopartikelsynthesen.

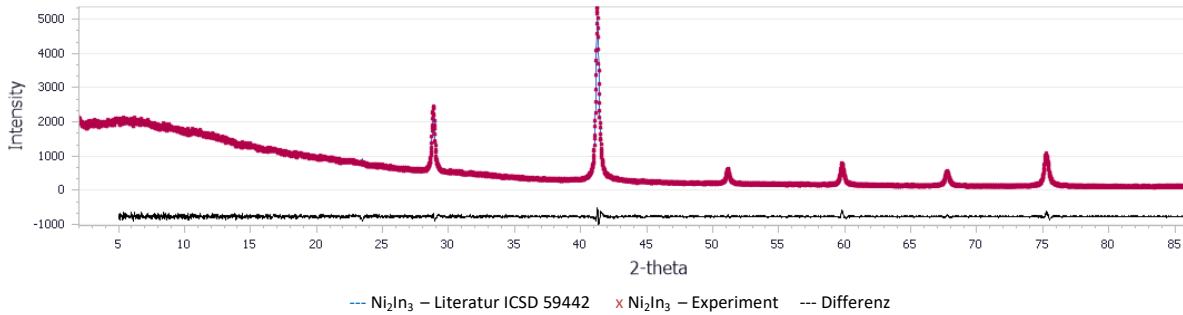
| Produkt | Stöchiometrisches Verhältnis Ni:In | Synthesetemperatur | Synthesezeit |
|----------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------|
| Ni ₂ In ₃ | 2:3 | 200 °C | 20 h |
| Ni ₃ In ₇ | 1:2.8 | 200 °C | 2 h |
| NiIn | 1:1 | 225 °C | 20 h |
| Ni ₃ In | 3:1 | 225 °C | 20 h |
| Ni ₂ In | 2:1 | 200 °C | 20 h |
| Ni ₁₃ In ₉ | 13:9 | 150 °C | 12 h |

4.2 Ergebnisse und Resultate der Ni-In - Synthesen

Ni₂In₃

Nach der Synthese von Ni₂In₃ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 122* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Ni₂In₃ mit der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 4.3705(1)$ Å und $c = 5.3511(5)$ Å (siehe *Abb. 123*).

**Abbildung 122:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni₂In₃ mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $P\bar{3}m1$ (Nr.164) | 4.3705(1) | 4.3705(1) | 5.3511(5) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.042, 0.03 |

Abbildung 123: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Ni_2In_3 – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Ni_2In_3 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) und in dem Strukturtyp von Ni_2Al_3 . Die Kristallstruktur besitzt drei kristallographische Lagen mit einer Ni - Lage ($2d$) und zwei In - Lagen (In1: $1a$, In2: $2d$). Die Struktur kann man von einer defekten CsCl - Struktur ableiten. Würde man die Struktur in eine $B2$ - Struktur übertragen, so würde ein Drittel der Ni - Position in den (111) - Ebenen fehlen. Dies wäre im Untergitter der Struktur die $1b$ - Lage. Dies bedeutet also, dass Ni_2In_3 Löcher in seiner Kristallstruktur besitzt (siehe Abb. 124 rechts), welche statistisch verteilt sind. Des Weiteren sind die Umgebungen der einzelnen Elemente in der Struktur unterschiedlich. In2 ist von einer verzerrten trigonalen Bipyramide aus Ni - Atomen umgeben und In1 von einem trigonalen Antiprisma aus ebenfalls Ni - Atomen. Nickel selbst wird von acht In - Atomen in Form eines Würfels ($5 \times \text{In}_2$, $3 \times \text{In}_1$) koordiniert. Die Polyeder gleicher Form sind untereinander kantenverknüpft und weisen wie bei den Bipyramiden und Antiprismen eine Flächenverknüpfung hin zu den andersartigen Polyedern auf (siehe Abb. 124 links). Die Bindungsabstände in der Kristallstruktur betragen 2.91 Å bei Ni-Ni, 2.64 Å bei Ni-In1, 2.80 Å bei Ni-In2, 4.40 Å bei In1-In1, 3.17 Å bei In1-In2, 2.95 Å bei In2-In2 [363].

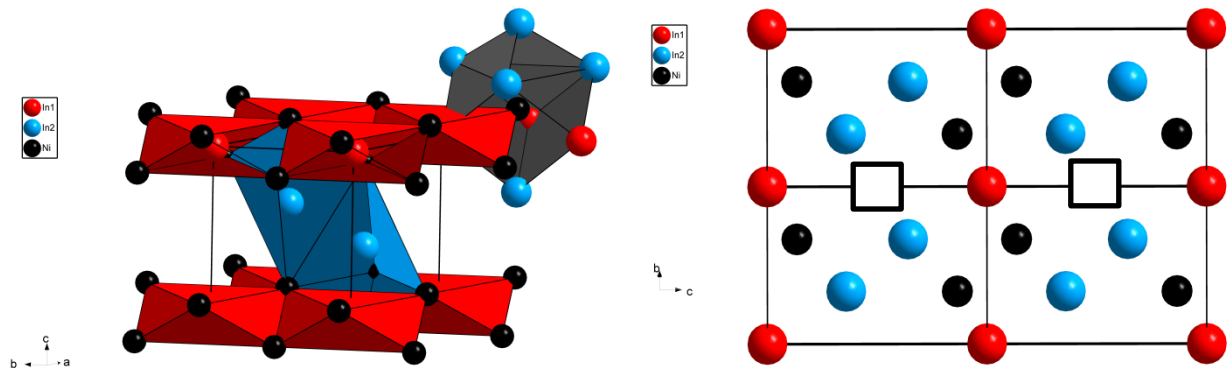


Abbildung 124: Kristallstruktur von Ni_2In_3 mit Darstellung der Polyeder und deren Verknüpfung um die Ni -, In1 - und In2 - Atome (links) und der statistisch verteilten Löcher (rechts, schwarze Quadrate).

Auch die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 125* eine nahezu 2:3 Zusammensetzung zwischen Nickel und Indium und bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen.

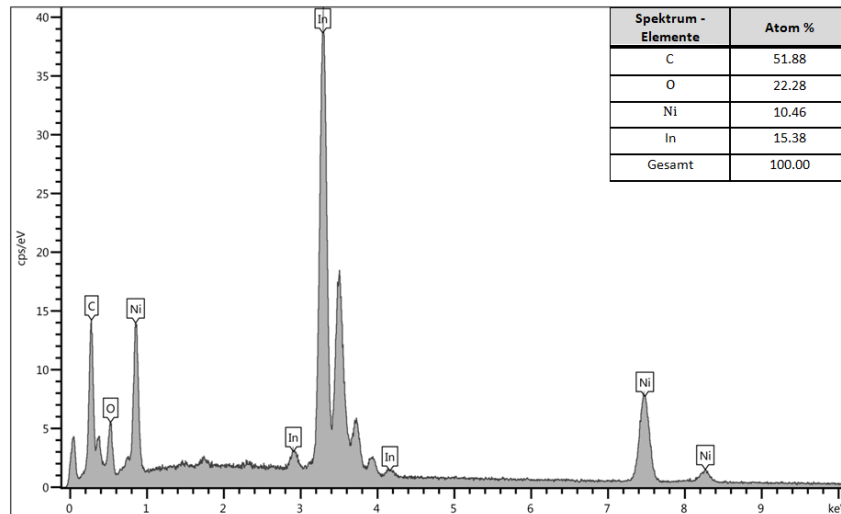


Abbildung 125: EDX - Aufnahme des produzierten Ni_2In_3 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 126*) der Ni_2In_3 - Nanopartikel findet man überwiegend längliche, elongierte Teilchen wieder, die ineinander verwachsen sind. Die Stäbe bzw. Fasern besitzen Größen zwischen 80 nm und 120 nm in der Länge und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und es dürfte ein rein epitaktisches Wachstum bzw. Agglomeration stattgefunden haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel scheint wegen der elongierten Form in Richtung der *c* - Achse gewesen sein.

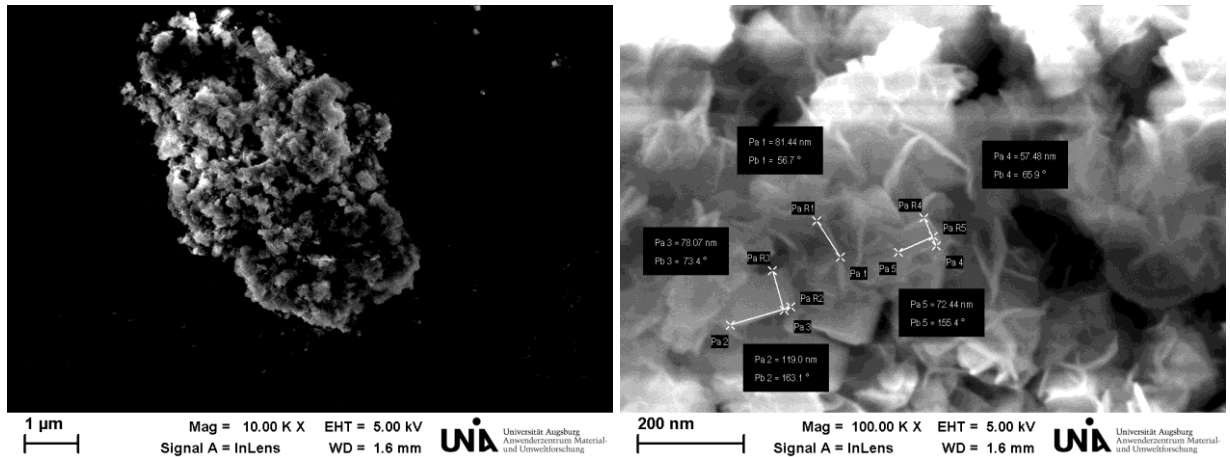


Abbildung 126: REM - Aufnahmen der Ni_2In_3 – Nanopartikel.

Ni_3In_7

Nach der Synthese von Ni_3In_7 wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 127* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Ni_3In_7 mit der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (Nr. 229) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 9.218(1) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 128*). Auch sollte erwähnt werden, dass Ni_3In_7 nur dann phasenrein entsteht, wenn ein schmaler Bereich des stöchiometrischen Verhältnisses von Ni:In eingehalten wird. Dieser Bereich lautet 1:2.7 – 1:3.0. Liegt man darüber entsteht In_2O_3 durch Oxidation von überschüssigem Indium an Luft und liegt man darunter wird Ni_2In_3 gebildet. Zudem lässt sich bei diesem stöchiometrischen Verhältnis eine Konkurrenzreaktion herausstellen. Tempert man die Lösung zu lange oder wählt zu hohe Temperaturen, so taucht eine Ni_2In_3 – Nebenphase auf (siehe Anhang *Abb. 160*).

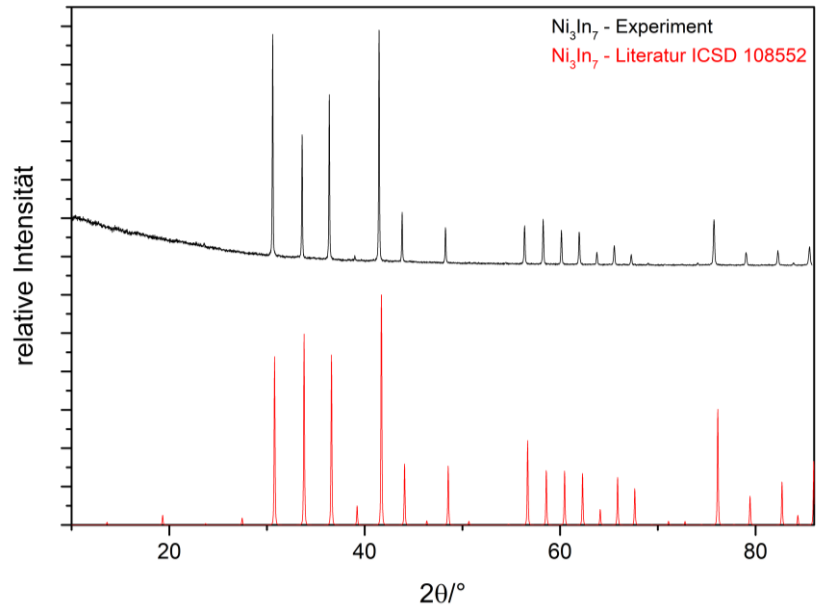
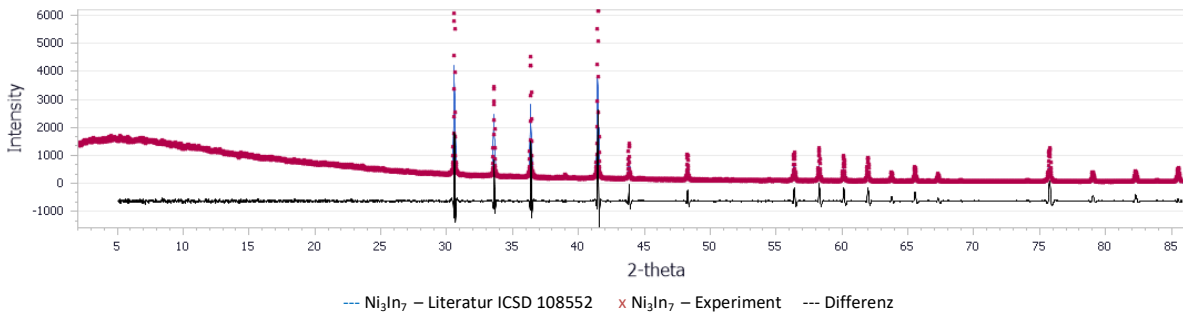


Abbildung 127: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni₃In₇ mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $Im\bar{3}m(\text{Nr.229})$ | 9.218(1) | 9.218(1) | 9.218(1) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.147, 0.071 |

Abbildung 128: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Ni₃In₇ – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

Ni₃In₇ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (Nr. 229) und besitzt drei kristallographische Lagen mit einer Ni - Position (12e) und zwei In - Lagen (In1: 12d, In2: 16f). In der Struktur (siehe Abb. 129), die in den Strukturtyp von Ir₃Ge₇ eingeordnet werden kann, sitzt das Ni - Atom im Zentrum eines quadratischen Antiprismas aus In - Atomen (4xIn1, 4xIn2) und einem Ensemble von zwei kondensierten Antiprismen, welche flächenverknüpft sind. Damit sehen diese verknüpften Polyeder wie Tonnen aus, wobei die In1 - Atome die Taille und die In2 - Atome den Boden und den Deckel bilden. Diese Tonnen vereinen sich über Kantenverknüpfung zu einem Netzwerk, welches als Verbindungsstelle ein Würfel formt. Die Zentren dieses Würfels sind nicht besetzt und repräsentieren die Ecken einer simplen kubischen Einheitszelle. Außerdem lässt sich wegen der I - Symmetrie des Gitters ein weiteres Netzwerk, das das andere

Netzwerk durchdringt und die In1 – Atome aufteilt, feststellen. Die Bindungsabstände in der Kristallstruktur betragen 3.03 Å bei Ni-Ni, 2.75 Å bei Ni-In1, 2.62 Å bei Ni-In2, 3.25 Å bei In1-In1, 3.55 Å bei In1-In2, 2.92 Å bei In2-In2 [358].

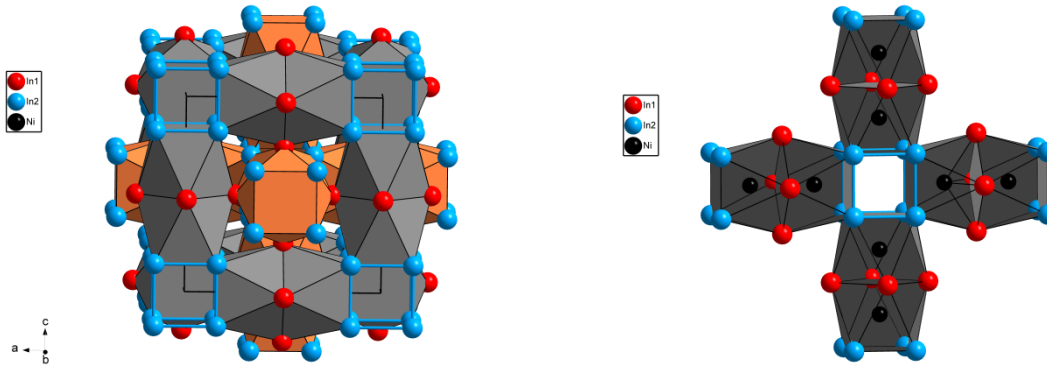


Abbildung 129: Kristallstruktur von Ni₃In₇ mit Darstellung der Netzwerke aus kondensierten Antiprismen (links) und Aufbau dieser kondensierten Antiprismen um die Ni - Atome (rechts).

Die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 130* eine nahezu 1:2 Zusammensetzung zwischen Nickel und Indium. Dies bestätigt somit nicht das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Erklärbar ist dieses Ergebnis wie bei anderen Indium - Verbindungen dadurch, dass Indium während der Reaktion durch Verflüssigung am Boden abgesackt ist und für ein komplett stöchiometrisches Produkt nicht mehr zur Verfügung stand. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylenglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Die geringen Mengen an Silizium, Schwefel, Natrium und Chlor lassen sich aus Abtragungen aus den verwendeten Glasgeräten, Verunreinigungen in den Waschmitteln und Rückständen aus den Edukten erklären.

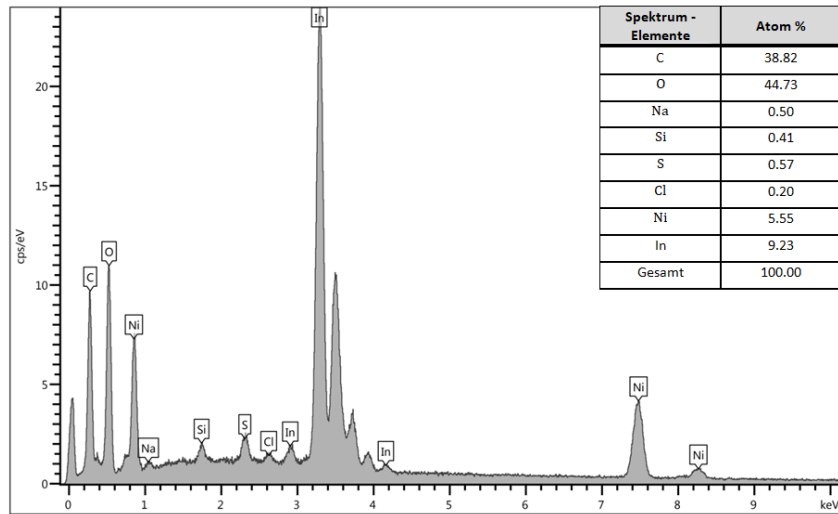


Abbildung 130: EDX - Aufnahme des produzierten Ni_3In_7 mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 131*) der Ni_3In_7 – Nanopartikel findet man sehr stark verwachsene längliche, elongierte aber auch sphärische Teilchen wieder. Die Sphären besitzen Größen zwischen 35 nm und 50 nm im Durchmesser und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen und Morphologien ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Auch hier dürfte die Ostwald – Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und es dürfte ein rein epitaktisches Wachstum bzw. Agglomeration stattgefunden haben. Die Fasern oder Stäbe sind wahrscheinlich aus den runden Partikeln entstanden.

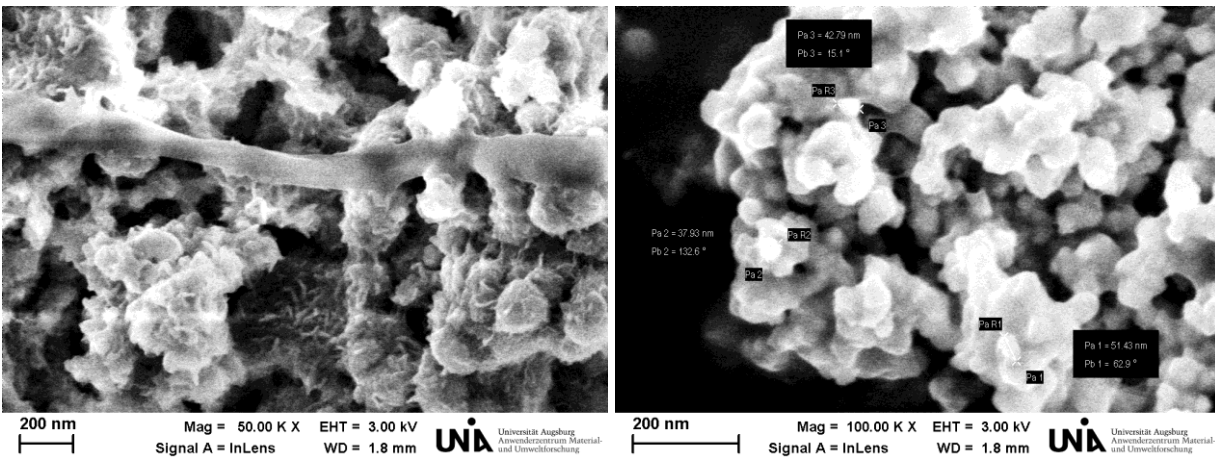


Abbildung 131: REM - Aufnahmen der Ni_3In_7 – Nanopartikel.

