

Synthese, Charakterisierung und Untersuchung katalytischer Eigenschaften von ternären intermetallischen Verbindungen

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte Dissertation
(D386)



vorgelegt von
Dipl.-Chem. Natalja Paluch

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 02.08.2017

Kaiserslautern 2017

Dekan: Prof. Dr. W. R. Thiel

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. D. Schrenk

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen August 2011 und August 2017 in der Fachrichtung Technische Chemie des Fachbereichs Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Ernst.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. S. Ernst für die Gelegenheit, dieses interessante Projekt in seinem Arbeitskreis bearbeiten zu können.

Herrn Prof. Dr. W. Thiel und Herrn Prof. Dr. Dr. D. Schrenk danke ich herzlich für ihr Engagement in der Prüfungskommission.

Der BASF SE danke ich sehr für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit über Heusler-Verbindungen und insbesondere Herrn Dr. U. Müller und Frau N. Trukhan für viele anregende Diskussionen.

Mein Dank gilt weiterhin meinen Kolleginnen und Kollegen im Fachbereich Chemie für die gute Zusammenarbeit, die stete Hilfsbereitschaft, fruchtbaren Diskussionen und die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken als solche gekennzeichnet sind. Die Arbeit wurde noch keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Kaiserslautern, den 06.07.2017

Natalja Paluch

Täuscht das Leben dich, verzage,
Zürne nicht, so weh es tut!
Faß am Trauertage Mut:
Glaub, es kommen Freudentage.

Zukunft unser Herz erfüllt,
Leid nimmt Gegenwart gefangen:
Alles ist so rasch vergangen;
Was vergangen ist, wird mild.

Alexander Sergejewitsch Puschkin (1799 – 1837)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Literaturübersicht	4
2.1. Heusler-Verbindungen	4
2.1.1. Kristallstruktur von ternären intermetallischen Verbindungen	5
2.1.2. Magnetische Eigenschaften von ternären intermetallischen Verbindungen	9
2.1.3. Anwendung von ternären intermetallischen Verbindungen	13
2.1.4. Synthesemethoden	17
2.1.5. Reaktionen	19
2.1.5.1. Knoevenagel-Kondensation	19
2.1.5.2. Phenoloxidation	21
2.1.5.3. Hydrierungen	23
3. Experimenteller Teil	25
3.1. Herstellung von ternären intermetallischen Verbindungen	25
3.1.1. $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Verbindungen ($Z = \text{Ga, Al, Si, In}$) aus anorganischen Salzen	25
3.1.2. $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Verbindungen ($Z = \text{Ga, Al, Si, In}$) aus organischen Salzen	27
3.1.3. $\text{Fe}_2\text{CoZ/SiO}_2$ -Verbindungen ($Z = \text{Ga, Al, Si, In}$) aus anorganischen Salzen	27
3.2. Charakterisierungsmethoden	28
3.2.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)	28
3.2.2. Stickstoffadsorption (BET)	28
3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	28
3.2.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	29
3.2.5. Gaschromatographie	29
3.3. Katalytische Testreaktionen	29
3.3.1. Knoevenagel-Kondensation	29
3.4. Hydrierreaktionen	33
3.5. Phenoloxidation	34
3.6. Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität	35
4. Ergebnisse und Diskussion	37
4.1. Synthese und Charakterisierung der Co_2FeZ -Verbindungen	37
4.1.1. $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ -Verbindungen aus anorganischen Salzen	39
4.1.1.1. $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$	39

4.1.1.2. $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ _____	49
4.1.1.3. $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ _____	52
4.1.1.4. $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ _____	54
4.1.1.5. Stickstoffadsorption an $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ -Verbindungen _____	57
4.1.2. $\text{X}_{0,48}\text{Y}_{0,27}\text{Z}_{0,25^-}$, $\text{X}_{0,53}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,25^-}$ und $\text{X}_{0,56}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,22^-}$ -Verbindungen _____	58
4.1.3. $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In) aus organischen Salzen _____	65
4.2. $\text{Fe}_2\text{CoZ/SiO}_2$ -Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In)_____	68
4.3. Katalytische Untersuchungen _____	72
4.3.1. Knoevenagel-Kondensation _____	72
4.3.1.1. $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In)_____	73
4.3.1.2. $\text{Fe}_2\text{CoZ/SiO}_2$ -Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In)_____	84
4.3.2. Katalytische Hydrierung _____	86
4.3.3. Phenoloxidation _____	88
5. Zusammenfassung und Ausblick _____	94
6. Anhang _____	99
6.1. Abkürzungsverzeichnis _____	99
6.2. Formelverzeichnis _____	100
7. Literaturverzeichnis _____	101

1. Einleitung und Aufgabenstellung

In den vergangenen Jahren hat sich der Bereich der Nanotechnologie zu einem fachübergreifenden Gebiet entwickelt. Nanopartikel besitzen aufgrund ihrer Größe und einem hohen Oberfläche zu Volumen Verhältnis besondere chemische und physikalische Eigenschaften, die sich von denen größerer Partikel unterscheiden [1]. Das Forschungsinteresse der letzten Zeit liegt insbesondere auf deren magnetischem Charakter. Damit verbunden sind auch vielseitige industrielle Einsatzmöglichkeiten. Magnetische, nanostrukturierte Materialien werden in Bereichen wie der Chemie [2], der Physik [3] sowie der Biomedizin [4] untersucht und angewendet.