Niln

Nach der Synthese von Niln wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellte sich ein kristallines Produkt heraus, dessen Pulverdiffraktogramm *Abb. 132* zeigt. Dabei lässt sich phasenreines Niln mit der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) feststellen. Dies bestätigt auch die Rietveldverfeinerung mit den Gitterkonstanten $a = 3.0665(8) \text{ \AA}$ (siehe *Abb. 133*). Zudem lässt sich bei diesem stöchiometrischen Verhältnis eine Konkurrenzreaktion bei der Synthese herausstellen. Tempert man die Lösung zu lange oder wählt zu hohe Temperaturen (z.B. $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 48 h), so erkennt man eine Ni_2In_3 – Nebenphase.

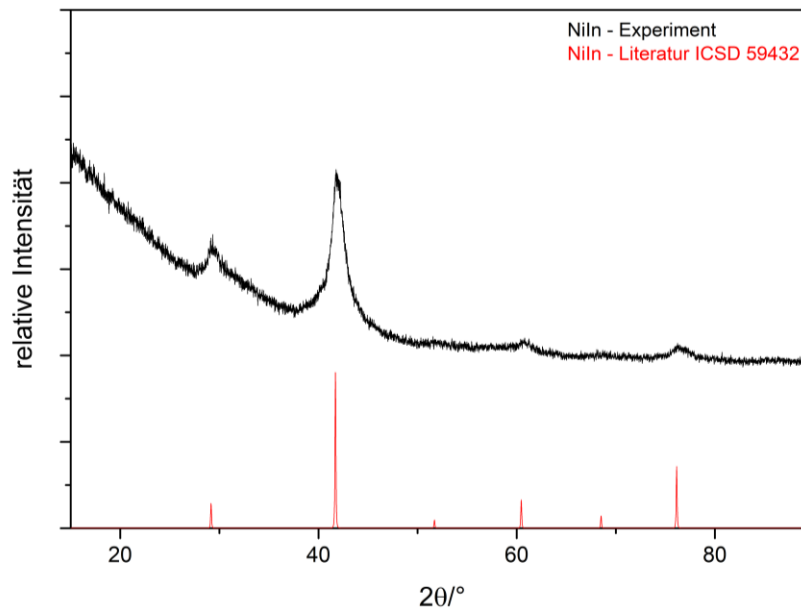
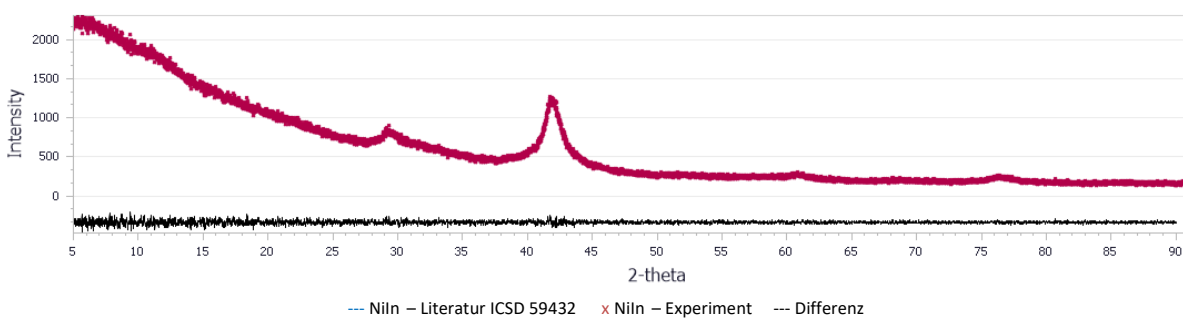


Abbildung 132: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Niln mit der Literatur.



| Raumgruppe | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | 2θ Bereich/ $^\circ$ | Finaler Rwp – und Rp - Wert |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $Pm\bar{3}m$ (Nr.221) | 3.0665(8) | 3.0665(8) | 3.0665(8) | $5 \leq 2\theta \leq 90$ | 0.034, 0.025 |

Abbildung 133: Rietveldverfeinerung des Pulverdiffraktogramms der Niln – Nanopartikel und dessen Ergebnisse.

NiIn kristallisiert in zwei verschiedenen Modifikationen: in der hexagonalen Tieftemperaturmodifikation ϵ -NiIn mit der Raumgruppe $P6/mmm$ (Nr. 191) und in der kubischen Hochtemperaturmodifikation δ -NiIn mit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221). Das kubische δ -NiIn, das bei den hier gezeigten Nanopartikelsynthesen entstanden ist, zeigt eine CsCl - Struktur mit zwei kristallographischen Lagen (Ni: $1b$, In: $1a$) (siehe Abb. 134). Dabei sind die Ni - Atome und die In - Atome jeweils von 8 Atomen der anderen Spezies in Form eines Würfels umgeben. Die Bindungsabstände betragen 3.06 Å bei Ni-Ni, 2.65 Å bei Ni-In und 3.06 Å bei In-In [357].

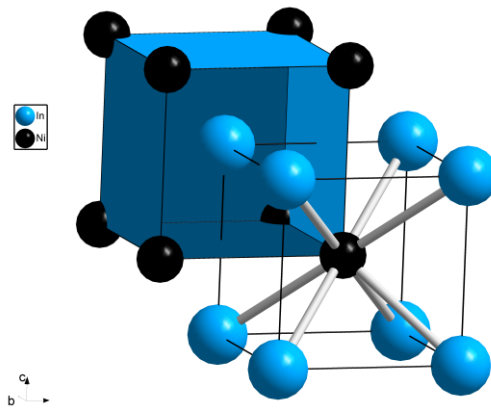


Abbildung 134: Kristallstruktur von NiIn mit Darstellung der würfelförmigen Umgebungen von Nickel und Indium.

Die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in Abb. 135 eine nahezu 1.1:1 Zusammensetzung zwischen Nickel und Indium. Dies bestätigt somit nicht ganz das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie. Erklärbar ist dieses Ergebnis wie bei anderen Indium - Verbindungen dadurch, dass Indium während der Reaktion durch Verflüssigung am Boden abgesackt ist und für ein komplett stöchiometrisches Produkt nicht mehr zur Verfügung stand. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen.

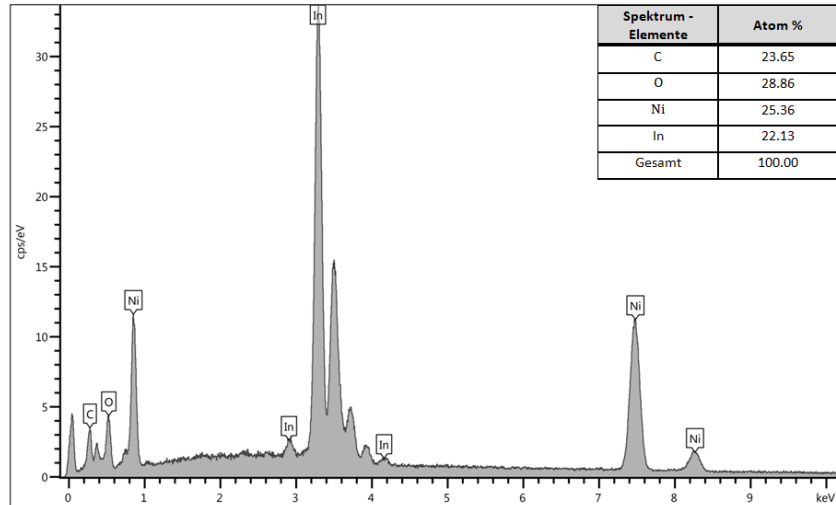


Abbildung 135: EDX - Aufnahme des produzierten NiIn mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 136*) der NiIn – Nanopartikel findet man sehr stark verwachsene längliche, elongierte aber auch sphärische Teilchen wieder. Die Sphären besitzen Größen zwischen 20 nm und 50 nm im Durchmesser und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen und Morphologien ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und es dürfte ein rein epitaktisches Wachstum bzw. Agglomeration stattgefunden haben. Die Fasern oder Stäbe sind wahrscheinlich aus den runden Partikeln entstanden.

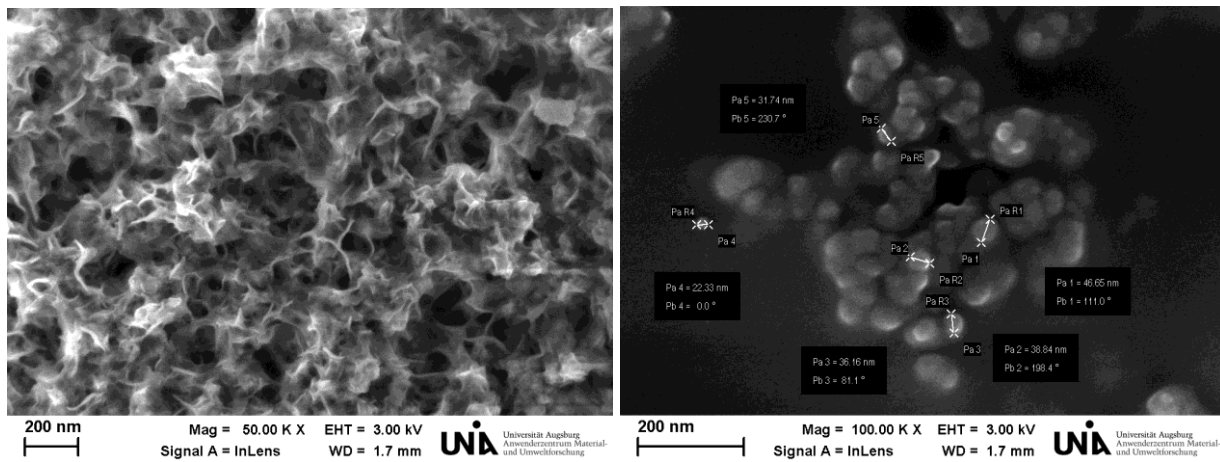


Abbildung 136: REM - Aufnahmen der NiIn – Nanopartikel.

Ni₂In

Nach der Synthese von Ni₂In wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellten sich mehrere kristalline Produkte heraus, deren Pulverdiffraktogramm *Abb. 137* (rechts) zeigt. Neben Ni₂In konnte Ni₃In als weitere Phase festgestellt werden. Die Ni₂In – Phase ließ sich in hexagonalen Raumgruppe *P6₃/mmc* (Nr. 194) indizieren und verfeinern mit den Gitterkonstanten $a = 4.180(4) \text{ \AA}$ und $c = 5.163(5) \text{ \AA}$. Eine Rietveldverfeinerung war wegen der Nebenphase nicht sinnvoll. Die Nebenphase entstand durch die gewählte Temperatur des Temperns, bei der anscheinend Ni₂In und Ni₃In gleichzeitig stabil sind. Auch eine ungenaue Stöchiometrie, die wahrscheinlich durch die vorherige Synthesemethode entstanden ist, trägt zu einer Mischung aus beiden Materialien bei. Der eigentliche Grund für das Tempern war jedoch, dass sich bei der normalen Synthese nur amorphe und nicht kristalline Produkte gebildet haben, wie man im Pulverdiffraktogramm (siehe *Abb. 137* links) sehen kann. Dasselbe Problem war bereits bei Ni₃Sn bekannt, konnte aber dort durch eine langsamere Reduktion gelöst werden. Dies war hier nicht möglich. Anscheinend ist das Produkt bei den niedrigeren Temperaturen kinetisch gehemmt und kann nicht kristallisieren. Deshalb wurde es nochmals bei 800 °C für 2 d in einer evakuierten Quarzampulle getempert, wodurch sich letztendlich ein kristallines Produkt aus Ni₂In und Ni₃In gebildet hat.

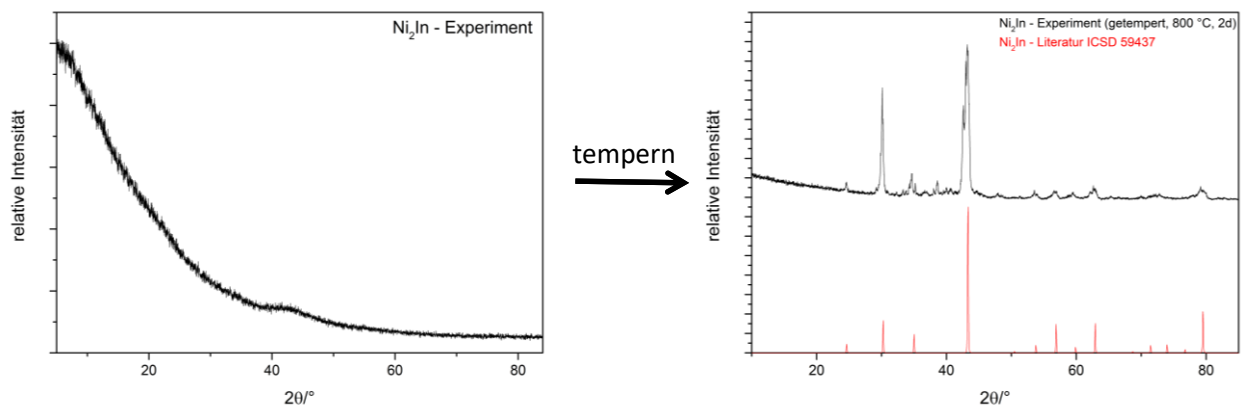


Abbildung 137: Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni₂In vor dem Tempern (links) und nach dem Tempern mit Vergleich zur Literatur (rechts).

Ni₂In kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe *P6₃/mmc* (Nr. 194) mit zwei kristallographischen Nickel - Lagen (Ni1: $2a$, Ni2: $2d$) und einer In - Position ($2c$). Die Kristallstruktur (siehe *Abb. 138*) entspricht einem teilweise gefüllten NiAs - Strukturtyp. Die In - Atome bilden eine hexagonal dichteste Packung mit einer Umgebung von 11 Ni - Atomen. Die Ni - Atome auf der $2a$ - Lage besitzen eine oktaedrische Umgebung und eine trigonal bipyramidale Anordnung um die $2d$ - Lage. Beide Nickel - Lagen sind vollbesetzt und die Bipyramiden sind untereinander über Kanten verknüpft. Die Oktaeder sind untereinander und mit den

Bipyramiden über Flächen verbunden. Typische Bindungsabstände in der Struktur sind 2.70 Å für Ni1-In, 2.37 Å für Ni2-In und 4.10 Å für In-In [364].

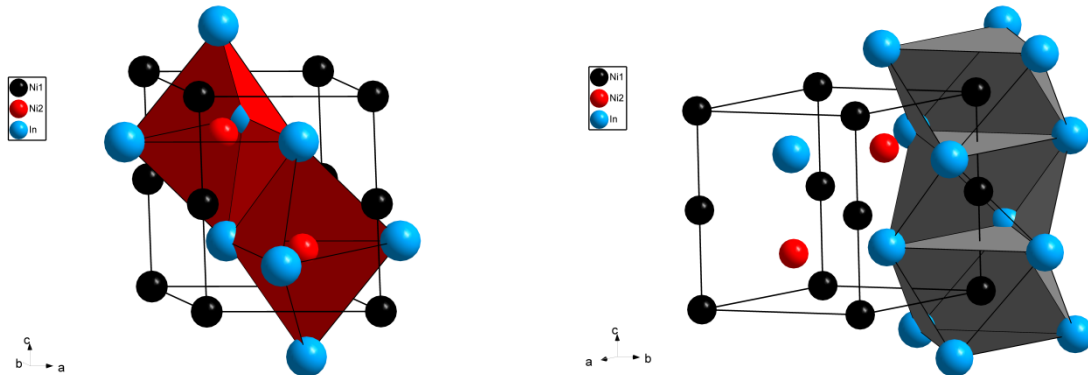


Abbildung 138: Darstellung der Kristallstruktur von Ni_2In mit Sicht auf die kantenverknüpften trigonalen Bipyramiden um das Ni2 - Atom (links) und auf die flächenverknüpften Oktaeder um das Ni1 - Atom.

Die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 139* eine nahezu 2.2:1 Zusammensetzung zwischen Nickel und Indium. Dies bestätigt somit das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie, da eine Mischung aus Ni_2In und Ni_3In zu erwarten war. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Die geringe Menge an Schwefel lässt sich durch Verunreinigungen in den Waschmitteln erklären.

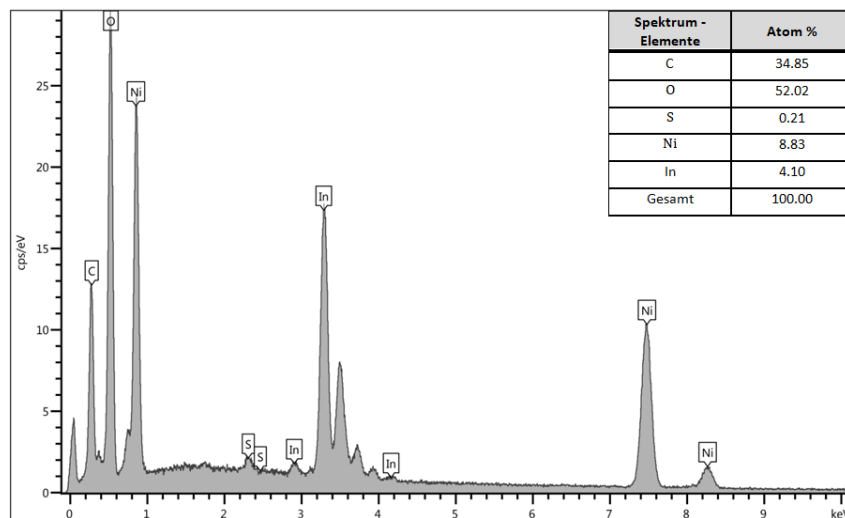


Abbildung 139: EDX - Aufnahme des produzierten Ni_2In mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 140*) der Ni_2In - Nanopartikel findet man überwiegend längliche, elongierte Teilchen wieder, die ineinander verwachsen sind. Die Stäbe bzw. Fasern besitzen Größen zwischen 70 nm und 90 nm in der Länge und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und es dürfte ein rein epitaktisches Wachstum bzw. Agglomeration stattgefunden haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel scheint wegen der elongierten Form in Richtung der c - Achse gewesen zu sein.

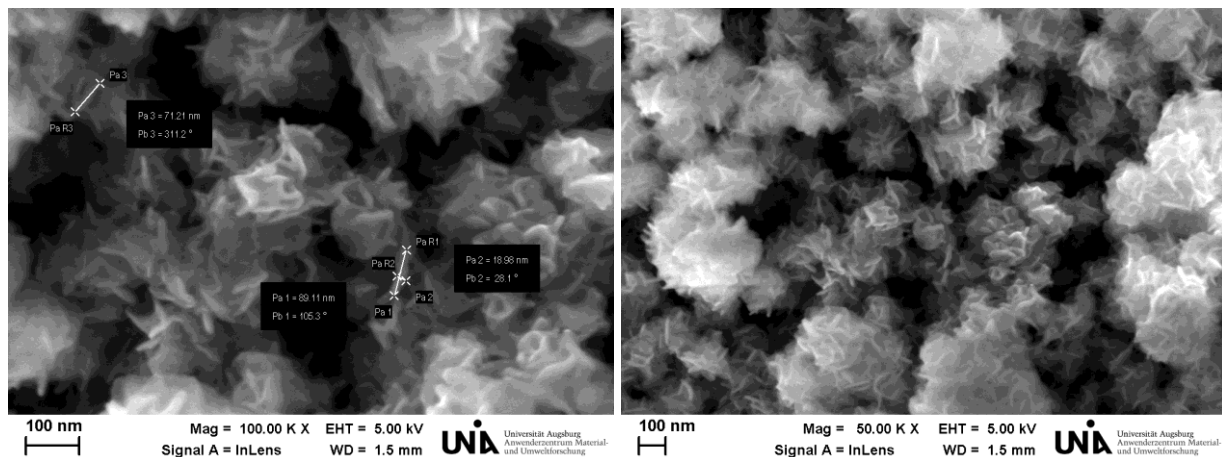


Abbildung 140: REM - Aufnahmen der Ni_2In - Nanopartikel.

Ni_3In

Nach der Synthese von Ni_3In wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellten sich mehrere kristalline Produkte heraus, deren Pulverdiffraktogramm *Abb. 141* (rechts) zeigt. Neben Ni_3In konnte Ni_2In als weitere Phase festgestellt werden. Die Ni_3In - Phase ließ sich in hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) indizieren und verfeinern mit den Gitterkonstanten $a = 4.207(8) \text{ \AA}$ und $c = 5.071(5) \text{ \AA}$. Eine Rietveldverfeinerung war wegen der Nebenphase nicht sinnvoll. Die Nebenphase entstand durch die gewählte Temperatur des Temperns, bei der anscheinend Ni_3In und Ni_2In gleichzeitig stabil sind. Auch eine ungenaue Stöchiometrie, die wahrscheinlich durch die vorherige Synthesemethode entstanden ist, trägt zu einer Mischung aus beiden Materialien bei. Der eigentliche Grund für das Tempern war jedoch, dass sich bei der normalen Synthese nur amorphe und nicht kristalline Produkte gebildet haben, wie man im Pulverdiffraktogramm (siehe *Abb. 141* links) sehen kann. Dasselbe Problem war bereits bei Ni_3Sn bekannt, konnte aber dort durch langsamere Reduktion gelöst werden. Dies war hier nicht möglich. Anscheinend ist das Produkt bei den niedrigeren Temperaturen kinetisch gehemmt und kann nicht kristallisieren. Deshalb wurde es nochmals bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2 d in einer evakuierten Quarzampulle getempert, wodurch sich letztendlich ein

kristallines Produkt aus Ni_3In und Ni_2In gebildet hat. Somit sind diese Ergebnisse ähnlich zu denen von Ni_2In .

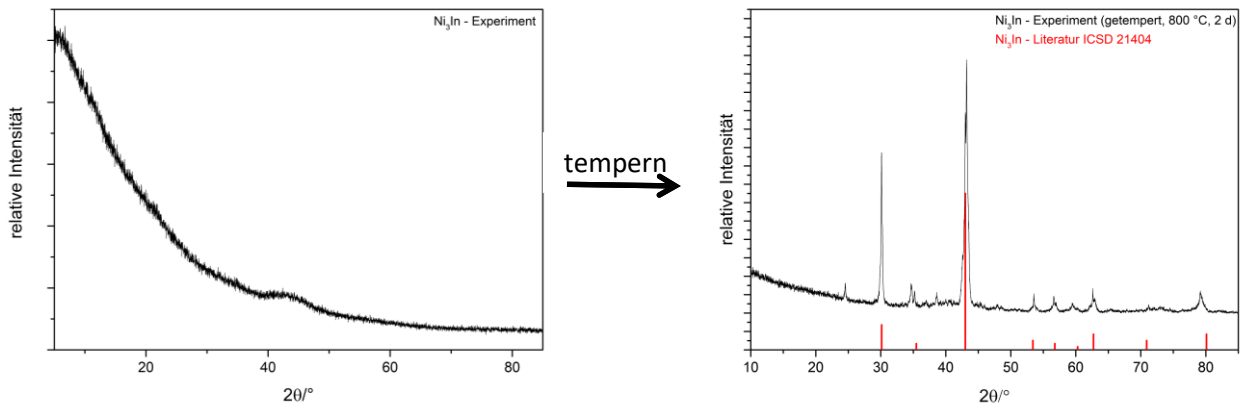


Abbildung 141: Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni_3In vor dem Tempern (links) und nach dem Tempern mit Vergleich zur Literatur (rechts).

Ni_3In kristallisiert in zwei verschiedenen Modifikationen: In der Tieftemperaturmodifikation γ - Ni_3In mit der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) und in der Hochtemperatur- bzw. Hochdruckmodifikation γ' - Ni_3In mit der kubischen Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221). Die für hier wichtige Tieftemperaturmodifikation besitzt zwei kristallographische Lagen (Ni: $6h$, In: $2c$) und zeigt den Strukturtyp von γ - Ni_3Sn . Die Kristallstruktur (siehe Abb. 142) besitzt zwei verschiedene Sphären. Antikuboktaeder bei denen das In - Atom von 12 Ni - Atomen umgeben ist und $[\text{Ni}_6]$ - Oktaeder, welche entlang der c - Achse über Flächen verknüpft sind. Eine alternative Sichtweise betrachtet planare hexagonale Netze, die entlang der c - Achse mit einer $ABAB$ - Periodizität angeordnet sind. Typische Bindungsabstände in der Struktur sind 2.66 \AA für Ni-In, 2.56 \AA für Ni-Ni und 3.74 \AA für In-In [357].

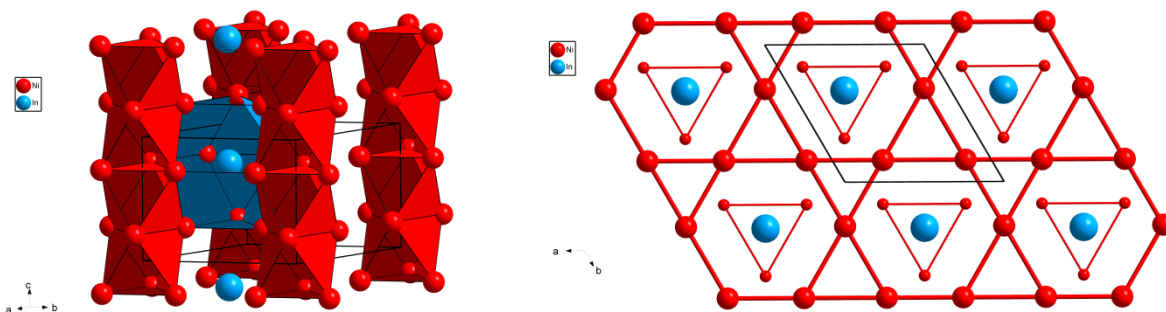


Abbildung 142: Kristallstruktur von Ni_3In mit der Darstellung der Antikuboktaeder um das In - Atom und der flächenverknüpften $[\text{Ni}_6]$ - Oktaeder (links) und der planaren hexagonalen Ni - Netze (rechts).

Die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in Abb. 143 eine nahezu 3:1 Zusammensetzung zwischen Nickel und Indium. Dies bestätigt somit nicht das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie, da eine

Mischung aus Ni_2In und Ni_3In vorliegen sollte. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Die geringe Menge an Schwefel lässt sich durch Verunreinigungen in den Waschmitteln erklären.

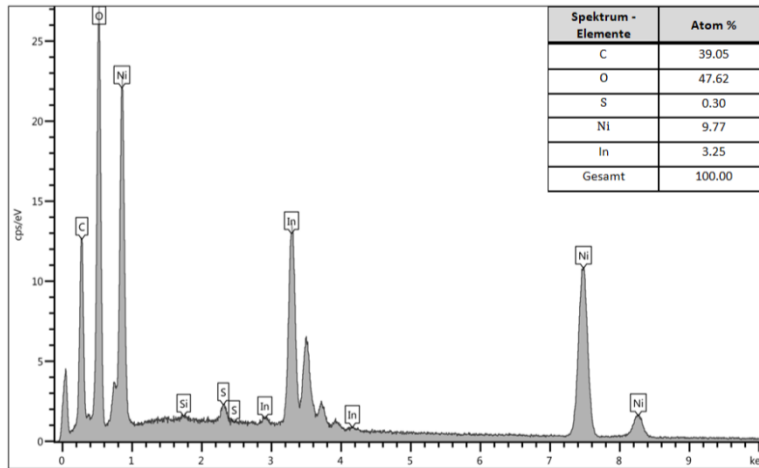


Abbildung 143: EDX - Aufnahme des produzierten Ni_3In mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 144*) der Ni_3In - Nanopartikel findet man überwiegend längliche, elongierte Teilchen wieder, die ineinander verwachsen sind. Die Stäbe bzw. Fasern besitzen Größen zwischen 40 nm und 55 nm in der Länge und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und es dürfte ein rein epitaktisches Wachstum bzw. Agglomeration stattgefunden haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel scheint wegen der elongierten Form in Richtung der *c* - Achse gewesen zu sein.

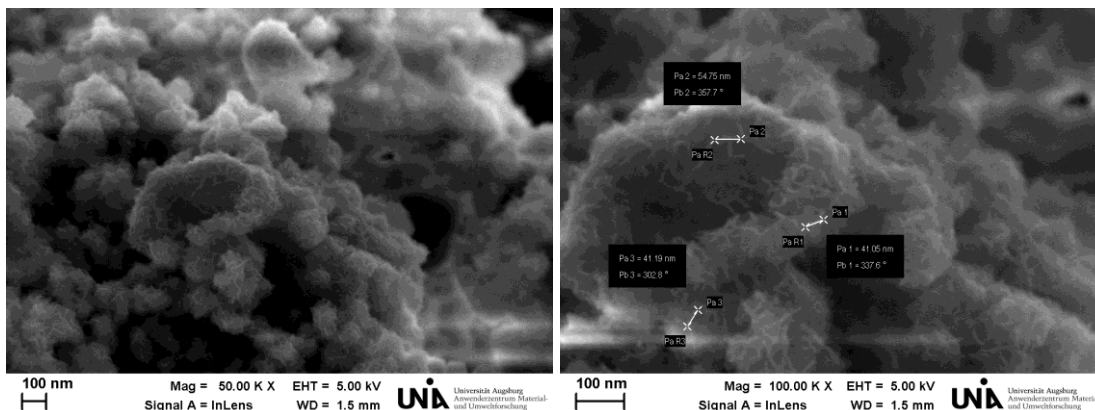


Abbildung 144: REM - Aufnahmen der Ni_3In - Nanopartikel.

Ni₁₃In₉

Nach der Synthese von Ni₁₃In₉ wurde das Produkt röntgenographisch untersucht und es stellten sich mehrere kristalline Produkte heraus, deren Pulverdiffraktogramm *Abb. 145* (rechts) zeigt. Neben Ni₁₃In₉ konnte NiIn als weitere Phase festgestellt werden. Die Ni₁₃In₉ – Phase ließ sich in in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12) indizieren und verfeinern mit den Gitterkonstanten $a = 10.3878(4) \text{ \AA}$, $b = 8.3291(5)$ und $c = 8.9799(7) \text{ \AA}$ ($\beta = 125.34^\circ$). Eine Rietveldverfeinerung war wegen der Nebenphase nicht sinnvoll. Die Nebenphase entstand durch die gewählte Temperatur des Temperns, bei der anscheinend Ni₁₃In₉ und NiIn gleichzeitig stabil sind. Auch eine ungenaue Stöchiometrie, die wahrscheinlich durch die vorherige Synthesemethode entstanden ist, trägt zu einer Mischung aus beiden Materialien bei. Der eigentliche Grund für das Tempern war jedoch, dass sich bei der normalen Synthese nur amorphe und nicht kristalline Produkte gebildet haben, wie man im Pulverdiffraktogramm (siehe *Abb. 145* links) sehen kann. Dasselbe Problem war bereits bei Ni₃Sn bekannt, konnte aber dort durch langsamere Reduktion gelöst werden. Dies war hier nicht möglich. Anscheinend ist das Produkt bei den niedrigeren Temperaturen kinetisch gehemmt und kann nicht kristallisieren. Deshalb wurde es nochmals bei 800 °C für 2 d in einer evakuierten Quarzampulle getempert, wodurch sich letztendlich ein kristallines Produkt aus Ni₁₃In₉ und NiIn gebildet hat. Somit sind diese Ergebnisse ähnlich zu denen von Ni₂In und Ni₃In.

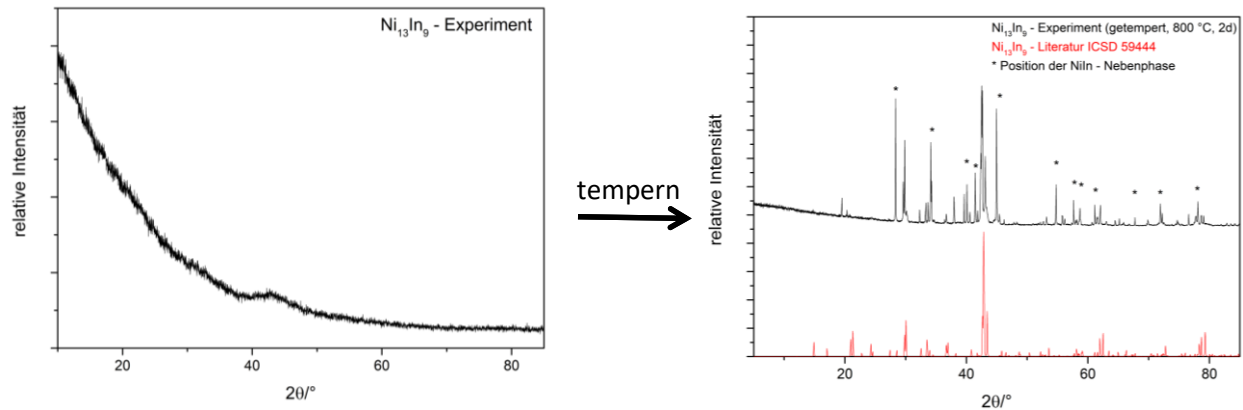


Abbildung 145: Pulverdiffraktogramme des synthetisierten Ni₁₃In₉ vor dem Tempern (links) und nach dem Tempern mit Vergleich zur Literatur (rechts).

Ni₁₃In₉ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12) mit dem Strukturtyp von Pt₁₃In₉ bzw. einem aufgefülltem NiAs - Strukturtyp. Die Kristallstruktur (siehe *Abb. 146*) besitzt zehn kristallographische Lagen mit sechs Ni -Positionen (Ni1: 2*c*, Ni2: 4*f*, Ni3: 4*g*, Ni4: 4*i*, Ni5: 4*i*, Ni6: 8*j*) und vier In - Lagen (In1: 2*d*, In2: 4*i*, In3: 4*i*, In4: 8*j*). Die Kristallstruktur setzt sich aus zwei Schichten, die entlang der *c* - Achse alternieren, zusammen. Die erste Schicht besteht aus verzerrten NiIn₆ – Oktaedern (Ni1, Ni2, Ni3, Ni5) mit Ni4 – und Ni6 – Atomen in trigonal bipyramidal geformten Zwischenräumen, welche entlang der *b* - Achse besetzt werden. Der am

stärksten verzerrte Oktaeder in dieser Schicht besteht um das Ni5 - Atom und formt Stränge entlang der b - Achse. Dabei ist ein Dreieck aus In - Atomen in dem Polyeder größer als das andere. Diese größere Fläche zeigt alternierend einmal nach oben und einmal nach unten in den Strängen und ist über eine innere Fläche mit den In1-In6 - Oktaedern aus der zweiten Schicht verknüpft. In dieser zweiten Schicht sind zwei der oktaedrischen Lagen durch In1 - Atome anstatt von Ni - Atomen besetzt. Die Schicht selbst baut sich aus kaum verzerrten In1-In₆ - Oktaedern in einer Kagomé - Netz - artigen Anordnung mit umgebenden verzerrten NiIn₆ - Oktaedern auf. Die Ni4 - und Ni6 - Atome besetzen dabei die trigonal bipyramidale Zwischenräume der Oktaeder - Anordnung. Die gesamtheitliche Struktur besteht somit aus zwei alternierenden Schichten mit $ABAB$ - Folge entlang der monoklinen c - Achse. Typische Bindungsabstände in der Struktur sind 2.53 Å für Ni3-In3, 2.79 Å für Ni4-Ni6 und 2.98 Å für In1-In4 [365].

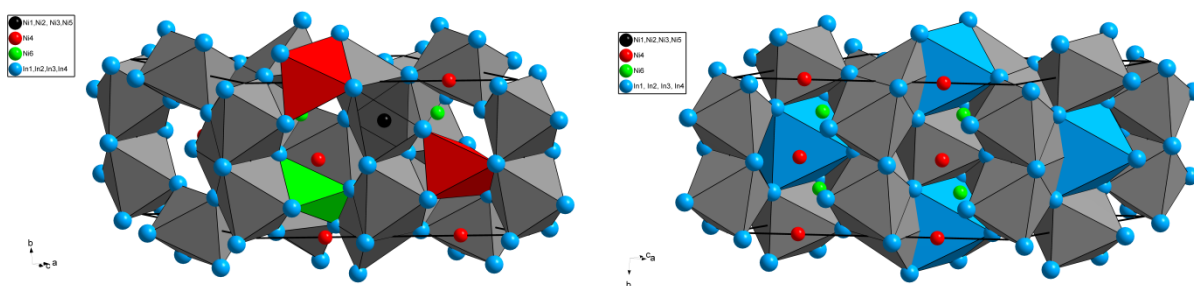


Abbildung 146: Kristallstruktur von Ni₁₃In₉ mit Darstellung der verschiedenen Polyeder in den zwei Schichten der Struktur.

Die Auswertung mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) zeigt in *Abb. 147* eine nahezu 1.6:1 Zusammensetzung zwischen Nickel und Indium. Dies bestätigt somit nicht das Ergebnis des Pulverdiffraktogramms und der dementsprechenden Stöchiometrie, sondern dass zu wenig Indium in der Verbindung vorliegt. Erklärbar ist dieses Ergebnis wie bei anderen Indium - Verbindungen dadurch, dass Indium während der Reaktion durch Verflüssigung am Boden abgesackt ist und für ein komplett stöchiometrisches Produkt nicht mehr zur Verfügung stand. Neben diesen Elementen kommen auch noch Kohlenstoff und Sauerstoff in der Aufnahme vor, welche aus Nebenreaktionen (teilweise Zersetzung von Tetraethylglykol durch das Elektronenmikroskop (sogenannte Kontamination), oberflächliche Oxidation) stammen. Kohlenstoff wurde jedoch nicht in das Spektrum mitaufgenommen, kommt jedoch vor, da die vorderen Signale diesem Element zuzuordnen sind.

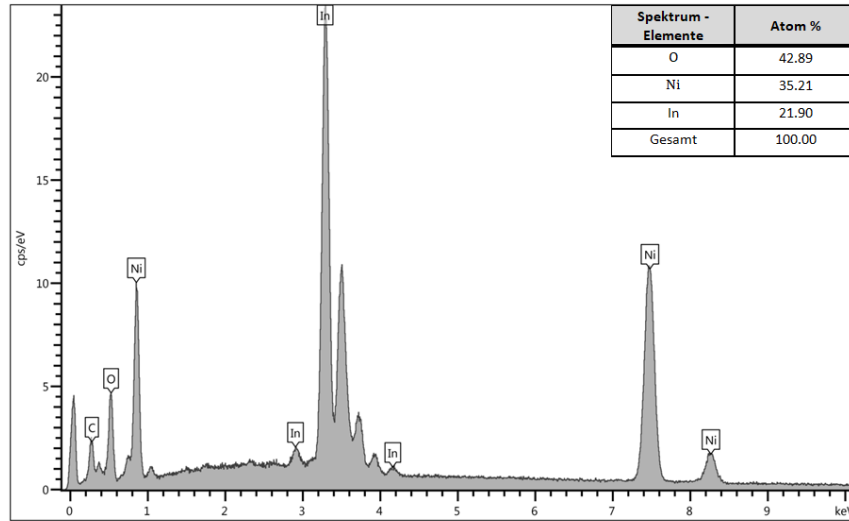


Abbildung 147: EDX - Aufnahme des produzierten $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Bei den REM - Untersuchungen (siehe *Abb. 148*) der $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ - Nanopartikel findet man überwiegend längliche, elongierte Teilchen wieder, die ineinander verwachsen sind. Die Stäbe bzw. Fasern besitzen Größen zwischen 130 nm und 200 nm in der Länge und aufgrund der Verwachsungen und der unterschiedlichen Größen ist keine hohe Monodispersität zu verzeichnen. Auch hier dürfte die Ostwald - Reifung wegen dem metallischen Charakter der Materialien keine Rolle gespielt haben und es dürfte ein rein epitaktisches Wachstum bzw. Agglomeration stattgefunden haben. Die Wachstumsrichtung der Partikel scheint wegen der elongierten Form in Richtung der a - Achse gewesen zu sein.