In der Chemie werden die Herstellung und die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln intensiv erforscht. Zu den zahlreichen Synthesemethoden von nanoskaligen Partikeln zählen zum Beispiel die thermische Zersetzung, die Mitfällung oder die Hydrothermalsynthese [5]. Die katalytische Aktivität und die Selektivität dieser Materialien werden von der Partikelgröße, der Morphologie und der Anzahl an aktiven Oberflächenzentren beeinflusst [6]. Die Entwicklung von stabilen Katalysatoren ist entscheidend für viele Anwendungen. Zur Stabilisierung und zum Schutz gegen Oxidation und Erosion werden oberflächenaktive Substanzen (z. B. Polymere, Tenside) [5], anorganische oder poröse Trägermaterialien (SiO_2 , Al_2O_3 , Zeolithe) eingesetzt [7]. Ein wichtiges Ziel für nachhaltige Prozesse sind leicht abtrennbare und wiederverwendende Nanopartikel. Dies ermöglichen zum Beispiel Kern-Schale-Katalysatoren, die eine katalytisch aktive Schale (Rh, Pt, Au) und einen magnetischen Kern aus Fe, Co, Ni besitzen [8, 9]. Verschiedene magnetische Nanopartikel wurden in zahlreichen Reaktionen (z. B. C-C-Kupplungen, Hydrierung von Olefinen, Hydroformylierung) getestet und zeichneten sich als katalytisch aktive und stabile Katalysatoren aus [6].

Im Bereich der Physik werden die magnetischen und die elektronischen Eigenschaften der Nanopartikel untersucht. Die magnetischen Einheiten werden im Forschungsgebiet der Informationstechnologie als Nanobauteile in Speichermedien eingesetzt. Die Verwendung basiert auf der Nutzung des ferromagnetischen Verhaltens einzelner Nanomaterialien in Speichereinheiten [10]. Bei der Herstellung werden die elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel beeinflusst. So tritt mit abnehmender Partikelgröße ein Übergang vom

Ferromagnetismus zum Paramagnetismus auf [11, 12]. Außerdem beginnt die Magnetisierungsrichtung zeitlich und räumlich zu fluktuieren und die magnetisch gespeicherten Informationen gehen verloren [13]. Die Miniaturisierung der Komponenten (z. B. Computerchips) bei gleichzeitiger Vergrößerung der Datenspeicherdichte ist sehr wichtig [14, 15]. Einer der vielversprechenden Zusammensetzungen dafür sind FePt-Partikel, die auch nach Entfernen des externen elektrischen Feldes ihre Magnetisierungsrichtung nicht sofort verlieren [16]. Eine Erhöhung der Speicherdichte von $140 \text{ Gbit} \cdot \text{inch}^{-2}$ bis auf $20 \text{ Tbit} \cdot \text{inch}^{-2}$ kann mit FePt-Nanopartikel erreicht werden [17, 18].

Im biomedizinischen Bereich eröffnen magnetische Nanopartikel ebenfalls neue Möglichkeiten. Sie werden als spezielle Kontrastmittel für die bildgebenden Verfahren der Magnetresonanztomografie genutzt [19]. Außerdem können funktionalisierte Partikel als Transportmittel für Wirkstoffe bei einer Krebstherapie eingesetzt werden. Eine gezielte Positionierung des mit Wirkstoff modifizierten magnetischen Nanopartikels im Körper ist dabei möglich. Die Bioverträglichkeit der Materialien wird durch eine Verkapselung der Nanopartikel mit biologisch nicht belastenden, nicht toxischen Substanzen (z. B. Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Stärke oder Dextran) erreicht [20].

Eine Materialklasse, die Wissenschaft und Technologie vereinigt und die in den letzten Jahren immer mehr an Interesse gewonnen hat, stellen die Heusler-Verbindungen dar. Dies sind ternäre intermetallische Zusammensetzungen der Form X_2YZ , die im Jahr 1903 von Fritz Heusler entdeckt und beschrieben wurden. X und Y stehen meistens für Übergangmetalle, wohingegen Z häufig ein Element der III. – V. Hauptgruppe darstellt [21]. Eine Kombination der unterschiedlichen charakteristischen Merkmale (halbmetallischer Charakter, hohes magnetisches Moment, hohe Curie-Temperatur) in einer Verbindung ermöglicht vielseitige Anwendungen dieser Materialien. Die Eigenschaften der Heusler-Verbindungen können durch die Veränderung der Zusammensetzung (Elementenaustausch) oder durch die Variation der Stöchiometrie der kombinierten Elemente beeinflusst werden. Unter den Heusler-Materialien sind halbmetallische Ferromagneten (z. B. Co_2MnAl) [22, 23], ferrimagnetische Zusammensetzungen (z. B. $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{VAl}$) [24, 25], Halbleiter (z. B. CoTiSb) [26] und Supraleiter (z. B. Pd_2ZrAl) [27] vertreten. Die