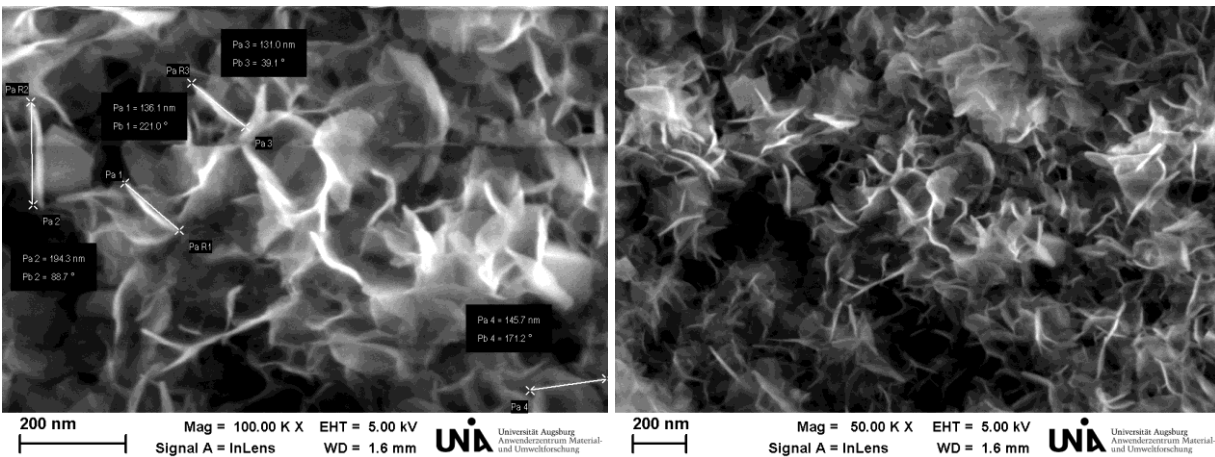


Abbildung 148: REM - Aufnahmen der $\text{Ni}_9\text{In}_{13}$ - Nanopartikel.

4.3 Mechanistische Beschreibungen zur Bildung der Co-In - und Ni-In - Verbindungen

Aufbauend auf den Synthesen für die Herstellung von Co-In – und Ni-In – Verbindungen lässt sich ein allgemeiner Mechanismus für die Reaktion zu den gewünschten Produkten erstellen. Man beginnt zunächst damit, dass sich die jeweiligen Salze mit bestimmter Stöchiometrie in Tetraethylenglykol lösen. Nach Zugabe eines Reduktionsmittels wie NaBH_4 bei höheren Temperaturen werden die Salze zu den jeweiligen Elementen reduziert und verteilen sich gleichmäßig nebeneinanderliegend in der Lösung bzw. backen teilweise zu Janus - artigen Partikeln zusammen. Nach weiterer Erhöhung der Temperatur und einer gewissen Zeit entstehen schließlich die gewünschten Endprodukte. Dieses Prinzip ist anhand des Beispiels einer beliebigen Ni-In - Verbindung in *Abb. 149* illustriert. In diesem Mechanismus tauchen jedoch noch weitere interessante Effekte auf. Hierbei ist die elektrochemische Spannungsreihe zu nennen, die beschreibt, wie schnell ein Salz reduziert wird entsprechend der Höhe des Potentials des jeweiligen Salzes. Kobalt, Nickel und Indium haben ein Standardpotential von E^0 ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$) = - 0.28 V, E^0 ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$) = - 0.23 V und E^0 ($\text{In}^{3+}/\text{In}^0$) = - 0.34 V [119]. Somit wird wegen des kleinsten Wertes Indium am langsamsten reduziert, was zur Folge hat, dass zunächst Kobalt oder Nickel zum Element in der Lösung reduziert wird und dann zu einem späteren Zeitpunkt Indium. Daher kann man von einer gewissen Anlagerung von Indium um die Co/Ni - Atome sprechen, auch wenn die Teilchen wahrscheinlich gleichverteilt in dem Reaktionsgemisch sind. Nach dieser Bildung eines gleichverteilten Übergangszustands reagieren die enthaltenen Partikel miteinander. Dies beschreibt der bereits oben beschriebene Kirkendall - Effekt [345–347], wobei auch hier keine Werte für die Diffusion von Kobalt oder Nickel in Indium oder andersrum im flüssigen Medium vorhanden sind. Abschließend ist auch noch interessant, dass man aus den Synthesen schlussfolgern kann, dass man umso mehr Energie (in Form von Temperatur) und Zeit für die Synthese eines Produktes braucht, je höher dessen Raumgruppe ist. Das heißt, dass zunächst metastabile Produkte gebildet werden, die eine niedrigere Raumgruppe besitzen und danach die thermodynamisch stabileren Materialien mit höherer Symmetrie synthetisiert werden können. Dies entspricht auch der Ostwald'schen Stufenregel [270].

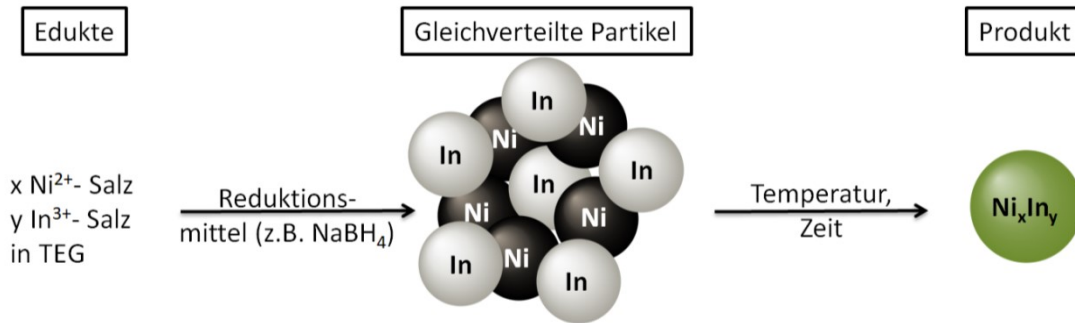


Abbildung 149: Beschreibung des Reaktionsmechanismus für die Synthese der Co-In - und Ni-In - Verbindungen am Beispiel einer beliebigen Ni-In - Verbindung.

4.4 Bandstrukturkalkulationen zu den Co-In - und Ni-In - Verbindungen

Theoretische Rechnungen (DFT-LDA) zu den elektronischen Strukturen der Co-In - und Ni-In - Verbindungen mit den jeweiligen (schon oben beschriebenen) Raumgruppen wurden durchgeführt, um die elektrischen Eigenschaften und den Bindungszustände in den Materialien zu beleuchten. Die Bandstruktur von Ni_2In (siehe *Abb. 150* links) zeigt, dass sich die Valenz – und Leitungsbänder überschneiden, weshalb man erwartungsgemäß von einer intermetallischen Verbindung ausgehen kann. Daher ist auch von Oxidationszuständen von 0 (oder nahe 0) bei den beteiligten Elementen in dem Material auszugehen. Die elektronische Zustandsdichte (siehe *Abb. 150* rechts) stellt hingegen dar, dass hauptsächlich d - Orbitale für die Bindung in Ni_2In verantwortlich sind. Sie besetzen sowohl bindende Zustände in einem breiten Bereich unterhalb der Fermi - Energie E_F (0 - 0.2 Ha), als auch antibindende Zustände oberhalb E_F . Die s - Orbitale zeigen sich in einem Bereich von - 0.25 Ha bis - 0.4 Ha und bei - 0.55 Ha mit einem scharfen Maximum. Geringe Anteile der Bindung gehen jedoch auch auf die p - Orbitale zurück, wie die Besetzung von bindenden und antibindenden Orbitalen nahe E_F widerspiegelt. Beobachtet man die restlichen Verbindungen der beiden Phasensysteme mit deren elektronischen Strukturen (siehe Anhang *Abb. 161*), so sind ebenfalls intermetallische Verbindungen mit ähnlichen Bindungsverhältnissen, wie gerade beschrieben, zu erkennen.

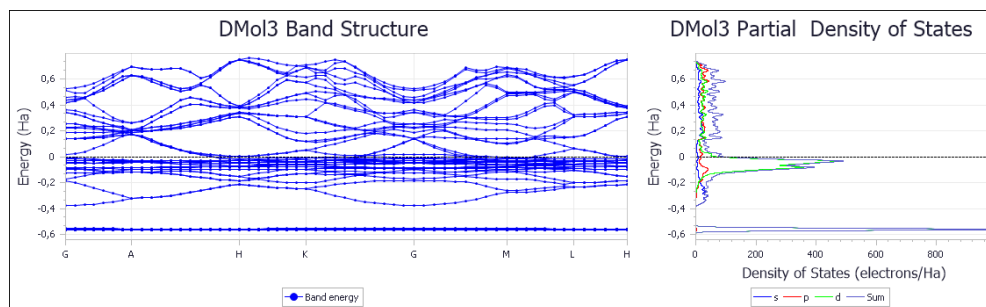


Abbildung 150: Bandstruktur (links) und DOS (rechts) für Ni_2In in der Raumgruppe P63/mmc (Nr. 194).

V. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene nano – und mikroskalare Verbindungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Strukturen durch den Einsatz des Polyolprozesses dargestellt werden. Diese leistungsstarke und effiziente Methode für eine reproduzierbare Synthese von Nanopartikeln stellt ein optimales Mittel für die Produktion von kleinen, kristallinen Materialien dar, mit dem Vorteil, dass sich schnell und leicht diverse Reaktionsparameter variieren lassen. In den meisten Fällen wurde dabei Tetraethylenglykol und das starke Reduktionsmittel NaBH_4 verwendet, um Konversionsreaktionen wie SnS zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ oder diffusionsbasierte Reaktionen zu intermetallischen Produkten möglich zu machen. Bei den entstandenen Teilchen wurde Wert darauf gelegt, die Synthesebedingungen mit der Zusammensetzung, Struktur, Morphologie und Größe in Zusammenhang zu bringen und die entsprechenden Reaktionsmechanismen in Lösung und teilweise im Festkörper zu verstehen. Die dazugehörigen Untersuchungsmethoden spiegelten sich in der Raster – und Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersiven Röntgenspektroskopie, UV-VIS - bzw. IR – Spektroskopie und der (HT-) Pulverdiffraktometrie wieder.

Im ersten Teil dieser Arbeit konnte erstmals in einer Polyol - basierten Konversionsreaktion nanostrukturiertes $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ hergestellt werden. Dazu diente eine allgemeine Synthesestrategie, in der durch Variation von verschiedenen Parametern wie Temperatur, Zeit und Lösungs – und Reduktionsmittel eine Diffusion von in situ produziertem Kobalt in Zinn(II)sulfid möglich gemacht wurde. Dabei entstanden Formen wie Würfel, Fasern und sphärische Teilchen und es konnte ansatzweise morphologisches Templating beobachtet werden. Die entsprechenden binären Vorstufen, die als Template eingesetzt wurden, wurden zuvor zusammengefasst und vorgestellt. Bei den einzelnen Synthesen zu $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ musste jedoch hingenommen werden, dass das Produkt nicht phasenrein war und aufgrund von Zersetzungsreaktionen von SnS eine Co_9S_8 – Nebenphase entstand. Diese unvollständige Konversion konnte durch den Reaktionsmechanismus in der Lösung erklärt werden. Nach Zugabe des Reduktionsmittels entstand in einem Abscheidungsprozess ein Zwischenprodukt, das einer Core@Shell – oder gleichverteilten Anordnung von SnS und Kobalt ähnelte und eine interessante Kombination aus einem Halbleiter und einem magnetischen Metall im selben Partikel darstellte. Wurden diese weiterverarbeitet, so entstand durch eine Konversions – bzw. Interkalationsreaktion der Co - *Shandit*, allerdings auch Kobaltsulfid, da die Kobalt - Atome nicht ganz die Oberfläche von SnS schützen konnten und es sich teilweise bei den hohen Temperaturen zersetzt hat. Dieser Prozess wurde anschließend mit einer Hochtemperaturmessung von Festkörpermaterialeigenschaften verglichen. Es stellte sich heraus, dass ebenfalls eine Diffusion von Kobalt in SnS stattfand und sich ein trigonaler Co – *Shandit* mit hoher, thermischer Ausdehnung und anisotroper Verzerrung

in c - Richtung bildete. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde versucht $\text{In}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ entsprechend den bekannten Festkörpermaterialien auf diese nanopartikuläre Weise mit In_2S_3 bzw. SnSe zu produzieren, jedoch gelangen diese Konversionsreaktionen nicht und es konnten ausschließlich Zersetzungsprodukte entdeckt werden. Zum Abschluss dieses Abschnitts der Arbeit wurde durch Synchrotronmessungen an $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$, $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ und $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{SSe}$ versucht Magnetostriktionseffekte anhand von Strukturveränderungen sichtbar zu machen. Das Ergebnis war, dass die strukturellen Übergänge von Para – zu Ferromagnetismus bei den jeweiligen Curie – Temperaturen sehr sanft sind und keine großen Sprünge in den Gitterparametern zu sehen waren, was an den Kristallstrukturen der Materialien liegen könnte.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnten auch durch reduktive Polyolprozesse Wege zu nahezu allen binären, intermetallischen Phasen in den Co-Sn -, Ni-Sn -, Co-In – und Ni-In – Phasendiagrammen aufgezeigt werden. Durch Optimierung der Synthesen und Variation der Reaktionsparameter konnten somit Nanopartikel in verschiedenen Formen und Größen erzeugt werden. Hierbei spielten die Phasenreinheit und die Strukturen genauso eine Rolle, wie das Verständnis der jeweiligen Reaktionsmechanismen, welche auf einer Diffusion der Übergangsmetalle in die Hauptgruppenelemente in Lösung basieren. Zudem konnten kinetische Umwandlungen der Verbindungen ineinander beobachtet werden und die elektronischen Strukturen vermittelten erwartungsgemäß den Eindruck von intermetallischen Verbindungen, in denen die p – und d – Orbitale bei der Bindung überwiegend beteiligt sind.

Dieses Wissen um solch fundamentale Prozesse könnte dabei helfen, in Zukunft Synthesemethoden zu optimieren und spezielle anorganische Materialien je nach Einsatzort zu designen. Bei den hier gezeigten Verbindungen und verwandten Strukturen gibt es besonders bei den restlichen *Shandit* – und *Parkerit* – Verbindungen viele Materialien, die noch nicht auf nanoskaliger Ebene synthetisiert wurden. Dabei sind auch Eigenschaften der thermoelektrischen, supraleitenden oder katalytisch aktiven Verbindungen von großem Interesse. Als Beispiel sei Bulk - $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ genannt, bei dem kürzlich eine katalytische Wirkung bei der elektrochemischen Wasserspaltung gezeigt wurde [366]. Dies könnte somit besonders interessant für entsprechende Nanopartikel sein. Auch bei den intermetallischen, binären Verbindungen lassen sich Ausgangspunkte für weitere spannende Synthesen finden. Würde man das Nickel oder Kobalt durch Eisen oder Mangan ersetzen, so kommt man zu den Verbindungsklassen der Heusler - Materialien, welche überaus reizvolle Eigenschaften besitzen. Dazu wurden sogar erste Versuche gemacht, jedoch stellte sich heraus, dass besonders bei Mangan ein polares Medium weniger von Vorteil ist, da es sofort zum Oxid oder Hydroxid weiter reagiert. Bei Eisen ist dies bei höheren Temperaturen auch der Fall.

VI. Literaturverzeichnis

1. F. Bachhuber; J. Rothballe; T. Söhnel; R. Wehrich. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 214705.
2. R. Wehrich; S.F. Matar; E. Betranhandy; V. Eyert. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 701–703.
3. G. Kuhn; S. Mankovsky; H. Ebert; M. Regus; W. Bensch. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 85113.
4. F. Fievet; J.P. Lagier; M. Figlarz. *MRS Bull* **1989**, *14*, 29–34.
5. F. Fievet; J.P. Lagier; B. Blin; B. Beaudoin; M. Figlarz. *Solid State Ionics* **1989**, *32-33, Part1*, 198–205.
6. H. Jungk; C. Feldmann. *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 297–299.
7. C. Feldmann. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 101–107.
8. R.E. Cable; R.E. Schaak. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6835–6841.
9. R. Boldt; A. Grigas; M. Heise; T. Herrmannsdörfer; A. Isaeva; S. Kaskel; D. Köhler; M. Ruck; R. Skrotzki; J. Wosnitza. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2035–2043.
10. M. Heise; J.H. Chang; R. Schönemann; T. Herrmannsdörfer; J. Wosnitza; M. Ruck. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5640–5646.
11. A.M. Guloy; Z. Tang; R. Ramlau; B. Böhme; M. Baitinger; Y. Grin. *Eur. J. Inorg. Chemi.* **2009**, *2009*, 2455–2458.
12. D. Freudenmann; S. Wolf; M. Wolff; C. Feldmann. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11050–11060.
13. E. Ahmed; J. Breternitz; M.F. Groh; M. Ruck. *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 4874–4885.
14. Y. Lin; S. Dehnen. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7913–7915.
15. Y. Lin; W. Massa; S. Dehnen. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13427–13434.
16. A.P. Alivisatos; S. Aloni; L. Amirav; P.K. Jain. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9997–9999.
17. Y. Vasquez; A.E. Henkes; C.J. Bauer; R.E. Schaak. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1509–1523.
18. F. Dawood; B.M. Leonard; R.E. Schaak. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4545–4550.
19. S. Penner; M. Armbrüster. *Chem. Cat. Chem.* **2015**, *7*, 374–392.
20. A. Ota; J. Kröhnert; G. Weinberg; I. Kasatkin; E.L. Kunkes; D. Ferri; F. Girgsdies; N. Hamilton; M. Armbrüster; R. Schlögl; *et al.* *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2048–2059.
21. H. Wang; M. Shao; S. Wang; H. Gao; G. Shao. *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 3508–3511.
22. G. Qian; M. Shao; Y. Tong. *J. Cryst. Growth* **2005**, *284*, 412–416.
23. S.M. Rommel; R. Wehrich. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9863–9867.
24. S.M. Rommel; A. Krach; P. Peter; R. Wehrich. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6333–6339.
25. S.M. Rommel. *Synthesis and characterization of nano-and microcrystalline ternary MAX-Materials (M = Ni, Co; A = Li, In, Sn, Pb, Tl; X = S, Se, PO₄) - Diffusion/Intercalation of metals into binaries as mechanism of formation and application as electrode materials* **2016**, Dissertation, Universität Regensburg.
26. R. Wehrich; I. Anusca. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1531–1537.
27. R. Wehrich; I. Anusca; M. Zabel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1463–1470.
28. R. Wehrich; S.F. Matar; V. Eyert; F. Rau; M. Zabel; M. Andratschke; I. Anusca; T. Bernert. *Progr. Solid State Chem.* **2007**, *35*, 309–327.

29. J. Rothballer; F. Bachhuber; F. Pielnhofer; S.M. Schappacher; R. Pöttgen; R. Wehrich. *J. Europ. Inorg. Chem.* **2013**, *2*, 248–255.
30. E. Liu; Y. Sun; L. MÜchler; A. Sun; L. Jiao; J. Kroder; V. Süß; H. Borrmann; W. Wang; W. Schnelle; et al. *Nature Physics* **2018**.
31. J.H. Westbrook; R.L. Fleischer. *Intermetallic Compounds: Principles and Applications. 2 Volume Set: Principles/Practice* **1994**, 1 & 2. John Wiley & Sons.
32. T. Herrmannsdörfer; R. Skrotzki; J. Wosnitza; D. Köhler; R. Boldt; M. Ruck. *Phys Rev. B* **2011**, *83*, 140501.
33. W. Lu; D. Sun; H. Yu. *J. Alloys Compd.* **2013**, *546*, 229–233.
34. S.A. Yousaf; S. Ali. *Journal of Faculty of Engineering & Technology* **2007-2008**, 11–20.
35. W. Ostwald. *Z. Elektrochem. Angew. P.* **1924**, *30*, 47.
36. Deutsche Bundesregierung; Bundesministerium für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit. *Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess). Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen. Beschluss des Bundeskabinetts vom 29.2.2012* **2012**.
37. K. Kristof; P. Hennicke. *Endbericht des Projekts "Materialeffizienz und Ressourcenschonung "(MaRess)* **2010**, Wuppertal, Germany.
38. S. Bauernfeind. *Synthese und Charakterisierung metallischer Cobalt-Nanopartikel in kolloidalen Systemen* **2007**, Dissertation, Universität Regensburg.
39. B.D. Fahlman. *Materials Chemistry* **2007**, 1. Ed., Springer.
40. R. Dittmeyer; W. Keim; G. Kreysa; A. Oberholz. *Chemische Technik: Prozesse und Produkte* **2004**, 2. Ed., Wiley-VCH.
41. S.M. Rommel; N. Schall; C. Brüinig; R. Wehrich. *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 385–404.
42. C.N.R. Rao; P.J. Thomas; G.U. Kulkarni. *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Application* **2007**, 1. Ed., Springer.
43. Y. Pithawalla; M. El-Shall; S. Deevi. *Scr. Mater.* **2003**, *48*, 671–676.
44. A.H. Lu; E.L. Salabas; F. Schüth. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242–1266.
45. J. Park; J. Joo; S.G. Kwon; Y. Jang; T. Hyeon. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714.
46. N. Phromviyo; E. Swatsitang; A. Chompoosor. *Vacuum* **2014**, *107*, 208–212.
47. I. Pastoriza-Santos; J Pérez-Juste; L.M. Liz-Marzán. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2465–2467.
48. S.-J. Park; S. Kim; S. Lee; Z. Khim; K. Char; T. Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581.
49. V.F. Puentes; K.M. Krishan; A.P. Alivisatos. *Science* **2001**, *291*, 2115.
50. S. Neveu; A. Bee; M. Robineau; D. Talbot. *J. Colloid Interf. Sci.* **2002**, *255*, 293.
51. F. Gasset; N. Labhsetwar; D. Li; D.C. Park; N. Saito; H. Haneda; O. Cador; T. Roisnel; S. Mornet; E. Duguet; et al. *Langmuir* **2002**, *18*, 8209.
52. S. Sun; H. Zeng. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204.
53. Q. Chen; A.J. Rondinone; B.C. Chakoumakos; Z.J. Zhang. *J. Magn. Mater.* **1999**, *194*, 1.
54. J. Park; K. An; Y. Hwang; J.-G. Park; H.-J. Noh; J.-Y. Kim; J.-H. Park; N.-M. Hwang; T. Hyeon. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891.
55. S. Sun; C.B. Murray; D. Weller; A. Moser. *Science* **2000**, *287*, 1989.
56. E.V. Shevchenko; D.V. Talapin; A.L. Rogach; A. Kornowski; M. Haase; H. Weller. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480.
57. C.B. Murray; D.J. Norris; M.G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.

58. X. Peng; J. Wickham; A.P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
59. S. O'Brien; L. Brus; C.B. Murray. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12085.
60. N.R. Jana; Y. Chen; X. Peng. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3931.
61. Y. Li; M. Afzaal; P. O'Brien. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2175.
62. A.C.S. Samia; K. Hyzer; J.A. Schlueter; C.-J. Qin; J.S. Jiang; S.D. Bader; X.-M. Lin. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4126.
63. V.K. LaMer; R.H. Dinegar. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
64. J. Park; E. Lee; N.-M. Hwang; M. Kang; S.C. Kim; Y. Hwang; J.-G. Park; H.-J. Noh; J.-Y. Kim; J.-H. Park; *et al.* *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2931.
65. H. Reiss. *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 482.
66. B. Predel. *Keimbildung bei Phasenübergängen. In: Heterogene Gleichgewichte 1982*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG, Darmstadt.
67. H. Gratz. *Scripta Materialia* **1997**, *37*, 9.
68. Y. De Smet; , L. Deriemaeker; R. Finsy. *Langmuir* **1997**, *13*, 6884.
69. C. Burda; X. Chen; R. Narayanan; M.A. El-Sayed. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
70. D.S. Sidhaye; B.L.V. Prasad. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 755.
71. A.B. Smetana; K.J. Klabunde; C.M. Sorensens. *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *284*, 521.
72. B.L.V. Prasad; S.I. Stoeva; C.M. Sorensens; K.J. Klabunde. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 934.
73. S.I. Stoeva; K.J. Klabunde; C.M. Sorensens; I. Dragieva. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2305.
74. B.L.V. Prasad; S.I. Stoeva; C.M. Sorensens; K.J. Klabunde. *Langmuir* **2002**, *18*, 7515.
75. C. Destrée; J.B. Nagy. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123-126*, 353–367.
76. B.L. Cushing; V.L. Kolesnichenko; C.J. O'Connor. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
77. D. Langevin. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 341.
78. B.K. Paul; S.P. Moulik. *Curr. Sci.* **2001**, *80*, 990.
79. A.K. Gupta; M. Gupta. *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995.
80. W. Tan; S. Santra; P. Zhang; R. Tapeç; J. Dobson. *US Patent 6548264* **2003**.
81. E.E. Carpenter; C.T. Seip; C.J. O'Connor. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 5184.
82. C. Liu; B. Zou; A.J. Rondinone; Z.J. Zhang. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1141.
83. H. Deng; X. Li; Q. Peng; X. Wang; J. Chen; Y. Li. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2841.
84. M. Figlarz; F. Fievet; J.-P. Lagier. *Process for Reducing Metallic Compounds Using Polyols, and Metallic Powders Produced Thereby* **1984**, EP0113281 (A1).
85. C. Ducamp-Sanguesa; R. Herrera-Urbina; M. Figlarz. *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 272–280.
86. C. Ducamp-Sanguesa; R. Herrera-Urbina; M. Figlarz. *Solid State Ionics* **1993**, *63-65*, 25–30.
87. L.K. Kurihara; G.M. Chow; P.E. Schoen. *Nanostruct. Mater.* **1995**, *5*, 607–613.
88. S. Komarneni; D. Li; B. Newalkar; H. Katsuki; A.S. Bhalla. *Langmuir* **2002**, *18*, 5959–5962.
89. Y. Sun; Y. Yin; B.T. Mayers; T. Herricks; Y. Xia. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4736–4745.
90. W.Z. Wang; B. Poudel; Y. Ma; Z.F. Ren. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25702–25706.
91. G.G. Couto; J.J. Klein; W.H. Schreiner; D.H. Mosca; A.J.A. de Oliveira; A.J.G. Zarbin. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *311*, 461–468.
92. C. Kind; C. Feldmann. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4982–4987.
93. G. Viau; F. Fiévet-Vincent; F. Fiévet. *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 259–270.
94. C.N. Chinnasamy; B. Jeyadevan; K. Shinoda; K. Tohji. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7583–7585.

95. Y. Hou; H. Kondoh; T. Kogure; T. Ohta. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5149–5152.
96. D.I. Garcia-Gutierrez; C.E. Gutierrez-Wing; L. Giovanetti; J.M. Ramallo-López; F.G. Requejo; M. Jose-Yacaman. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3813–3821.
97. K. Patel; S. Kapoor; D.P. Dave; T. Mukherjee. *Res. Chem. Intermediat.* **2006**, *32*, 103–113.
98. D. Kodama; K. Shinoda; K. Sato; B. Jeyadevan; K. Tohji. *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *310*, 2396–2398.
99. Z. Jia; J.W. Harrell; R.D.K. Misra. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 22504.
100. H.L. Liu; J.H. Wu; J.H. Min; Y.K. Kim. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 07D529.
101. D. Garcia-Gutierrez; C. Gutierrez-Wing; M. Miki-Yoshida; M. Jose-Yacaman. *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 481–487.
102. R. Harpeness; A. Gedanken. *Langmuir* **2004**, *20*, 3431–3434.
103. M. Tsuji; N. Miyamae; K. Matsumoto; S. Hikino; T. Tsuji. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1518–1519.
104. S. Alayoglu; B. Eichhorn. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17479–17486.
105. B.-J. Hwang; L.S. Sarma; C.-H. Chen; C. Bock; F.-J. Lai; S.-H. Chang; S.-C. Yen; D.-G. Liu; H.-S. Sheu; J.-F. Lee. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19922–19929.
106. M. Tsuji; S. Hikino; R. Tanabe; D. Yamaguchi. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 334–336.
107. M. Tsuji; D. Yamaguchi; M. Matsunaga; K. Ikedo. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1995–2005.
108. D. Köhler; M. Heise; A.I. Baranov; Y. Luo; D. Geiger; M. Ruck; M. Chem. Mater. **2012**, *24*, 1639–1644.
109. B.M. Leonard; N.S.P. Bhuvanesh; R.E. Schaak. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7326–7327.
110. C. Roychowdhury; F. Matsumoto; P.F. Mutolo; H.D. Abruña; F.J. DiSalvo. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5871–5876.
111. A.K. Sra; T.D. Ewers; R.E. Schaak. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 758–766.
112. L.R. Alden; C. Roychowdhury; F. Matsumoto; D.K. Han; V.B. Zeldovich; H.D. Abruña; F.J. DiSalvo. *Langmuir* **2006**, *22*, 10465–10471.
113. R.E. Cable; R.E. Schaak. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9588–9589.
114. N.H. Chou; R.E. Schaak. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7339–7345.
115. L. Yang; H.H. Hng; H. Cheng; T. Sun. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2483–2485.
116. X.-L. Wang; W.-Q. Han; J. Chen; J. Graetz. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1548–1551.
117. P.P. Shanbogh; S.C. Peter. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 22887–22890.
118. H. Dong; Y. Chen; C. Feldmann. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4107–4132.
119. D. R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics* **2004**, CRC press, Boca Raton.
120. D. Ciuculescu; F. Dumestre; M. Comesaña-Hermo; B. Chaudret; M. Spasova; M. Farle; C. Amiens. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3987–3995.
121. S. Mourdikoudis; L.M. Liz-Marzán. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1465–1476.
122. F. Bonet; C. Guery; D. Guyomard; R. Herrera Urbina; K. Tekaia-Elhissen; J.-M. Tarascon. *Int. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1*, 47–51.
123. M. Heise. *Synthese intermetallischer Phasen mittels mikrowellenunterstütztem Polyol-Prozess - Einfluss von Nanostrukturierung auf chemische und physikalische Eigenschaften der Verbindungen* **2015**, Dissertation, Technische Universität Dresden.
124. D. Larcher; R. Patrice. *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 405–411.
125. J.H. Rivers; K.J. Carroll; R.A. Jones; E.E. Carpenter. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2010**, *66*, m83-m85.

126. K.J. Carroll; J.U. Reveles; M.D. Shultz; S.N. Khanna; E.E. Carpenter. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2656–2664.
127. B.K. Park; S. Jeong; D. Kim; J. Moon; S. Lim; J.S. Kim. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *311*, 417–424.
128. R. Missen; W. Smith. *Chem. Engi. Ed.* **2000**, *34*, 320–324.
129. A.E. Henkes; Y. Vasquez; R.E. Schaak. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1896–1897.
130. B.D. Anderson; J.B. Tracy. *Nanoscale* **2014**, *6*, 12195–12216.
131. J. Svoboda; F. Fischer; P. Fratzl; A. Kroupa. *Acta mater.* **2002**, *50*, 1369–1381.
132. K. Matsukawa; K. Shirai; H. Yamaguchi; H. Katayama-Yoshida. *Physica B: Condensed Matter* **2007**, *401*, 151–154.
133. A. Höglund; C. Castleton; S. Mirbt. *Phys Rev. B* **2008**, *77*, 113201.
134. W.S. Seo; J.H. Shim; S.J. Oh; E.K. Lee; N.H. Hur; J.T. Park. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6188–6189.
135. T. Hyeon; S.S. Lee; J. Park; Y. Chung; H.B. Na. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798–12801.
136. M.F. Casula; Y. Jun; D.J. Zaziski; E.M. Chan; A. Corrias; A.P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1675–1682.
137. Y. Yin; R.M. Rioux; C.K. Erdonmez; S. Hughes; G.A. Somorjai; A.P. Alivisatos. *Science* **2004**, *304*, 711–714.
138. E. Gonzalez; J. Arbiol; V.F. Puntes. *Science* **2011**, *334*, 1377–1380.
139. S. Wang; Q. Huang; X. Wen; X. Li; S. Yang. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3425–3429.
140. M. Kim; V. Ngoc Phan; K. Lee. *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 7535–7548.
141. I.R. Franchini; G. Bertoni; A. Falqui; C. Giannini; L.W. Wang; L. Manna. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1357–1366.
142. J. Yang; L. Levina; E.H. Sargent; S.O. Kelley. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4025–4028.
143. W. Hu; H. Liu; F. Ye; Y. Ding; J. Yang. *CrystEngComm.* **2012**, *14*, 7049–7054.
144. J. Yang; J.Y. Ying. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2114–2115.
145. T. Mokari; A. Aharoni; I. Popov; U. Banin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8001–8005.
146. J. Park; J. Cheon. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5743–5746.
147. W. Lee; M.G. Kim; J. Choi; J. Park; S.J. Ko; S.J. Oh; J. Cheon. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16090–16097.
148. J. Park; M. G. Kim; Y. Jun; J. S. Lee; W. Lee; J. Cheon. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9072–9078.
149. E.L. Crane; Y. You; R.G. Nuzzo; G.S. Girolami. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3422–3435.
150. M.G. Kim; S. Sim; J. Cho. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5154–5158.
151. J. Yang; J.Y. Ying. *Chem. Commun.* **2009**, 3187–3189.
152. A.E. Saunders; I. Popov; U. Banin. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25421–25429.
153. J. Yang; H.I. Elim; Q. Zhang; J.Y. Lee; W. Ji. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11921–11926.
154. J. Yang; E. Sargent; S. Kelley; J.Y. Ying. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 683–689.
155. K. Zhu; B. Yue; W. Zhou; H. He. *Chem. Commun.* **2003**, 98–99.
156. K. Lee; S. Lee; J. Cheon. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 517–520.
157. R. Qing; M. Yang; S. Meng; W. Sigmund. *Electrochim. Acta* **2013**, *108*, 827–832.
158. Y. Zhang; L. Zhou; D. Li; N. Xue; X. Xu; J. Li. *Chem. Phys Lett.* **2003**, *376*, 493–497.
159. Z. Shi; L. Xu; Y. Feng. *J. Non Cryst. Solids* **2006**, *352*, 4003–4007.
160. F. Dawood. *Template directed synthesis and characterization of nanocrystalline metal oxides and chalcogenides* **2010**, Dissertation, Pennsylvania State University.

161. Y. Liu; J. Goebel; Y. Yin. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2610–2653.
162. H. Dai; E.W. Wong; Y.Z. Lu; S. Fan; C.M. Lieber. *Nature* **1995**, *375*, 769–772.
163. X. Jiang; B. Mayers; T. Herricks; Y. Xia. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1740–1743.
164. M.P. Brady; S.K. Wrobel; T.A. Lograsso; E.A. Payzant; D.T. Hoelzer; J.A. Horton; L.R. Walker. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1984–1990.
165. D.H. Son; S.M. Hughes; Y. Yin; A.P. Alivisatos. *Science* **2004**, *306*, 1009–1012.
166. F. Dawood; R.E. Schaak. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 424–425.
167. L.E. Euliss; S.G. Grancharov; S. O'Brien; T.J. Deming; G.D. Stucky; C.B. Murray; G.A. Held. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1489.
168. X. Liu; Y. Guan; Z. Ma; H. Liu. *Langmuir* **2004**, *20*, 10278.
169. R. Hong; N.O. Fischer; T. Emrick; V.M. Rotello. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4617.
170. Y. Sahoo; H. Pizem; T. Fried; D. Golodnitsky; L. Burstein; C. N. Sukenik; G. Markovich. *Langmuir* **2001**, *17*, 7907.
171. M. Kim; Y. Chen; Y. Liu; X. Peng. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1429.
172. Y. Kobayashi; M. Horie; M. Konno; B. Rodriguez-Gonzalez; L.M. Liz-Marzan. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7420.
173. N.S. Sobal; M. Hilgendorff; H. Moehwald; M. Giersig; M. Spasova; T. Radetic; M. Farle. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 62.
174. Q. Liu; Z. Xu; J.A. Finch; R. Egerton. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3939.
175. J. Lin; W. Zhou; A. Kumbhar; J. Wiemann; J. Fang; E.E. Carpenter; C.J. O'Connor. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 26.
176. A.-H. Lu; W. Li; N. Matoussevitch; B. Spliethoff; H. Bönemann; F. Schüth. *Chem. Commun.* **2005**, *98*.
177. N.O. Nunez; P. Tartaj; M.P. Morales; P. Bonville; C.J. Serna. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3119.
178. D.K. Kim; M. Mikhaylova; Y. Zhang; M. Muhammed. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1617.
179. H.P. Bortner. *Untersuchungen an metallreichen ternären Chalkogeniden M₃M'₂X₂ mit Shandit- und Parkeritstruktur sowie an Chalkogeniden M_xM'_yX_{2-y} mit NiAs-Struktur (M= Co, Ni, Rh, Pd; M' = In, Tl, Sn, Pb, Bi; X = S, Se, Te)* **1985**, Dissertation, Universität Regensburg.
180. A. Chow; G.T. Yamashita; R.F. Hamon. *Talanta* **1981**, *28*, 437–440.
181. R.E. Dinnebier; S.J.-L. Billinge. *Eds. The Royal Society of Chemistry: Cambridge* **2008**, 376–413.
182. P. Scherrer. *Nach. Ges. Wissen. Göttingen* **1918**, *Math.-phys. Kl.*, 98–101.
183. Stoe & CIE and GmbH. *Stoe WinXPow* **2000**, Version 1.08, Darmstadt.
184. Dassault Systèmes BIOVIA. *Materials Studio* **2017**, Version 17.2, Europe.
185. P. Kubelka; F. Munk. *Z. tech. Phys.* **1931**, *12*, 593–601.
186. G.M. Wilson. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 127–130.
187. T. Hughbanks. *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 40–53.
188. T. Sakamoto; M. Wakeshima; Y. Hinatsu. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 4417.
189. G.Z. Shen; D. Chen; K.B. Tang; Y.T. Qian. *J. Cryst. Growth* **2003**, *257*, 293.
190. J. Neuhausen; E.W. Finckh; W. Tremel. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 569–573.
191. L. Chen; J.D. Corbett. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1170.
192. A.I. Baranov; A.A. Isaeva; L. Kloo; B.A. Popovkin. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6667.
193. L. Chen; J.D. Corbett. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2146–2150.
194. F. Meng; T. Hughbanks. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2482–2483.

195. B. Harbrecht; H. Franzen. *J. Less Common Metals* **2001**, *40*, 2482–2483.
196. T. Sakamoto; M. Wakeshima; Y. Hinatsu. *J. Phys. Condens. Matter.* **2006**, *3*, 4417–4426.
197. U. Kaluarachchi; W. Xie; Q. Lin; V. Taufour; S. Bud'ko; G. Miller; P. Canfield. *Search for superconductivity in ternary chalcogenides Bi2Rh3S2* **2015**, APS Meeting Abstracts, 25003.
198. U.S. Kaluarachchi; W. Xie; Q. Lin; V. Taufour; S.L. Bud'ko; G.J. Miller; P.C. Canfield. *Phys. Rev. B.* **2015**, 174513.
199. A. Umetani; E. Nagoshi; T. Kubodera; M. Matoba. *Physica B* **2008**, *403*, 1356–1358.
200. W. Schnelle; A. Leithe-Jasper; H. Rosner; F.M. Schappacher; R. Pöttgen; F. Pielhofer; R. Wehrich. *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 144404-1-144404-8.
201. K.J. Range; F. Rau; M. Zabel; H. Paulus. *Z. Kristallogr.* **1997**, *121*, 50.
202. C.N. Satterfield. *Heterogeneous catalysis in practice* **1980**, Chapter 6, McGraw-Hill, Inc.
203. J. Rothballer; F. Bachhuber; S.M. Rommel; T. Söhnel; R. Wehrich. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 42183–42189.
204. J. Corps; P. Vaqueiro; A.V. Powell. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 6553–6557.
205. R. Wehrich; I. Anusca. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 335–342.
206. F. Pielhofer; J. Rothballer; P. Peter; W. Yan; F.M. Schappacher; R. Pöttgen; R. Wehrich. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 286–294.
207. I. Anusca; A. Schmid; P. Peter; J. Rothballer; F. Pielhofer; R. Wehrich. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2410–2428.
208. R. Wehrich; A. Stückli; M. Zabel; W. Schnelle. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1767.
209. M. Roslova; W. Van der Broek; A. Isaeva; T. Doert; M. Ruck. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 2202–2209.
210. M. Roslova; L. Opherden; I. Veremchuk; L. Spillecke; H. Kirmse; T. Herrmannsdörfer; J. Wosnitza; T. Doert; M. Ruck. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8808–8815.
211. P. Gütlich; K.J. Range; C. Felser; C. Schultz-Münzenberg; W. Tremel; D. Walcher; M. Waldeck. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2381–2384.
212. L. Bai; J. Fan; Y. Cao; F. Yuan; A. Zuo; Q. Tang. *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 2474–2479.
213. S. Haumann. *Synthese magnetischer Nanopartikel und neue Substitutionen am magnetischen Co3Sn2S2-Shandit*, 2014, Masterarbeit, Universität Regensburg.
214. X. Liang; L. Zhao. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5485–5487.
215. J. Lu; D.B. Dreisinger; W.C. Cooper. *Hydrometallurgy* **1997**, *45*, 305–322.
216. Y. Xu; N. Al-Salim; C.W. Bumby; R.D. Tilley. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15990–15991.
217. S.G. Hickey; C. Waurisch; B. Rellinghaus; A. Eychmüller. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14978.
218. B. Thangaraju; P. Kaliannan. *J. Phys D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, 1054.
219. W. Albers; C. Haas; F. van der Maesen. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *15*, 306.
220. J.M. Chamberlain; P.M. Nikolic; M. Merdan. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1976**, *9*, L637.
221. T. Rauch; M. Böberl; S.F. Tedde; J. Fürst; M.V. Kovalenko; G. Hesser; U. Lemmer; W. Heiss; O. Hayden. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 332.
222. A.H. Souici; N. Kéghouche; J.A. Delaire; H. Remita; A. Etcheberry; M. Mostafavi. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8050.
223. H. Su; Y. Xie; Y. Xiong; P. Gao; Y. Qian. *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 190–196.
224. C. An; K. Tang; G. Shen; C. Wang; Q. Yang; B. Hai; Y. Qian. *J. Cryst. Growth* **2002**, *244*, 333–338.
225. G. Shen; D. Chen; K. Tang; I. Huang; Y. Qian; G. Zhou. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 178–180.
226. D. Chun; R.M. Walsler; R.W. Bene; T.H. Courtney. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, *24*, 479–481.