X_2YZ -Kompositionen werden industriell als magneto-optische Materialien (z. B. PtMnSb) [28], als Formgedächtnislegierungen (z. B. Ni₂MnGa) [29], in thermoelektrischen Elementen (z. B. CoTiSb) [30] oder als topologische Isolatoren (z. B. LnPtSb) [31] verwendet. Das Augenmerk der Spintronik liegt bei der hohen Spinpolarisation der Heusler-Verbindungen. Effiziente Bauelemente mit einem hohen Riesenmagnetwiderstand (z. B. Co₂MnSi-Schichten, getrennt durch eine Cr-Schicht) [32] oder einem hohen Tunnelmagnetwiderstand (z. B. Co₂FeSi-Elektroden in Co₂FeSi/BeO/Fe-Struktur) [33] werden in Festplattenleseköpfen von Computern und in magnetischen Sensoren eingebaut. Mit den ersten katalytischen Experimenten an ternären intermetallischen Materialien von *Hedvall und Hedin* [34] im Jahr 1935 wurde auf ein weiteres Forschungs- und Einsatzbereich für Heusler-Verbindungen hingewiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Co₂- und Fe₂-haltige ternäre intermetallische Verbindungen nass-chemisch hergestellt werden. Zu diesem Zweck sollen Materialien mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen synthetisiert werden. Die Untersuchungen der katalytischen Aktivität der hergestellten Katalysatoren sollen in ausgewählten Testreaktionen erfolgen. Während sich frühere Veröffentlichungen vorwiegend mit den magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Heusler-Materialien beschäftigten, war über die katalytischen Eigenschaften dieser Verbindungen tatsächlich nur ansatzweise bekannt [34]. Die vorliegende Arbeit soll deshalb die Bedeutung des katalytischen Verhaltens von ternären intermetallischen Verbindungen untersuchen.

2. Literaturübersicht

2.1. Heusler-Verbindungen

Heusler-Verbindungen wurden erstmals im Jahr 1903 von dem deutschen Bergbauingenieur und Chemiker Fritz Heusler [35] entdeckt. Dabei wurde durch Kombination von nicht magnetischen Metallen wie Kupfer, Mangan und Aluminium eine magnetische Verbindung Cu_2MnAl hergestellt. Die Entdeckung zeigte, dass die Legierungen aus nicht ferromagnetischen Elementen ferromagnetische Eigenschaften besitzen [36]. Die Untersuchungen und die Einordnung dieser interessanten Materialien wurden erst durch die in den zwanziger Jahren entdeckte Quantenmechanik möglich [37].

Im Allgemeinen wird zwischen Halb-Heusler- und Heusler-Verbindungen unterschieden. Die Halb-Heusler Materialien sind nach der Formel XYZ zusammengesetzt, während die vollständigen Heusler-Verbindungen die Zusammensetzung X_2YZ aufweisen. Meistens stehen X und Y für Übergangsmetalle, Z hingegen ist gewöhnlich ein Element der III. - V. Hauptgruppe. Y kann in Ausnahmen auch ein Seltenerdelement oder Alkalimetall sein. Die X-Position können ebenfalls Li und Mg besetzen. Die Kristallstruktur baut sich aus ineinander geschachtelten kubisch-flächenzentrierten (fcc, face center cubic) Teilgittern zusammen. Nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Nomenklatur ist das elektropositive Element an der ersten Stelle in der Formel zu finden. Z oder das elektronegativste Metall ist die dritte Komponente in der Zusammensetzung wie z. B. in LiCu_2Sb [38]. In den meisten Fällen wird das Metall mit dem Stöchiometriefaktor 2 am Anfang der Formel platziert und das Hauptgruppenelement am Ende, wie z. B. bei Co_2MnSi [39]. Diese häufig verwendete Schreibweise für Heusler-Verbindungen wird in dieser Arbeit übernommen.

Die Eigenschaften der ternären intermetallischen Verbindungen lassen sich durch unterschiedliche Metallkombinationen variieren und gezielt einstellen. Diese Materialklasse umfasst unter anderem Halbleiter [40], Supraleiter [41], topologische Isolatoren [42] oder Formgedächtnislegierungen [43]. Die Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über die mögliche Stöchiometrie aus den verschiedenen Elementen von Heusler-Verbindungen.

X_2YZ

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Abbildung 2.1: Periodensystem der Elemente mit einem Überblick über die mögliche Stöchiometrie aus den verschiedenen Elementen von Heusler-Verbindungen [21].

2.1.1. Kristallstruktur von ternären intermetallischen Verbindungen

Halb-Heusler-Verbindungen kristallisieren in einer kubischen Struktur ($C1_b$) [21]. Charakteristisch für diese Struktur sind drei sich gegenseitig durchdringende fcc-Gitter. Diese drei kubischen Unterstrukturen sind jeweils von einer der Komponente X, Y oder Z besetzt. Die entsprechenden Wyckoff-Positionen lauten 4a (0, 0, 0) für X, 4b (1/2, 1/2, 1/2) für Y und 4c (1/4, 1/4, 1/4) für Z. Die Halb-Heusler-Struktur wird üblicherweise als MgAgAs-Typ bezeichnet. Abbildung 2.2 zeigt das Gitter von Halb-Heusler-Verbindungen.

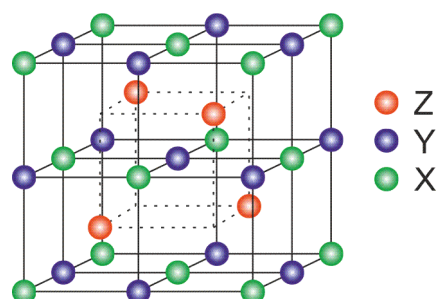


Abbildung 2.2: Kristallgitter von Halb-Heusler-Verbindungen ($C1_b$) [21].