227. M.Z. Xue; J. Yao; S.C. Cheng; Z.W. Fu. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A270 – A274.
228. A. Agarwal; M.N. Vashi; D. Lakshminarayana; N.M. Batra. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2000**, *11*, 67–71.
229. N.D. Boscher; C.J. Carmalt; R.G. Palgrave; I.P. Parkin. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 4750–4757.
230. B. Pejova; I. Grozdanov. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5203–5211.
231. Z. Zainal; S. Nagalingam; A. Kassim; M.Z. Hussein; W.M.M. Yunus. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *81*, 261–268.
232. B. Subramanian; C. Sanjeeviraja; M. Jayachandran. *J. Cryst. Growth* **2002**, *234*, 421–426.
233. B. Subramanian; T. Mahalingam; C. Sanjeeviraja; M. Jayachandran; M.J. Chockalingam. *Thin Solid Films* **1999**, *357*, 119–124.
234. A. Agarwal. *J. Cryst. Growth* **1998**, *183*, 347–351.
235. T.S. Rao; A.K. Chaudhuri. *Bull. Mater. Sci.* **1996**, *19*, 449–453.
236. B. Pejova; A. Tanusevski. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3525–3537.
237. W.J. Baumgardner; J.J. Choi; Y.F. Lim; T. Hanrath. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9519–9521.
238. M.A. Franzman; C.W. Schlenker; M.E. Thompson; R.L. Brutchey. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4060 – 4061.
239. I. Lefebvre; M.A. Szymanski; J. Olivier-Fourcade; J.C. Jumas. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 1896–1906.
240. W.B. Pearson. *Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys* **1976**, Vol. 3, Pergamon: London.
241. S. Liu; X. Guo; M. Li; W.-H. Zhang; X. Liu; C. Li. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12050–12053.
242. D.D. Vaughn; S.-I. In; R.E. Schaak. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8852–8860.
243. Z. Fang; S. Hao; L. Long; H. Fang; T. Qiang; Y. Song. *CrystEngComm.* **2014**, *16*, 2404–2410.
244. K. Jang; I.-Y. Lee; J. Xu; J. Choi; J.H. Park; H.J. Kim; G.-H. Kim; S.U. Son. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3388–3391.
245. P. Ramasamy; P. Manivasakan; J. Kim. *CrystEngComm.* **2015**, *17*, 807–813.
246. J. Choi; J. Jin; I.G. Jung; J.M. Kim; S.U. Son. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5241–5243.
247. G.-H. Kimand; S.U. Son. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3388–3391.
248. N. Revaprasadu; M. A. Malik; J. Carstens; P. O'Brien. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2885–2888.
249. J. Herrero; J. Ortega. *J. Sol. Energy. Mater.* **1988**, *17*, 257.
250. W. Chen; J.O. Bovin; A.G. Joly; S. Wang; F. Su; G. Li. *J. Phys.Chem. B* **2004**, *208*, 11927.
251. R. Diehl; R. Nitsche. *J. Cryst. Growth* **1975**, *28*, 306.
252. L. Zhang; W. Zhang; H. Yang; W. Fu; M. Li; H. Zhao; J. Ma. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 9018–9024.
253. H.B. Richard; H.M. William. *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 333.
254. Y. Nosaka; N. Ohta; H. Miyama. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3752.
255. S. Avivi; O. Palchik; W. Palchick; M.A. Slifkin; A.M. Weiss; A. Gedanken. *A. Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2195.
256. K.H. Park; K. Jang; S.U. Son. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4608.
257. G. Cao; Y. Zhao; Z. Wu. *J. Alloys Compd.* **2009**, *472*, 325–327.
258. J. Ning; K. Men; G. Jun; L. Zhao; L. Wang; B. Liu; B. Zou. *J. Colloid Interf. Sci.* **2010**, *347*, 172–176.
259. A. Datta; S. Gorai; D. Ganguli; S. Chaudhuri. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *102*, 195–200.
260. M.A. Franzman; R.L. Brutchey. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1790–1792.
261. J.B. Shi; C.J. Chen; Y.T. Lin; W.C. Hsu; Y.C. Chen; P.F. Wu. *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, *4*, 1059–1063.

262. Y.H. Kim; J.H. Lee; D.W. Shin; S.M. Park; J.S. Moon; J.G. Nam; J.B. Yoo. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2292–2294.
263. Y. Xing; H. Zhang; S. Song; J. Feng; Y. Lei; L. Zhao; M. Li. *Chem. Commun.* **2008**, 1476–1478.
264. H. Peng; L. Jiang; J. Huang; G. Li. *J. Nanoparticle Res.* **2007**, *9*, 1163–1166.
265. S. Gao; D. Liu; D. Xu; D. Li; Y. Hong; H. Chen; Q. Dai; S. Kan; H. Li; G. Zou. *Smart Mater. Struct.* **2007**, *16*, 2350.
266. M. Jayalakshmi; M. Mohan Rao; B.M. Coudary. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 1119–1122.
267. J. Strähle; E. Schweda. *Janda Blasius Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie* **2006**, 16. Ed., S. Hirzel Verlag.
268. H. Wiedemeier; H.G. Schnering. *Z. Kristallogr.* **1978**, *148*, 295–303.
269. T. Kumar. *Analyst* **1990**, *115*, 1597–1599.
270. W. Ostwald. *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
271. Y. Xu; N. Al-Salim; C.W. Bumby; R.D. Tilley. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15990–15991.
272. X.-L. Gou; J. Chen; P.W. Shen. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *93*, 557–566.
273. A. Okazaki; I. Ueda. *J. Phys. Soc. Japan* **1956**, *11*, 470.
274. Z. Zhao; Y. Cao; J. Yi; X. He; C. Ma; J. Qiu. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 1551–1556.
275. R. Weihrich; W. Yan; J. Rothballe; P. Peter; S.M. Rommel; S. Haumann; F. Winter; C. Schwickert; R. Pöttgen. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15855–15864.
276. V.A. de la Pena O’Shea; P.R. de la Piscina; N. Homs; G. Aromi; J.L.G. Fierro. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5637–5643.
277. R. Kohlhaas; P. Dunner; N. Schmitz-Pranghe. *Z. Angew. Physik* **1967**, *23*, 245–249.
278. P. Vaqueiro; G.G. Sobany. *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 513–518.
279. M. Holder; Y.S. Dedkov; A. Kade; H. Rosner; W. Schnelle; A. Leithe-Jasper; R. Weihrich; S.L. Molodtsov. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2009**, *79*, 205116–205119.
280. X. Lin; S.L. Budko; P.C. Canfield. *Philos. Mag.* **2012**, *92*, 2436.
281. A.K. Arzhnikov; L.V. Dobysheva; F. Brouers. *Phys. Solid State* **2000**, *42*, 89–95.
282. J. Rothballe. *Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Verbindungen mit Pyrit- und Shanditstruktur mit Metall-Halbleiter-Übergang in InSnCo3S2* **2014**, Dissertation, Universität Regensburg.
283. K. Ishida; T. Nishizawa. *J. Phase Equilib.* **1991**, *12*, 88–93.
284. H. Okamoto. *J. Phase Equilib.* **1999**, *20*, 5.
285. K. Okamoto. *J. Phase Equilib. Diff.* **2006**, *27*, 308.
286. J. Thewlis; A.R. Davy. *Nature* **1954**, *174*, 1011.
287. G. Schluckebier; E. Wachtel; B. Predel. *Z. Metallk.* **1980**, *71*, 456.
288. J.-F. Geny; G. Marchal; P. Mangin; C. Janot; M. Piecuch. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 7449–7466.
289. P. Guilmin; P. Guyot; G. Marchal. *Phy. Lett. A* **1985**, *109*, 174–178.
290. A. Audouard; J.-F. Geny; G. Marchal; M. Gerl. *Phil. Mag. B* **1986**, *53*, 1–13.
291. V.M. López Hirata; F.M. Suárez; J.G. Cabañas-Moreno. *Mater. Sci. Eng. A* **1994**, *181-182*, 1258–1262.
292. R. Alcantara; G. Ortiz; I. Rodriguez; J. Tirado. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 309–314.
293. R. Alcantara; U. Nwokeke; I. Rodriguez; J. Tirado. *Electrochem. Solid State Lett.* **2008**, *11*, 209–213.
294. J. Zhu; D. Deng. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21323–21328.
295. J. He; H. Zhao; J. Wang; J. Chen. *J. Alloys Compd.* **2010**, *508*, 629–635.
296. R.M. Gnanamuthu; C.W. Lee. *Mater. Sci. Eng. B* **2011**, *176*, 1329–1332.

297. J.jun Zhang; Y.-yao Xia. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, 1466–1471.
298. K. Ui; S. Kikuchi; Y. Jimba; N. Kumagai. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3916–3920.
299. M. Valvo; U. Lafont; L. Simonin; E.M. Kelder. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 428–434.
300. Y.D. Wang; X.Y. Guang; M. Pan. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *55*, 4225–4228.
301. S.D. Xun; X.Y. Song; V. Battaglia. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, 849–855.
302. B. Veeraraghavan; A. Durairajan; B. Haran. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 675–681.
303. R.Z. Hu; H. Liu; M.Q. Zeng. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57*, 4119–4130.
304. N. Tamura; Y. Kato; A. Mikami. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, 2227–2231.
305. Z. Yi; X. Tian; Q. Han; J. Lian; Y. Wu; L. Wang. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 39818–39822.
306. C. Djega-Mariadassou; P. Lecacq; A. Michel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *238*, 297–298.
307. E.V. Shevchenko; D.V. Talapin; H. Schnablegger; A. Kornowski; Ö. Festin; P. Svedlindh; M. Haase; H. Weller. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090.
308. U. Husermann; S. Lidin. *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 151–155.
309. U. Husermann; S. Lidin. *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 431.
310. K. Schubert. *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen* **1964**, Springer, Berlin.
311. W.B. Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* **1972**, Wiley Interscience, New York.
312. H. Nowotny; K. Schubert. *Z. Metallkd.* **1946**, *37*, 17–23.
313. E.E Havinga; H. Damsa; P. Hokkeling. *J. Less Common Metals* **1972**, *27*, 169–186.
314. M. Armbrüster. *Cuvillier Verlag Göttingen*, Germany, Publikation 2717.
315. I.R. Sanchez. *COMPUESTOS INTERMETÁLICOS MICRO- Y NANO-ESTRUCTURADOS BASADOS EN EL ESTAÑO PARA BATERÍAS DE ION LITIO* **2008**, Dissertation, Universität Cordoba.
316. A. Lang; W. Jeitschko. *Z. Metallk.* **1996**, *84*, 759–764.
317. R. Pöttgen. *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 677–698.
318. M. Ellner. *J. Less Common Metals* **1976**, *48*, 21–52.
319. H. Rajeswari; H. Manohar. *J. pure appl. phy.* **1970**, *8*, 363–364.
320. K. Kusada; H. Kobayashi; T. Yamamoto; S. Matsumura; N. Sumi; K. Sato; K. Nagaoka; Y. Kubota; H. Kitagawa. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5493–5496.
321. S. Xiong; W. Qi; B. Huang; M. Wang; Z. Li; S. Liang. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 237–241.
322. E. Roduner. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
323. K.P. Gupta. *J. Phase Equilib. Diff.* **2009**, *30*, 6.
324. P. Nash; A. Nash. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1985**, *6*, 350–359.
325. J. Hassoun; S. Panero; B. Scrosati. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1336–1341.
326. J. Hassoun; S. Panero; P. Simon; P.L. Taberna; B. Scrosati. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1632–1635.
327. J. Hassoun; G. Elia; S. Panero; B. Scrosati. *J. Power Sources* **2001**, *196*, 7767–7770.
328. H. Qin; X. Zhao; N. Jiang; Z. Li. *J. Power Sources* **2007**, *171*, 948–952.
329. K. Nishikawa; K. Dokko; K. Kinoshita; S. Woo; K. Kanamura. *J. Power Sources* **2009**, *189*, 726–729.
330. S.W. Woo; N. Okada; M. Kotobuki; K. Sasajima; H. Munakata; K. Kajihara; K. Kanamura. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8030–8035.
331. M. Tian; W. Wang; S.H. Lee; Y.C. Lee; R. Yang. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 10207–10212.
332. K. Zhuo; M.G. Jeong; C.H. Chung. *J. Power Sources* **2013**, *244*, 601–605.

333. Y.L. Kim; I.Y. Lee; S.W. Jang; S.J. Lee; I.K. Baik; Y.S. Yoon; Y.S. Park; S. Lee. *Solid State Ionics* **2003**, *160*, 235–240.
334. J. Teichert; M. Heise; J.-H. Chang; M. Ruck. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 4930–4938.
335. L.F. Bobadilla; C. Garcia; J.J. Delgado; O. Sanz; F. Romero-Sarria; M.A. Centeno; J.A. Odriozola. *J. Magn. Magn. Mater* **2012**, *324*, 4011–4018.
336. N.H. Chou; R.E. Schaak. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7339–7345.
337. J. Liu; Y. Wen; P.A. van Aken; J. Maier; Y. Yu. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6387–6392.
338. G. Liu; Z. Huang; Z. Yi; L. Sun; H. Sun. *Adv. Mater. Res.* **2013**, *625*, 259–262.
339. K. Dhanapal; V. Narayanan; , A.Stephen. *J. Magn. Magn. Mater* **2016**, *406*, 103–109.
340. E. Wachtel; E. Bayer. *Z. Metallk.* **1984**, *75*, 61.
341. G.F. Zhou; M.M. Di; H. Baker. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 1521–1527.
342. M. Ellner. *J. Less Common Metals* **1976**, *48*, 745–751.
343. S.K. Shadangi; M. Singh; S.C. Panda; S. Bhan. *Indian J. Technol.* **1986**, *24*, 105–107.
344. W. Jeitschko; B. Jaberg. *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 598–600.
345. E. Kirkendall; L. Thomassen; C. Upthegrove. *Transactions of the AIME* **1939**, *133*, 186–203.
346. E.O. Kirkendall. *Transactions of the AIME* **1942**, *147*, 104–109.
347. A.D Smigelskas; E.O. Kirkendall. *Transactions of the AIME* **1947**, *171*, 130–142.
348. H. Okamoto. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1990**, *11*, 2.
349. M.E. Staumanis; P.B. Rao; W.J. James. *Z. Metallkd.* **1971**, *62*, 493–498.
350. J.-D. Schoebel; H.H. Stadelmaier. *Z. Metallkd.* **1970**, *61*, 342–343.
351. R. Pöttgen; R.D. Hoffmann; G. Kotzyba. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 244–250.
352. H.H. Stadelmaier; H.K. Manaktala. *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 374–378.
353. H.H. Stadelmaier; J.D. Schoebel; R.A. Jones; C.A. Shumaker. *Acta Crystallogr. B* **1973**, *29*, 2926–2929.
354. L. Norén; A.-K. Larsson; R.L. Withers; H. Rundlöf. *J. Alloys Compd.* **2006**, *424*, 247–254.
355. M.F. Singeton; P. Nash. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1988**, *9*, 592–597.
356. J.F. Cannon. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1984**, *22*, 113–116.
357. E. Hellner. *Z. Metallkd.* **1950**, *41*, 401–406.
358. R.V. Baranova; Z.G. Pinsker. *Kristallografiya* **1965**, *10*, 614–621.
359. A.S. Mikhaylushkin; T. Sato; S. Carlson; S.I. Simak; U. Häussermann. *Phys Rev. B* **2008**, *77*, 14102.
360. S.-I. Kitazawa. *Vacuum* **2009**, *83*, 649–652.
361. K.H.J. Buschow; P.G. van Engen. *Phys. Stat. Sol. A* **1983**, *76*, 615–620.
362. G.Y. Guo; Y.K. Wang; L.-S. Hsu. *Phys Rev. B* **2002**, *66*, 54440.
363. E. Hellner. *Z. Metallkd.* **1947**, *41*, 401–406.
364. B. Bhattacharya; D.B. Masson. *Mater. Sci. Eng.* **1976**, *22*, 133–140.
365. M. Ellner; S. Bahn; K. Schubert. *J. Less Common Metals* **1969**, *19*, 245–252.
366. L. Krebs. *Masterarbeit* **2018**, Universität Augsburg.

VII. Anhang

Anhang zu Kapitel III

SnS aus EDA+EG

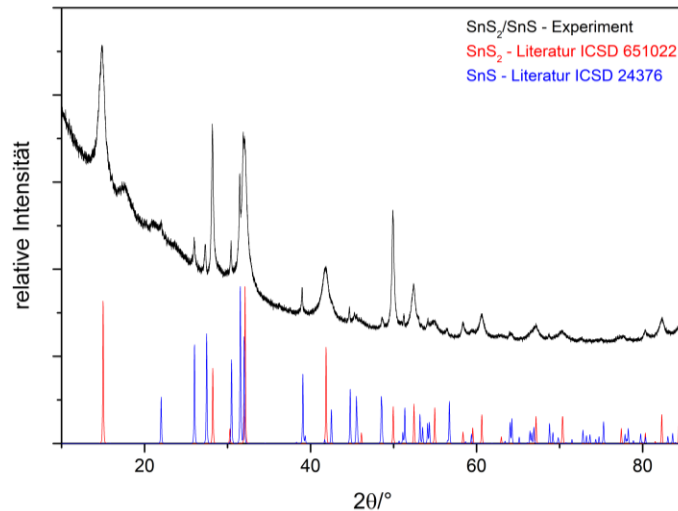


Abbildung 151: Pulverdiffraktogramm aus Entstehung von SnS₂ bei Überschreitung der Reaktionsbedingungen der Synthese von SnS (EG+EDA) mit Vergleich zur Literatur .

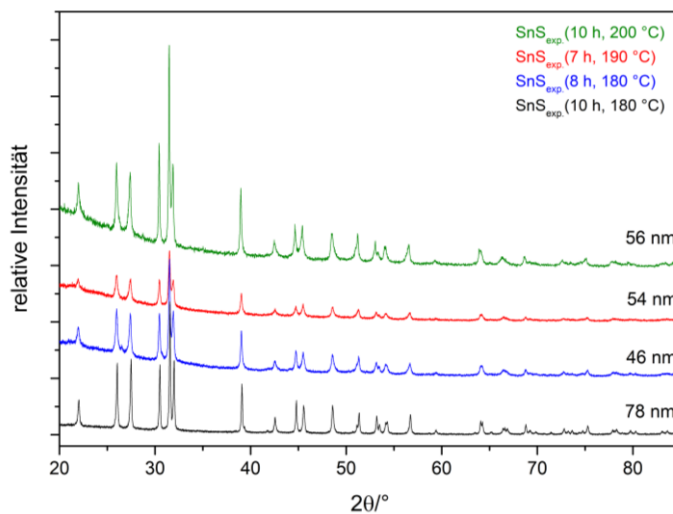


Abbildung 152: Verschiedene Pulverdiffraktogramme und Partikelgrößen von Produkten aus der Synthese von SnS (EG+EDA) mit verschiedenen Reaktionsbedingungen.

SnS aus H₂O + NaOH

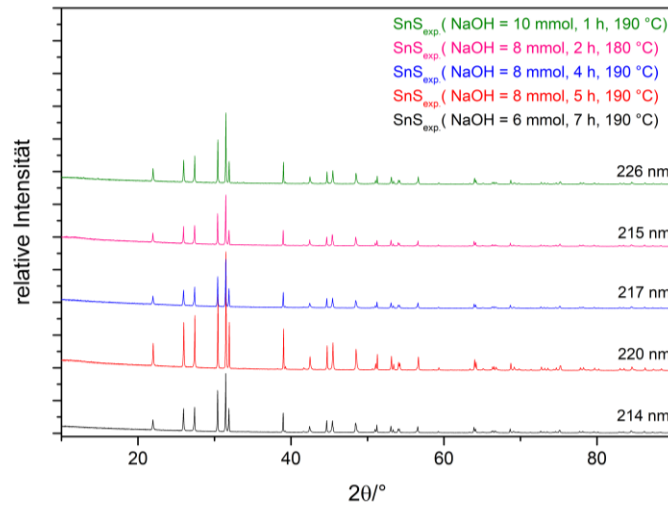


Abbildung 153: Verschiedene Pulverdiffraktogramme und Partikelgrößen von Produkten aus der Synthese von SnS (H₂O+NaOH) mit verschiedenen Reaktionsbedingungen.

SnS aus MeOH+EtOH

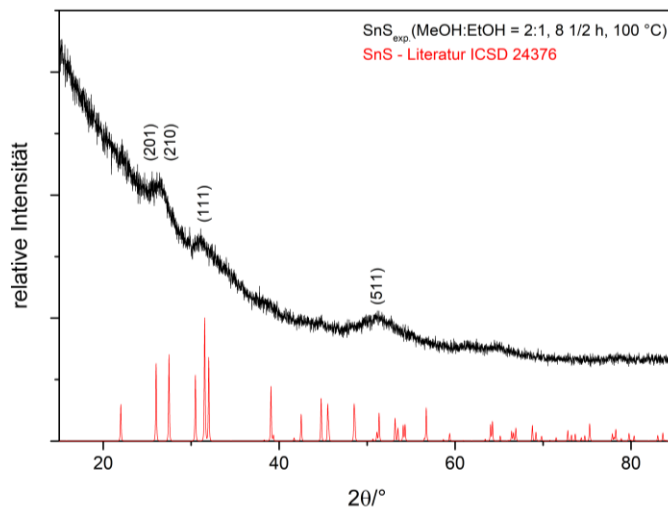


Abbildung 154: Pulverdiffraktogramm eines SnS - Produkts aus der Synthese mit MeOH und EtOH und der Beginn der Kristallisation. Vergleichend ist ein Pulverdiffraktogramm aus der Literatur dargestellt.

$\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$

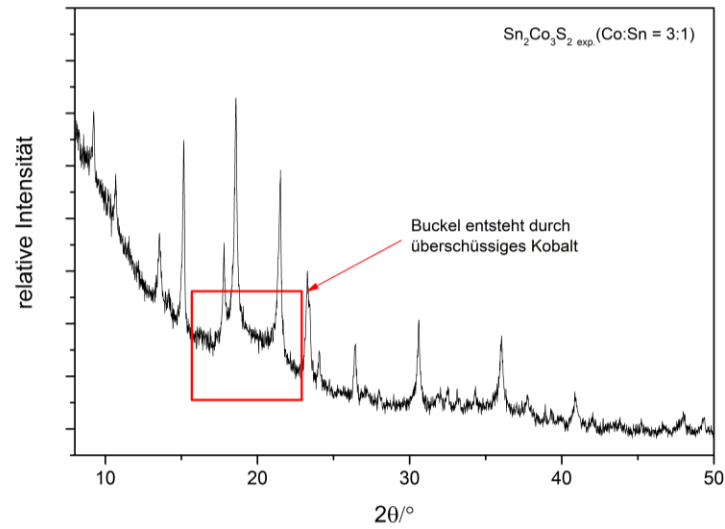


Abbildung 155: Entstehung eines Buckels im Pulverdiffraktogramms von $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ bei molarem Überschuss an Kobalt.

EDX - Aufnahme $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ - Würfel

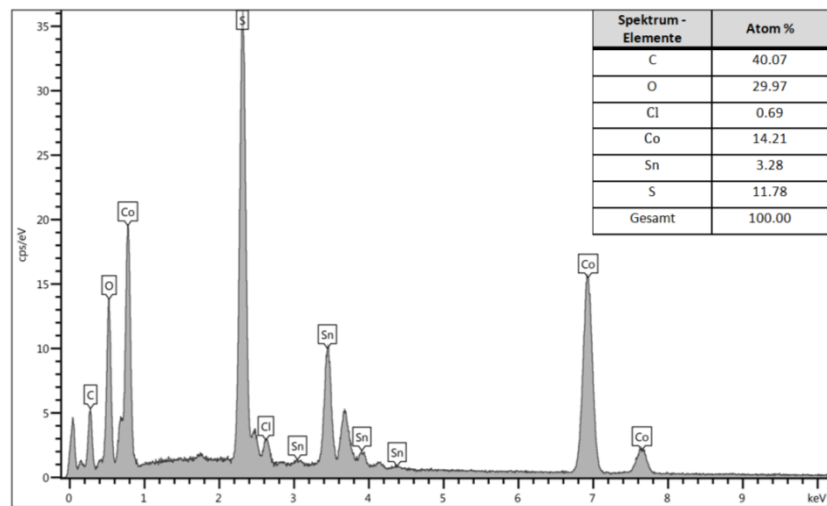


Abbildung 156: EDX - Aufnahme des produzierten $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ - Würfels mit chemischer Analyse der Elemente und ihr Anteil in Atom %.

Kapitel VII

Sn₂Co₃S₂ – Verfeinerung HT - Messung

Peak File : C:\Users\Haume\Desktop\HT_CoSnS_4005_Verbesserung.pks
File title : Cs10Al6S14 RT Test / T = 650.0

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 26

2Theta window : 0.020

2Theta zeropoint : -0.0101 (refineable)

Symmetry : Trigonal H R
Spacegroup : R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.4158
Cell_C : 13.3993

Refined cell parameters :
Cell A : 5.4158(11)
Cell C : 13.3993(24)
Cell_Volume: 340.35(13)

Number of single indexed lines : 26
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.010(4)

Final 2Theta window : 0.0200

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|----|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1 | 9.109 | 0 | 0 | 3 | 9.109 | -0.0001 | 38.1 | 4.4665 | 4.4664 |
| 2 | 10.595 | 0 | 1 | 2 | 10.592 | 0.0023 | 39.2 | 3.8414 | 3.8422 |
| 3 | 14.951 | 1 | 0 | 4 | 14.951 | -0.0003 | 68.0 | 2.7260 | 2.7259 |
| 4 | 15.053 | 1 | 1 | 0 | 15.051 | 0.0013 | 75.4 | 2.7077 | 2.7079 |
| 5 | 17.648 | 0 | 2 | 1 | 17.663 | -0.0147 | 36.9 | 2.3119 | 2.3100 |
| 6 | 18.276 | 0 | 0 | 6 | 18.275 | 0.0007 | 37.7 | 2.2331 | 2.2332 |
| 7 | 18.443 | 2 | 0 | 2 | 18.440 | 0.0027 | 94.5 | 2.2131 | 2.2134 |
| 8 | 21.278 | 0 | 2 | 4 | 21.276 | 0.0016 | 100.0 | 1.9210 | 1.9211 |
| 9 | 23.080 | 1 | 0 | 7 | 23.087 | -0.0068 | 15.9 | 1.7728 | 1.7723 |
| 10 | 23.186 | 2 | 0 | 5 | 23.186 | -0.0001 | 26.0 | 1.7648 | 1.7648 |
| 11 | 23.762 | 1 | 1 | 6 | 23.758 | 0.0036 | 17.9 | 1.7226 | 1.7229 |
| 12 | 23.891 | 1 | 2 | 2 | 23.887 | 0.0042 | 14.6 | 1.7135 | 1.7137 |
| 13 | 25.983 | 0 | 1 | 8 | 25.987 | -0.0037 | 12.4 | 1.5776 | 1.5773 |
| 14 | 26.170 | 2 | 1 | 4 | 26.164 | 0.0055 | 29.8 | 1.5665 | 1.5669 |
| 15 | 30.161 | 2 | 0 | 8 | 30.164 | -0.0029 | 24.3 | 1.3631 | 1.3630 |
| 16 | 30.375 | 2 | 2 | 0 | 30.370 | 0.0043 | 33.9 | 1.3538 | 1.3539 |
| 17 | 31.773 | 2 | 2 | 3 | 31.770 | 0.0031 | 11.4 | 1.2956 | 1.2957 |
| 18 | 32.154 | 3 | 0 | 6 | 32.152 | 0.0026 | 11.2 | 1.2806 | 1.2807 |
| 19 | 33.864 | 1 | 2 | 8 | 33.872 | -0.0081 | 9.8 | 1.2177 | 1.2175 |
| 20 | 34.014 | 1 | 3 | 4 | 34.012 | 0.0027 | 13.1 | 1.2125 | 1.2126 |
| 21 | 35.498 | 0 | 2 | 10 | 35.497 | 0.0010 | 16.1 | 1.1634 | 1.1634 |
| 22 | 35.677 | 2 | 2 | 6 | 35.675 | 0.0023 | 22.2 | 1.1577 | 1.1578 |
| 23 | 37.385 | 4 | 0 | 4 | 37.381 | 0.0044 | 15.5 | 1.1066 | 1.1067 |
| 24 | 38.422 | 3 | 0 | 9 | 38.409 | 0.0132 | 11.8 | 1.0778 | 1.0782 |
| 25 | 40.535 | 4 | 1 | 0 | 40.548 | -0.0136 | 9.7 | 1.0238 | 1.0235 |
| 26 | 43.329 | 0 | 4 | 8 | 43.334 | -0.0052 | 7.7 | 0.9607 | 0.9606 |

Average delta(2Theta) = 0.004

Maximum delta(2Theta) = 0.015 (peak 5) = 3.4 * average

Figure of Merit F(26) = 100.0 (0.004, 61)

Durbin-Watson serial correlation = 2.238 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00021948

Synchrotron Messungen Gitterkonstanten**Tabelle 14:** Gitterkonstanten aus den Messungen der Probe $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$ in der Raumgruppe 166.

| Temperatur/K | $a/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $V/\text{\AA}^3$ |
|--------------|----------------|----------------|------------------|
| 280 | 5.363(1) | 13.163(2) | 327.8(1) |
| 250 | 5.361(3) | 13.156(3) | 327.5(3) |
| 220 | 5.3589(9) | 13.146(1) | 326.94(9) |
| 200 | 5.3585(6) | 13.141(1) | 326.76(7) |
| 190 | 5.358(1) | 13.137(2) | 326.6(1) |
| 185 | 5.358(2) | 13.138(2) | 326.6(2) |
| 180 | 5.3580(5) | 13.1350(6) | 326.57(5) |
| 175 | 5.358(1) | 13.135(1) | 326.5(1) |
| 170 | 5.358(1) | 13.135(1) | 326.6(1) |
| 165 | 5.358(1) | 13.133(1) | 326.5(1) |
| 160 | 5.3576(6) | 13.1326(8) | 326.46(6) |
| 155 | 5.3565(8) | 13.127(1) | 326.20(9) |

Tabelle 15: Gitterkonstanten aus den Messungen der Probe $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ in der Raumgruppe 160.

| Temperatur/K | $a/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $V/\text{\AA}^3$ |
|--------------|----------------|----------------|------------------|
| 260 | 5.3823(2) | 13.349(3) | 334.9(2) |
| 220 | 5.3810(8) | 13.337(2) | 334.4(1) |
| 180 | 5.379(1) | 13.327(3) | 333.9(1) |
| 160 | 5.377(1) | 13.320(2) | 333.6(1) |
| 155 | 5.378(1) | 13.322(2) | 333.75(2) |
| 150 | 5.376(1) | 13.315(3) | 333.3(2) |
| 145 | 5.377(1) | 13.319(3) | 333.5(2) |
| 140 | 5.377(1) | 13.317(2) | 333.4(1) |
| 135 | 5.376(1) | 13.313(2) | 333.2(1) |
| 130 | 5.376(1) | 13.312(2) | 333.2(1) |
| 120 | 5.3756(9) | 13.307(2) | 333.0(1) |

Tabelle 16: Gitterkonstanten aus den Messungen der Probe $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_{1.0}\text{Se}_{1.0}$ in der Raumgruppe 160.

| Temperatur/K | $a/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $V/\text{\AA}^3$ |
|--------------|----------------|----------------|------------------|
| 280 | 5.4046(3) | 13.4983(8) | 341.46(4) |
| 250 | 5.4029(5) | 13.494(1) | 341.14(6) |
| 200 | 5.4006(4) | 13.481(1) | 340.53(5) |
| 150 | 5.3995(4) | 13.472(1) | 340.15(5) |
| 145 | 5.3988(4) | 13.471(1) | 340.03(5) |
| 140 | 5.3988(4) | 13.469(1) | 339.98(5) |
| 135 | 5.3985(4) | 13.469(1) | 339.94(6) |
| 130 | 5.3984(3) | 13.468(1) | 339.91(5) |
| 125 | 5.3979(3) | 13.467(1) | 339.81(5) |
| 120 | 5.3977(4) | 13.464(1) | 339.73(6) |
| 115 | 5.3975(4) | 13.462(1) | 339.64(5) |
| 110 | 5.3974(4) | 13.463(1) | 339.66(5) |
| 105 | 5.3971(4) | 13.463(1) | 339.61(5) |
| 100 | 5.3970(3) | 13.4620(7) | 339.58(3) |

Anhang zu Kapitel IV

CoSn_3

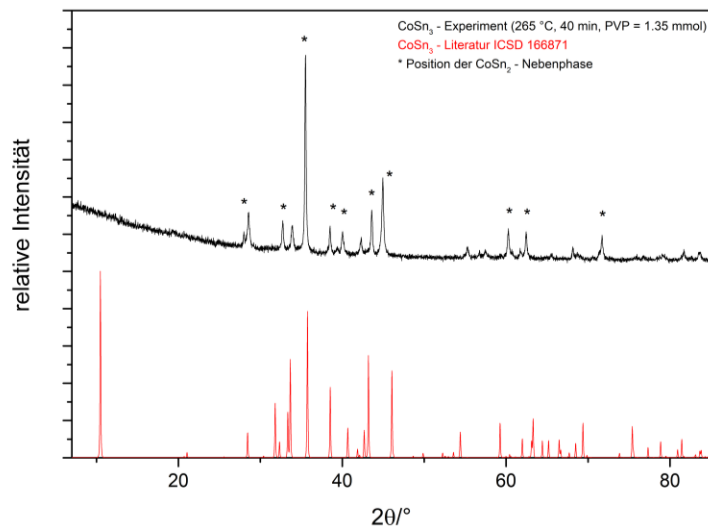


Abbildung 157: Pulverdiffraktogramm mit Vergleich zur Literatur aus der Synthese von CoSn_3 mit PVP.

Ni₃Sn

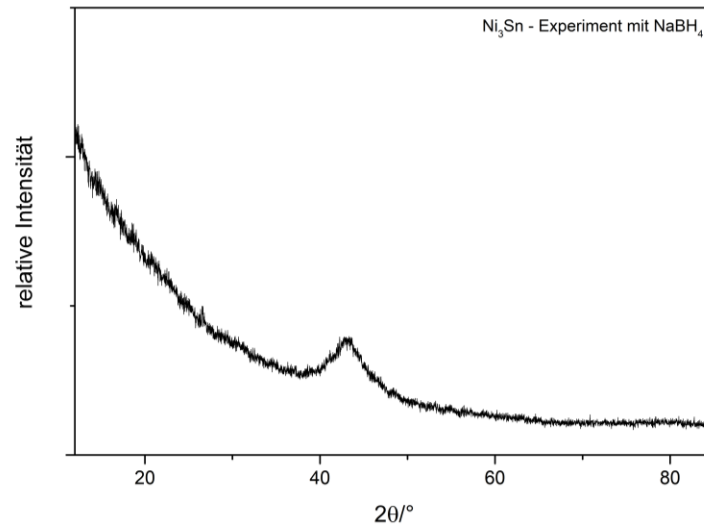


Abbildung 158: Pulverdiffraktogramm aus der Synthese von Ni₃Sn mit NaBH₄.

Elektronische Strukturen zu den Co-Sn – und Ni-Sn - Verbindungen

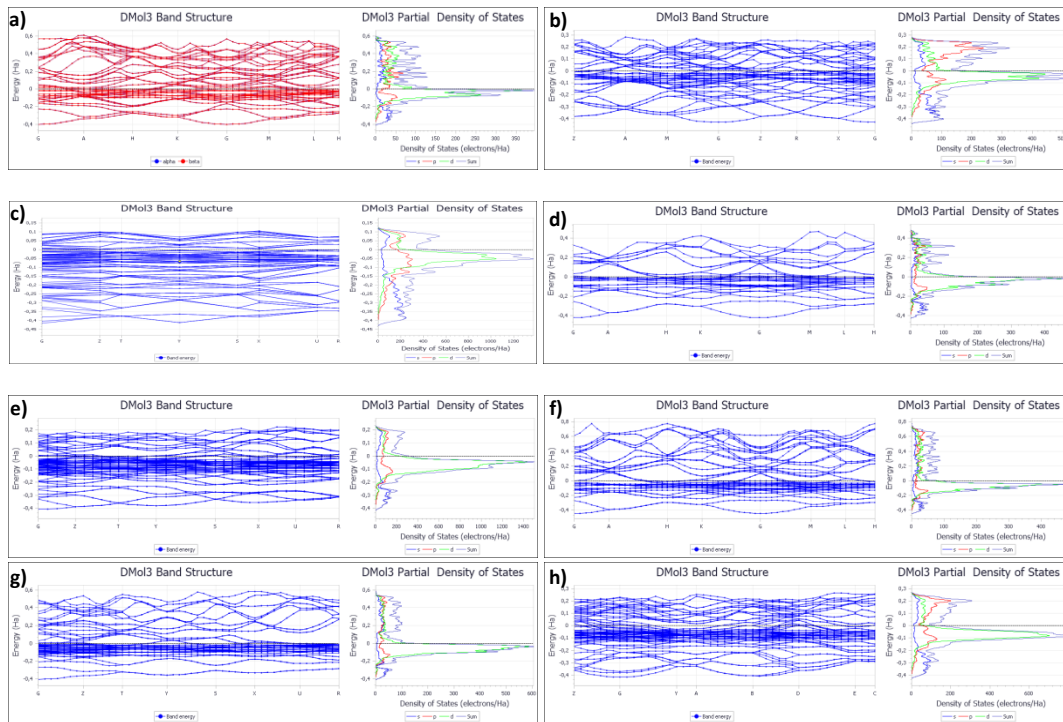


Abbildung 159: Bandstrukturen (jeweils im Bild links) und DOS (jeweils im Bild rechts) für a) CoSn (RG *P6/mmm* (Nr.191)), b) CoSn₂ (RG *I4/mcm* (Nr.140)), c) CoSn₃ (RG *Cmca* (Nr.64)), d) Co₂Sn (RG *P63/mmc* (Nr.194)), e) Ni₃Sn₂ (RG *P63/mmc* (Nr.194)), f) Ni₃Sn (RG *P63/mmc* (Nr.194)), g) Ni₃Sn (RG *Pmmnz* (Nr.59)) und h) Ni₃Sn₄ (RG *C2/m* (Nr.12))

CoIn₂ - Verfeinerung

```

Peak File : C:\Users\Haume\Desktop\Pulverdiffs - Diss\CoIn2\hass561 CoIn2 NP447.pks
File title : CoIn2 NP447

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 11

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0495 ( refineable )

Symmetry : Orthorhombic F
Spacegroup : F d d d ( No. 70 )

Initial cell parameters :
Cell_A : 9.4000
Cell_B : 17.8300
Cell_C : 5.2770

Refined cell parameters :
Cell_A : 9.400(13)
Cell_B : 17.83(3)
Cell_C : 5.277(6)
Cell_Volume: 884.2(30)

Number of single indexed lines : 10
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.05(5)

Final 2Theta window : 0.0500

  N   2Th[obs]   H   K   L   2Th[calc]  obs-calc  Int.  d[obs]  d[calc]
  ---
  1   31.694     1   5   1   31.725   -0.0309   37.7   2.8209  2.8182
  2   33.622     3   1   1   33.615    0.0064   36.2   2.6634  2.6639
  3   35.466     0   2   2   35.452    0.0141  100.0   2.5290  2.5300
  4   35.745     2   6   0   35.726    0.0195   38.8   2.5099  2.5113
  5   36.594     3   3   1   36.592    0.0015   42.6   2.4536  2.4537
  6   39.081     2   0   2   39.121   -0.0402   31.3   2.3030  2.3008
  7   40.412     0   8   0   40.450   -0.0384   30.0   2.2302  2.2282
  8   40.412     1   7   1   40.452   -0.0404   30.0   2.2302  2.2281
  9   40.412     2   2   2   40.459   -0.0466   30.0   2.2302  2.2277
 10   43.536     4   4   0   43.502    0.0342   25.6   2.0771  2.0787
 11   44.271     2   4   2   44.270    0.0011   29.7   2.0443  2.0444
 12   59.397     1   5   3   59.359    0.0378   19.4   1.5548  1.5557
 13   61.259     4   6   2   61.302   -0.0433   20.8   1.5119  1.5110

Average delta(2Theta) = 0.024
Maximum delta(2Theta) = 0.043 ( peak 11 ) = 1.8 * average

Figure of Merit F(11) = 13.7 ( 0.024, 33 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.100 ( not significant )

Sqrt[ sum( w * delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00028801
    
```

Konkurrenz zwischen Ni₃In₇ und Ni₂In₃

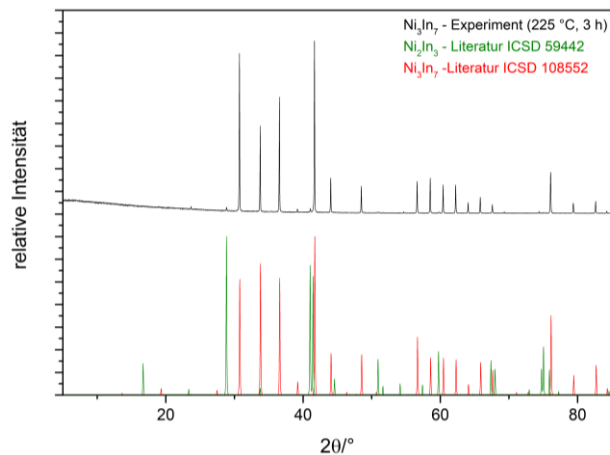


Abbildung 160: Pulverdiffraktogramm mit Vergleich zur Literatur aus der Synthese von Ni₃In₇.