Die Z- und X-Atome bilden eine Zinkblende-Struktur aus. Die Y-Atome befinden sich in den Oktaederlücken (Abbildung 2.3). Diese kubische Unterstruktur ist typisch für den kovalenten Bindungsanteil in Heusler-Materialien. Aus den Wyckoff-Positionen 4b und 4a ergibt sich die YZ-Teilstruktur (NaCl-Struktur), die zu den ionischen Bindungen führt [21].

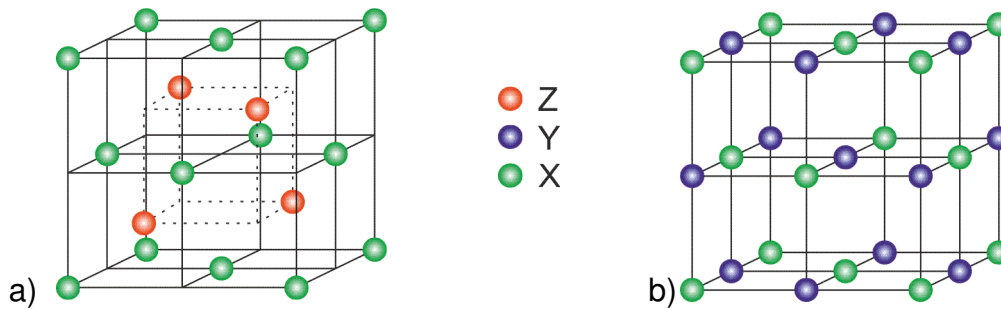


Abbildung 2.3: Kristallgitter von a) Zinkblende und b) Natriumchlorid [21].

Die Heusler-Verbindungen mit der Zusammensetzung X_2YZ kristallisieren in der Cu_2MnAl -Struktur ($L2_1$) [21]. Die Struktur setzt sich aus vier ineinander geschachtelten kubisch-flächenzentrierten Teilgittern zusammen. X (z. B. Co) besetzt die 8c-Positionen ($1/4, 1/4, 1/4$). Y-Atome (z. B. Fe) in der Wyckoff-Position 4a ($0, 0, 0$) und Z-Atome (z. B. Ga) in der Position 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) bilden eine Natriumchlorid-Struktur aus, in der die Tertaederlücken mit X besetzt sind (Abbildung 2.4).

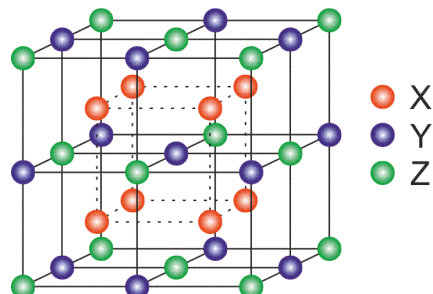


Abbildung 2.4: Kristallgitter von Heusler-Verbindung ($L2_1$) [21].

Weiterhin gibt es inverse Heusler-Strukturen mit der Stöchiometrie XY_2Z und quaternäre Heusler-Zusammensetzungen der Form $XX'YZ$ [21]. Die inversen Heusler-Verbindungen kristallisieren in der $CuHg_2Ti$ -Struktur (X-Unordnungstyp). Hier ist X das elektropositivere Element als das Y-Atom. Die Oktaederlücken sind ausschließlich mit X-Atomen besetzt. In diesem Fall bilden X und Z eine Natriumchlorid-Unterstruktur aus. X besetzen die Wyckoff-Positionen 4a (0, 0, 0) und 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), Y- und Z-Atome befinden sich entsprechend in 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) und 4c ($1/4, 1/4, 1/4$). Die namensgebende Struktur der quaternären Heusler-Verbindungen ist $LiMgPdSn$. Die Elemente X, X', Y und Z sind in den entsprechenden Positionen 4a, 4d, 4b und 4c lokalisiert [44]. Die beschriebenen Kristallgitter sind in Abbildung 2.5 gezeigt.

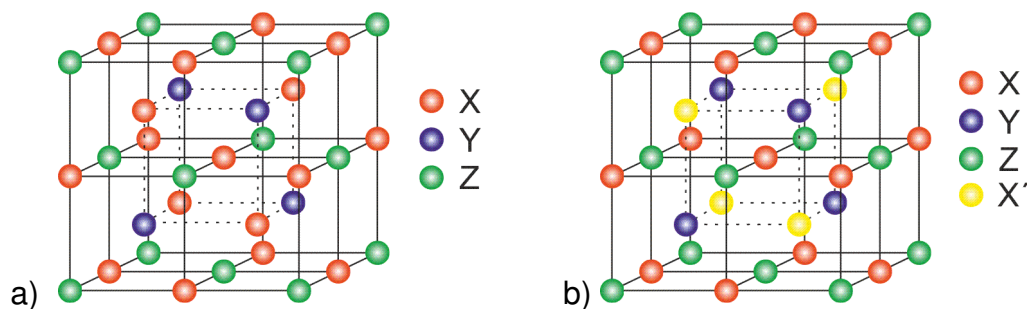


Abbildung 2.5: Kristallgitter von a) XY_2Z und b) $XX'YZ$ [21].

Die chemische Ordnung bzw. Unordnung der Atome in der Kristallstruktur hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften einer Verbindung. Die $L2_1$ -Struktur der Heusler-Verbindungen weist eine strukturelle und atomare Ordnung auf. Eine Substitution der Elemente zwischen den einzelnen Untergittern führt zu verschiedenen Typen der Unordnung. Die komplette Unordnung (A2) tritt ein, wenn alle Gitterplätze rein statistisch besetzt sind. Bei der B2-Unordnung sind dagegen die Y- und Z-Atome untereinander statistisch auf ihren Positionen vertauscht. Der Austausch von X- und Y- oder X- und Z-Plätzen kommt in der DO_3 -Struktur zur Geltung. Bei der $B32_a$ -Unordnung werden sowohl X- und Y- als auch X- und Z-Atome vermischt (Abbildung 2.6). Die Übersichtsartikel von *Backon und Plant* [45] sowie von *Ziebeck et al.* [46, 47] beschreiben ausführlich die verschiedenen Typen der Unordnung von intermetallischen Materialien. Tabelle 2.1 zeigt die Strukturtypen von Heusler-Verbindungen mit unterschiedlichen Ordnungstypen.

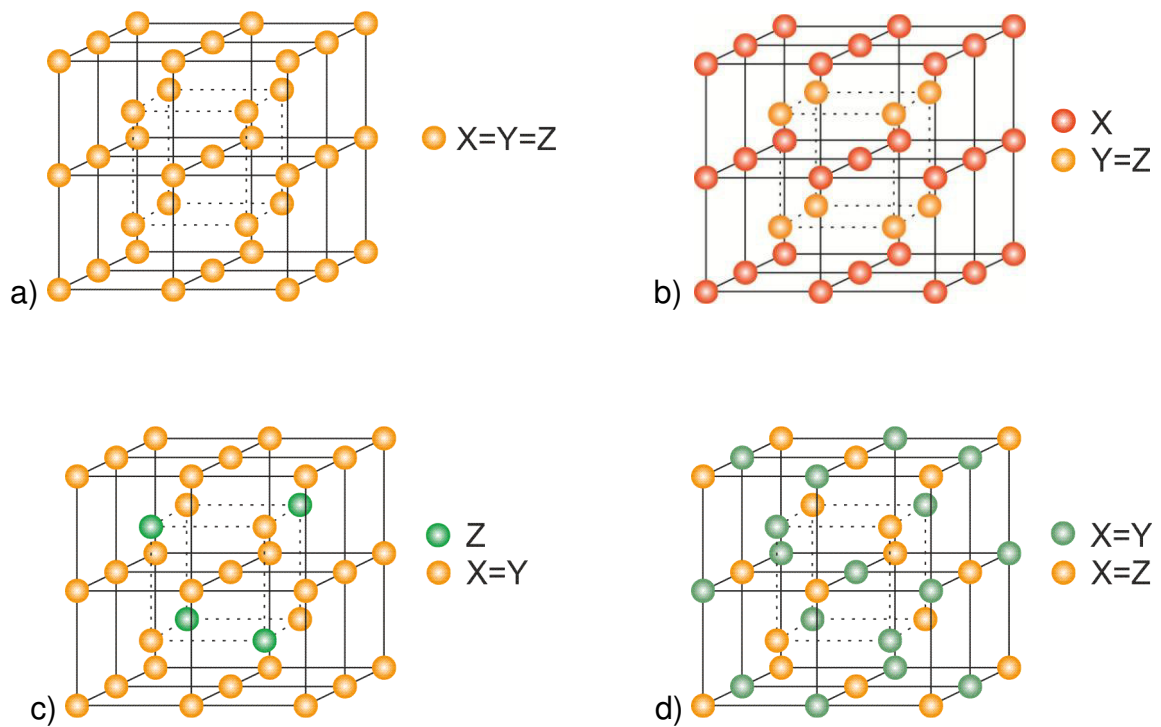


Abbildung 2.6: a) A2-, b) B2-, c) DO₃- und d) B32_a-Ordnungstyp der Kristallgitter von Heusler-Verbindungen [21].

Tabelle 2.1: Strukturtypen mit unterschiedlichen Ordnungstypen [21].

Ordnungstyp	Strukturtyp	Raumgruppe	Elementpositionen
L2 ₁	Cu ₂ MnAl	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	$X = X', Y, Z$
A2	W	$I m\bar{3}m$ (Nr. 229)	$X = X' = Y = Z$
B2	CsCl	$Pm\bar{3}m$ (Nr. 221)	$X = X', Y = Z$
B23 _a	NaTl	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)	$X = Y, X' = Z$
DO ₃	BiF ₃	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225)	$X = X' = Y, Z$
X	CuHg ₂ Ti	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)	$X, X' = Y, Z$
Y	LiMgPdSn	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)	X, X', Y, Z

Inomata et al. [48] konnten experimentell bestimmen, dass z. B. Co_2FeAl - und $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ -Filme in der B2- oder A2-Struktur kristallisieren. Die Entstehung der Kristallstruktur war abhängig von der Eisenkonzentration in der Verbindung und der thermischen Behandlung der Proben bei der Herstellung. Die A2-Kristallstruktur wurde bevorzugt bei einer Temperatur oberhalb von 437 K beobachtet. Die untersuchten Materialien bildeten bei niedrigeren Reduktionstemperaturen, sowie einer Erhöhung des Eisengehalts bis zu einem Wert von $x = 1$ die A2-Struktur. Die Co_2FeGa - und Co_2FeSi -Materialien [49] favorisierten die $L2_1$ -Struktur.