Kapitel VII

Ni₂In - Verfeinerung

Peak File : C:\Users\Haume\Desktop\Pulverdiffs - Diss\Ni2In\hass624 Ni2In Nano1.pks
File title : Ni2In Nano1

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 9

2Theta window : 0.060

2Theta zeropoint : -0.0304 (refineable)

Symmetry : Hexagonal P
Spacegroup : P 63/m m c (No. 194)

Initial cell parameters :
Cell_A : 4.1800
Cell_C : 5.1630

Refined cell parameters :
Cell_A : 4.180(4)
Cell_C : 5.163(5)
Cell_Volume: 78.11(14)

Number of single indexed lines : 9
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.03(3)

Final 2Theta window : 0.0600

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1 | 24.607 | 1 | 0 | 0 | 24.574 | 0.0336 | 12.1 | 3.6149 | 3.6197 |
| 2 | 30.129 | 1 | 0 | 1 | 30.128 | 0.0012 | 72.0 | 2.9637 | 2.9638 |
| 3 | 34.694 | 0 | 0 | 2 | 34.724 | -0.0301 | 18.1 | 2.5836 | 2.5814 |
| 4 | 43.033 | 1 | 0 | 2 | 43.001 | 0.0316 | 87.9 | 2.1002 | 2.1017 |
| 5 | 43.252 | 1 | 1 | 0 | 43.257 | -0.0047 | 100.0 | 2.0901 | 2.0899 |
| 6 | 53.562 | 2 | 0 | 1 | 53.616 | -0.0542 | 7.5 | 1.7096 | 1.7080 |
| 7 | 56.615 | 1 | 1 | 2 | 56.620 | -0.0047 | 7.2 | 1.6244 | 1.6243 |
| 8 | 62.644 | 2 | 0 | 2 | 62.637 | 0.0066 | 10.1 | 1.4818 | 1.4819 |
| 9 | 79.190 | 2 | 1 | 2 | 79.169 | 0.0207 | 9.5 | 1.2086 | 1.2088 |

Average delta(2Theta) = 0.021
Maximum delta(2Theta) = 0.054 (peak 6) = 2.6 * average

Figure of Merit F(9) = 25.4 (0.021, 17)

Durbin-Watson serial correlation = 1.837 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00026496

Ni₃In - Verfeinerung

Peak File : C:\Users\Haume\Desktop\Pulverdiffs - Diss\Ni3In\hass625 Ni3In Nano2.pks
File title : Ni3In Nano2

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 9

2Theta window : 0.080

2Theta zeropoint : 0.0131 (refineable)

Symmetry : Hexagonal P
Spacegroup : P 63/m m c (No. 194)

Initial cell parameters :
Cell_A : 4.2070
Cell_C : 5.0710

Refined cell parameters :
Cell_A : 4.207(8)
Cell_C : 5.071(5)
Cell_Volume: 77.73(25)

Number of single indexed lines : 9
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.01(7)

Final 2Theta window : 0.0800

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|---|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1 | 30.137 | 1 | 0 | 1 | 30.179 | -0.0425 | 21.7 | 2.9630 | 2.9590 |
| 2 | 35.450 | 0 | 0 | 2 | 35.373 | 0.0762 | 5.2 | 2.5302 | 2.5354 |
| 3 | 42.994 | 1 | 1 | 0 | 42.960 | 0.0336 | 100.0 | 2.1021 | 2.1036 |
| 4 | 53.397 | 2 | 0 | 1 | 53.396 | 0.0018 | 7.8 | 1.7145 | 1.7145 |
| 5 | 56.768 | 1 | 1 | 2 | 56.823 | -0.0548 | 5.1 | 1.6204 | 1.6189 |
| 6 | 60.268 | 1 | 0 | 3 | 60.314 | -0.0456 | 2.9 | 1.5344 | 1.5333 |
| 7 | 62.716 | 2 | 0 | 2 | 62.753 | -0.0368 | 13.3 | 1.4803 | 1.4795 |
| 8 | 70.888 | 2 | 1 | 1 | 70.845 | 0.0428 | 6.0 | 1.3283 | 1.3290 |
| 9 | 80.110 | 1 | 0 | 4 | 80.085 | 0.0254 | 13.0 | 1.1970 | 1.1973 |

Average delta(2Theta) = 0.040
Maximum delta(2Theta) = 0.076 (peak 2) = 1.9 * average

Figure of Merit F(9) = 13.3 (0.040, 17)

Durbin-Watson serial correlation = 1.320

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00043696

Kapitel VII

Ni₁₃In₉ – Verfeinerung

Peak File : C:\Users\Haume\Desktop\Pulverdiffs - Diss\Ni13In9\hass626 Ni13In9 Nano3.pks
 File title : IndiumNickel

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 45

2Theta window : 0.010

2Theta zeropoint : 0.0000 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B_C
 Spacegroup : C 2/m (No. 12)

Initial cell parameters :

Cell_A : 10.3877
 Cell_B : 8.3289
 Cell_C : 8.9796
 Cell_Beta : 125.343

Refined cell parameters :

Cell_A : 10.3878(4)
 Cell_B : 8.3291(5)
 Cell_C : 8.9799(7)
 Cell_Beta : 125.349(3)
 Cell_Volume: 633.71(7)

Number of single indexed lines : 16

Number of unindexed lines : 2

2Theta zeropoint : 0.0026(21)

Final 2Theta window : 0.0100

| N | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int. | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|----|---|---|-----------|-------------|-------|--------|---------|
| 1 | 14.899 | -1 | 1 | 1 | 14.902 | -0.0022 | 11.2 | 5.9411 | 5.9402 |
| | | 1 | 1 | 0 | 14.903 | -0.0035 | | | 5.9397 |
| 2 | 17.056 | -2 | 0 | 1 | 17.058 | -0.0021 | 6.3 | 5.1945 | 5.1939 |
| 3 | 20.952 | -2 | 0 | 2 | 20.949 | 0.0036 | 13.6 | 4.2364 | 4.2372 |
| | | 2 | 0 | 0 | 20.953 | -0.0003 | | | 4.2364 |
| 4 | 21.316 | 0 | 2 | 0 | 21.318 | -0.0023 | 20.0 | 4.1650 | 4.1645 |
| 5 | 22.760 | -1 | 1 | 2 | 22.760 | -0.0001 | 2.6 | 3.9039 | 3.9039 |
| | | 1 | 1 | 1 | 22.763 | -0.0028 | | | 3.9034 |
| 6 | 24.285 | 0 | 0 | 2 | 24.284 | 0.0010 | 9.9 | 3.6620 | 3.6622 |
| 7 | 27.425 | -2 | 2 | 1 | 27.429 | -0.0033 | 5.1 | 3.2495 | 3.2491 |
| 8 | 28.550 | -3 | 1 | 2 | 28.551 | -0.0006 | 4.8 | 3.1239 | 3.1239 |
| | | -3 | 1 | 1 | 28.553 | -0.0028 | | | 3.1236 |
| 9 | 29.826 | -2 | 0 | 3 | 29.825 | 0.0010 | 17.3 | 2.9932 | 2.9933 |
| | | 2 | 0 | 1 | 29.831 | -0.0046 | | | 2.9927 |
| 10 | 30.063 | -2 | 2 | 2 | 30.063 | 0.0001 | 28.7 | 2.9701 | 2.9701 |
| | | 2 | 2 | 0 | 30.066 | -0.0026 | | | 2.9698 |
| 11 | 32.534 | 0 | 2 | 2 | 32.532 | 0.0017 | 6.3 | 2.7500 | 2.7501 |
| 12 | 33.523 | -1 | 1 | 3 | 33.524 | -0.0013 | 13.3 | 2.6711 | 2.6710 |
| | | 1 | 1 | 2 | 33.527 | -0.0045 | | | 2.6707 |
| 13 | 33.950 | -1 | 3 | 1 | 33.951 | -0.0011 | 5.0 | 2.6385 | 2.6384 |
| | | 1 | 3 | 0 | 33.951 | -0.0018 | | | 2.6383 |
| 14 | 36.687 | -4 | 0 | 3 | 36.684 | 0.0027 | 9.0 | 2.4476 | 2.4478 |
| | | -4 | 0 | 1 | 36.689 | -0.0020 | | | 2.4475 |
| 15 | 36.954 | -2 | 2 | 3 | 36.953 | 0.0007 | 10.9 | 2.4305 | 2.4306 |
| | | 2 | 2 | 1 | 36.958 | -0.0040 | | | 2.4303 |
| 16 | 38.254 | -1 | 3 | 2 | 38.253 | 0.0006 | 2.5 | 2.3509 | 2.3509 |
| | | 1 | 3 | 1 | 38.255 | -0.0011 | | | 2.3508 |
| 17 | 40.815 | 2 | 0 | 2 | 40.810 | 0.0047 | 5.4 | 2.2091 | 2.2094 |
| 18 | 41.786 | -3 | 1 | 4 | 41.781 | 0.0051 | 2.8 | 2.1600 | 2.1602 |
| | | 3 | 1 | 1 | 41.788 | -0.0028 | | | 2.1599 |
| 19 | 42.656 | 4 | 0 | 0 | 42.650 | 0.0053 | 32.0 | 2.1179 | 2.1182 |
| 20 | 42.828 | -4 | 2 | 3 | 42.818 | 0.0099 | 100.0 | 2.1098 | 2.1103 |
| | | -4 | 2 | 1 | 42.822 | 0.0058 | | | 2.1101 |
| 21 | 43.420 | 0 | 4 | 0 | 43.423 | -0.0029 | 35.6 | 2.0824 | 2.0823 |
| 22 | 45.813 | | | | --- | not indexed | --- | 4.5 | 1.9790 |
| 23 | 46.496 | -2 | 2 | 4 | 46.486 | 0.0096 | 3.2 | 1.9516 | 1.9519 |
| | | 2 | 2 | 2 | 46.492 | 0.0038 | | | 1.9517 |
| 24 | 48.685 | -2 | 4 | 2 | 48.685 | 0.0000 | 3.7 | 1.8688 | 1.8688 |
| | | 2 | 4 | 0 | 48.687 | -0.0018 | | | 1.8687 |
| 25 | 50.372 | 0 | 4 | 2 | 50.371 | 0.0013 | 3.1 | 1.8101 | 1.8101 |
| 26 | 52.200 | -3 | 1 | 5 | 52.194 | 0.0063 | 3.8 | 1.7509 | 1.7511 |
| | | 3 | 1 | 2 | 52.203 | -0.0029 | | | 1.7508 |
| 27 | 53.571 | -2 | 4 | 3 | 53.569 | 0.0013 | 6.8 | 1.7093 | 1.7093 |
| | | 2 | 4 | 1 | 53.573 | -0.0022 | | | 1.7092 |
| 28 | 58.121 | -4 | 4 | 3 | 58.114 | 0.0075 | 5.9 | 1.5858 | 1.5860 |
| | | -4 | 4 | 1 | 58.117 | 0.0042 | | | 1.5860 |
| 29 | 59.095 | -6 | 2 | 4 | 59.098 | -0.0034 | 4.5 | 1.5620 | 1.5619 |
| | | -6 | 2 | 2 | 59.103 | -0.0083 | | | 1.5618 |
| 30 | 61.110 | -2 | 4 | 4 | 61.102 | 0.0087 | 3.4 | 1.5152 | 1.5154 |
| | | 2 | 4 | 2 | 61.107 | 0.0039 | | | 1.5153 |
| 31 | 61.574 | -3 | 3 | 5 | 61.566 | 0.0079 | 3.4 | 1.5049 | 1.5051 |
| | | 3 | 3 | 2 | 61.574 | -0.0004 | | | 1.5049 |
| 32 | 61.964 | 4 | 0 | 2 | 61.966 | -0.0019 | 14.3 | 1.4964 | 1.4964 |
| 33 | 62.495 | -4 | 4 | 4 | 62.490 | 0.0048 | 18.3 | 1.4850 | 1.4851 |
| | | 4 | 4 | 0 | 62.497 | -0.0015 | | | 1.4849 |
| 34 | 63.449 | -6 | 2 | 1 | 63.442 | 0.0068 | 4.5 | 1.4649 | 1.4650 |
| | | 0 | 0 | 5 | 63.450 | -0.0012 | | | 1.4649 |
| 35 | 64.971 | -1 | 5 | 3 | 64.969 | 0.0012 | 3.5 | 1.4342 | 1.4343 |
| | | 1 | 5 | 2 | 64.971 | -0.0007 | | | 1.4342 |
| 36 | 66.321 | 4 | 2 | 2 | 66.323 | -0.0021 | 4.9 | 1.4083 | 1.4082 |
| 37 | 67.765 | 0 | 2 | 5 | 67.756 | 0.0085 | 2.4 | 1.3817 | 1.3819 |
| 38 | 71.454 | -2 | 6 | 2 | 71.454 | 0.0009 | 2.4 | 1.3192 | 1.3192 |
| | | 2 | 6 | 0 | 71.455 | -0.0006 | | | 1.3192 |
| 39 | 72.774 | -8 | 0 | 4 | 72.774 | 0.0005 | 8.4 | 1.2985 | 1.2985 |
| 40 | 76.004 | -6 | 4 | 5 | 75.997 | 0.0071 | 2.8 | 1.2511 | 1.2512 |
| | | -6 | 4 | 1 | 76.006 | -0.0015 | | | 1.2511 |
| 41 | 78.310 | -4 | 2 | 7 | 78.305 | 0.0050 | 9.7 | 1.2199 | 1.2200 |
| | | 4 | 2 | 3 | 78.319 | -0.0093 | | | 1.2198 |
| 42 | 78.678 | 4 | 4 | 2 | 78.679 | -0.0012 | 15.2 | 1.2152 | 1.2151 |
| 43 | 79.297 | | | | --- | not indexed | --- | 19.5 | 1.2072 |
| 44 | 88.362 | -8 | 2 | 1 | 88.368 | -0.0054 | 16.6 | 1.1053 | 1.1052 |
| 45 | 88.713 | -8 | 4 | 4 | 88.714 | -0.0009 | 10.2 | 1.1018 | 1.1018 |

Average delta(2Theta) = 0.002

Kapitel VII

Maximum $\Delta(2\Theta) = 0.009$ (peak 37) = $3.9 \cdot \text{average}$

Figure of Merit $F(30) = 127.8$ (0.002, 111)

Durbin-Watson serial correlation = 2.421 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w \cdot \Delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 2.4375e-005$

Elektronische Strukturen zu den Co-In – und Ni-In - Verbindungen

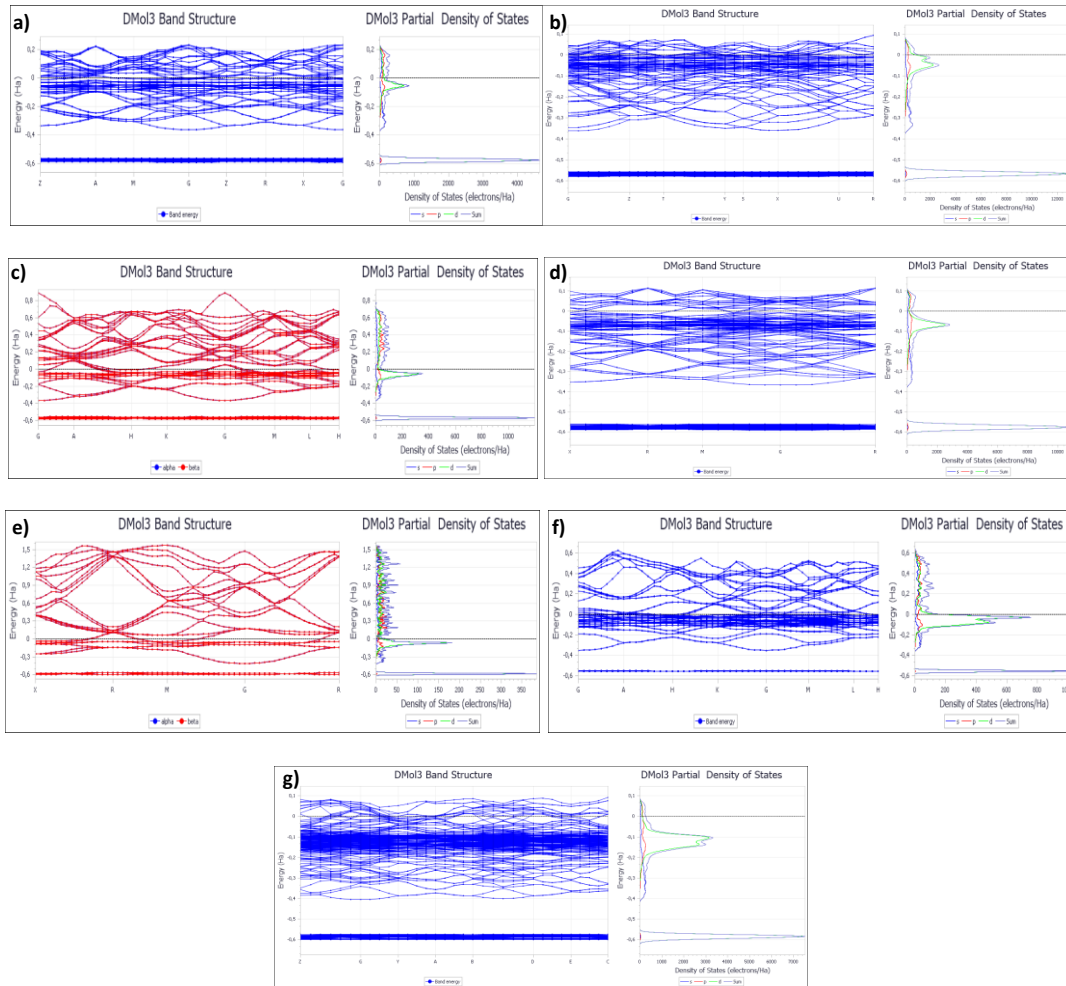


Abbildung 161: Bandstrukturen (jeweils im Bild links) und DOS (jeweils im Bild rechts) für a) CoIn_3 (RG $P42/mnm$ (Nr.136)), b) CoIn_2 (RG $Fddd$ (Nr. 70)), c) Ni_2In_3 (RG $P\bar{3}m1$ (Nr.164)), d) Ni_3In_7 ($Im\bar{3}m$ (Nr.229)), e) NiIn (RG $Pm\bar{3}m$ (Nr.221)), f) Ni_3In (RG $P6_3/mmc$ (Nr.194)) und g) $\text{Ni}_{13}\text{In}_9$ (RG $C2/m$ (Nr.12)).