2.1.2. Magnetische Eigenschaften von ternären intermetallischen Verbindungen

Die elektronische Bandstruktur der Heusler-Verbindungen ist abhängig von dem Ordnungstyp der Kristallstruktur und beeinflusst so auch die magnetischen Eigenschaften dieser Materialklasse. Die Co-basierten Heusler-Materialien sind aufgrund ihrer vorhergesagten halbmetallischen Eigenschaften und den hohen Curie-Temperaturen T_C von besonderem Interesse. Der Begriff des halbmetallischen Ferromagneten wurde 1983 von *de Groot et al.* [50] anhand von Bandstrukturrechnungen der Halb-Heusler-Verbindung NiMnSb eingeführt. Ein halbmetallischer Ferromagnet weist metallisches Verhalten in eine Spinrichtung und einen halbmetallischen Charakter bei der entgegengesetzten Richtung auf. Die Majoritätsladungsträger (spin-up Elektronen) besitzen eine Zustandsdichte, die bei der Fermikante E_F nicht auf Null zurückgeht, so dass diese Elektronen metallisch leitend sind. Die Minoritätsladungsträger (spin-down Elektronen) zeigen eine Energielücke in der Nähe der Fermikante und haben dadurch halbleitende bzw. isolierende Eigenschaften [51]. Die Arbeitsgruppen von *Galanakis* [52, 53] und *Trudel* [54] haben ein Modell vorgeschlagen, mit dem die Bildung der Energielücke im Minoritätsband von Cobalt-haltigen Materialien erklärt wurde. Diese Bandlücke entstand im Falle von vollständigen Heusler-Verbindungen bei der Hybridisierung der d -Zustände zwischen den X- und Y-Atomen. *Galanakis et al.* [53] wiesen außerdem darauf hin, dass bei dieser Modelldarstellung die energetisch tiefer liegenden s - und p -Zustände des Z-Atoms nicht direkt zur Bildung der Bandlücke beitragen. Deswegen wurden diese Orbitale in der schematischen Veranschaulichung (Abbildung 2.7) nicht betrachtet. Ein Mechanismus für die Hybridisierung der

elektronischen Zustände wird am Beispiel von Co_2Mn -basierten Heusler-Verbindungen im Folgenden erläutert.

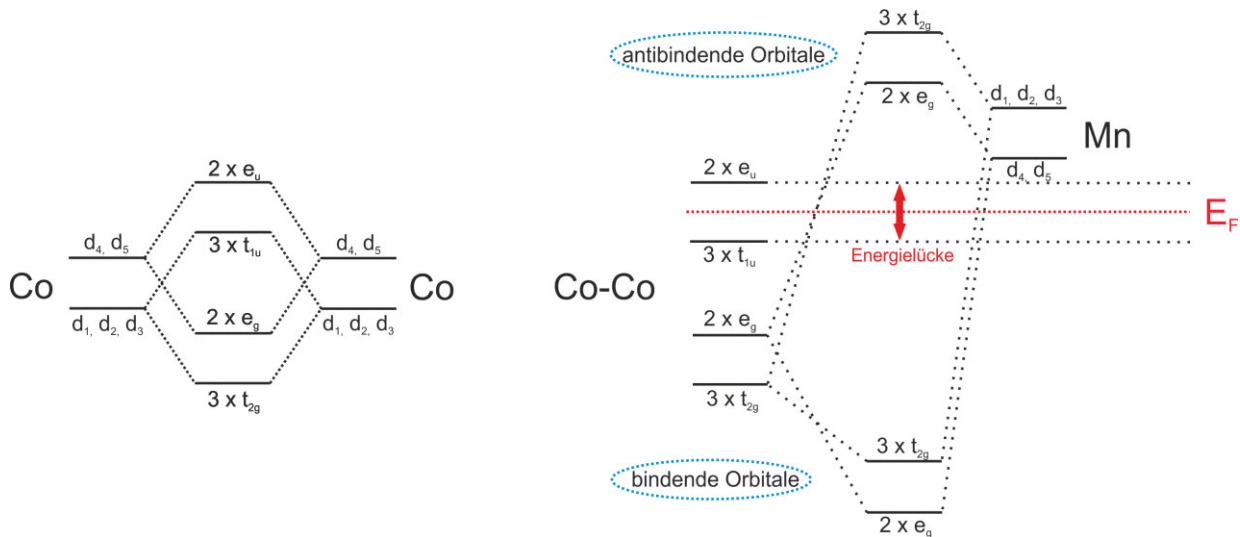


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Co-Co- und (Co-Co)-Mn-Hybridisierung [53]. Die Zustände d_1 , d_2 , d_3 , d_4 und d_5 bezeichnen die Orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 und $d_x^2 - y^2$.

Im ersten Schritt findet die Hybridisierung der fünf $3d$ -Zustände der benachbarten Co-Atome statt. Diese koppeln zu zwei bindenden (e_g : $d_x^2 - y^2$, d_z^2 und t_{2g} : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) und zwei antibindenden (e_u und t_{1u}) Orbitalen. Im nächsten Vorgang werden nur Zustände gleicher Symmetrie gemischt: Co-Co-Orbitale hybridisieren mit den dazugehörigen $3d$ -Zuständen des Mn-Atoms. Die Kopplung führt zur Bildung von fünf bindenden ($3 \times t_{2g}$ und $2 \times e_g$) und fünf antibindenden Co-Mn-Orbitalen. Die Cobalt e_u - und t_{1u} -Zustände können nicht hybridisieren, da am Mn-Element antibindende Orbitale fehlen. Dies hat zur Folge, dass die Fermikante E_F zwischen den antibindenden e_u und t_{1u} Co-Orbitalen verläuft, welche eine Energilücke bilden.

Für die Abschätzung des magnetischen Moments einer Heusler-Verbindung kann die Slater-Pauling-Regel [55] eingesetzt werden. Diese Regel ist analog zu der bekannten Kurve von Slater [56, 57] und Pauling [58]. Kübler [59, 60] beschrieb erstmals im Jahr 1984 die Anwendung der Slater-Pauling-Regel für die Abschätzung der magnetischen Eigenschaften der $L2_1$ - und $C1_b$ -Verbindungen. Für die

Halb-Heusler-Materialien wird das magnetische Moment mit Gleichung 2-1 berechnet.

$$m = N_V - 18 \quad \text{(Gleichung 2-1)}$$

Für Heusler-Verbindungen der Form X_2YZ gilt die folgende Formel [61, 62]:

$$m = N_V - 24 \quad \text{(Gleichung 2-2)}$$

mit m als dem magnetischen Moment in Einheiten des Borschen Magnetons (μ_B) und N_V als Anzahl Valenzelektronen aller Atome einer Einheitszelle (s -, d -Elektronen der Übergangmetalle und s -, p -Elektronen der Hauptgruppenelemente) [25].

Nach Gleichung 2-2 steigt das magnetische Moment der Co_2YZ -Verbindungen mit der Anzahl der Valenzelektronen linear an. Abbildung 2.8 stellt das Slater-Pauling-Verhalten verschiedener Heusler-Verbindungen dar. Das magnetische Moment m ist hierbei gegen die Anzahl der Valenzelektronen N_V aufgetragen.

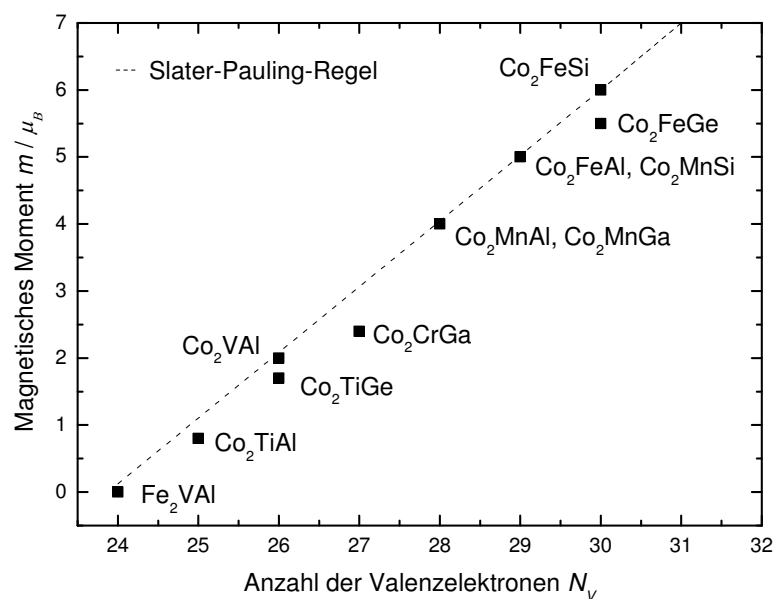


Abbildung 2.8: Slater-Pauling-Verhalten ausgewählter Heusler-Verbindungen [25].

Die Anzahl der Valenzelektronen N_V von Co_2 -basierten Verbindungen ergibt eine ganze Zahl, so dass aus der Gleichung immer ein ganzzahliges magnetisches Moment resultiert. Die weiteren Zusammensetzungen der Form X_2YZ weichen von dem Slater-Pauling-Verhalten ab. Dazu gehören Materialien, die Eisen, Nickel oder Kupfer als Hauptkomponente X enthalten [63]. Diese Verbindungen besitzen kein ganzzahliges Moment und sind daher keine halbmetallischen Ferromagnete.

Aus Abbildung 2.8 lässt sich ein magnetisches Moment für die Co_2FeAl und Co_2MnSi Verbindungen mit 29 Valenzelektronen von $5 \mu_B$ bzw. für Co_2MnAl (28 N_V) von $4 \mu_B$ ablesen. Dies wurde experimentell auch von *Buschow et al.* [28, 64] bestätigt. Die Werte für die magnetischen Momente lagen entsprechend bei $4,96 \mu_B$, $4,90 \mu_B$ und $4,04 \mu_B$ und stimmten mit den berechneten Momenten näherungsweise überein. Für die Heusler-Verbindung Co_2FeSi ist mit der Slater-Pauling-Regel ein ganzzahliges magnetisches Moment von $6 \mu_B$ zu erwarten. *Wurmehl et al.* [51] konnten ein magnetisches Moment von $5,97 \mu_B$ (bei 5 K) sowohl experimentell als auch theoretisch bestimmen.

In Abbildung 2.9 ist die Abhängigkeit der Curie-Temperatur T_C von ausgewählten Heusler-Verbindungen gegenüber die Anzahl der Valenzelektronen N_V aufgetragen.

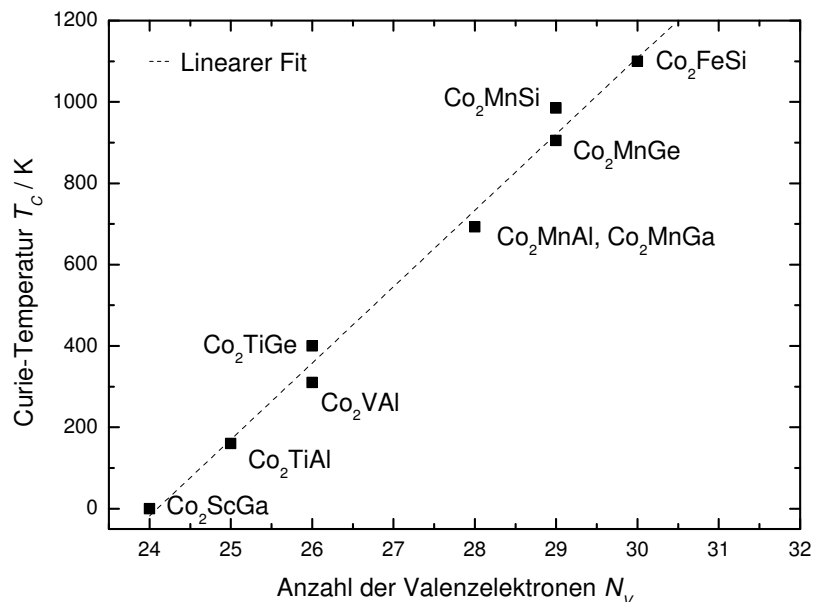


Abbildung 2.9: Curie-Temperatur T_C bekannter Heusler-Verbindungen [25].

Die graphische Darstellung (Abbildung 2.9) zeigt, dass halbmetallisch-ferromagnetische Heusler-Verbindungen mit der größten Anzahl an Valenzelektronen auch die höchste Curie-Temperatur T_C besitzen.

Die halbmetallischen Eigenschaften der Heusler-Verbindungen basieren auf deren elektronischer Struktur. Diese wird von der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur (atomare Ordnung/Unordnung) beeinflusst [53]. Außerdem können temperaturbedingte Defekte [65] oder Spin-Bahn-Wechselwirkungen [66] von Bedeutung sein. Die Untersuchungen von *Kobayashi et al.* [67] an $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ -Verbindungen bestätigten die Aufhebung der halbmetallisch-ferromagnetischen Eigenschaften bei $x > 0,625$. In Co_2FeAl wurde eine Spinpolarisation von 56,2 % sowohl für B2- als auch für A2-Kristallstrukturen experimentell bestimmt [48]. *Gercsi et al.* [68] beobachteten für Co_2FeSi , dass der halbmetallische Charakter ungeachtet der Anteile an einer B2- (25 %) und DO_3 -artigen (12,5 %) Unordnung erhalten blieb. Die komplette Aufhebung der Halbmetallizität konnte bei einer A2-Unordnung von 12,5 % nachgewiesen werden. Temperaturbedingte Defekte erzeugten eine Energielücke im Minoritätsband [69]. Der halbmetallische Charakter wurde mit wachsender Temperatur schrittweise reduziert oder zerstört [70, 71]. Spin-Bahn-Wechselwirkungen zwischen Majoritäts- und Minoritätsladungsträgern induzierten zusätzliche Zustände in die Energielücke des Minoritätsbandes und beeinträchtigten dadurch die halbmetallischen Eigenschaften [66, 72]. *Sargolzaei et al.* [73] berichteten von einer Abnahme der Spinpolarisation von 100 % auf 38 % in Co_2FeAl und von einer Abnahme der Spinpolarisation von ca. 59 % in Co_2FeGa . Im Vergleich dazu reduzierten die Spin-Bahn-Wechselwirkungen die Spinpolarisation in Co_2MnAl auf 95 % und in Co_2MnGa auf 81 %.

2.1.3. Anwendung von ternären intermetallischen Verbindungen

Die Besonderheit von ternären intermetallischen Materialien ist die Kombination unterschiedlicher Eigenschaften in einem System. Die Heusler-Verbindungen weisen aufgrund ihres theoretisch vorhergesagten halbmetallischen Charakters und ihrer hohen Curie-Temperatur ein breites Anwendungsspektrum in Spintronik [63], in Thermoelektrik [74], in Solarzellen [75] und als topologische Isolatoren [42] auf.

Die ferromagnetischen Halbmetalle besitzen nur Elektronen einer Spinrichtung in der Nähe der Fermikante, während in der entgegengesetzten Spinrichtung eine

Bandlücke vorhanden ist. Das führt dazu, dass die halbmetallischen Ferromagnete an der Fermikante E_F eine hundertprozentige Spinpolarisation P besitzen [25]. Diese ist definiert als

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad \text{(Gleichung 2-3)}$$

wobei N_{\uparrow} spin-up Ladungsträger und N_{\downarrow} spin-down Ladungsträger darstellen. Für die Spintronik (Spin-Transport-Elektronik) sind die Materialien mit hoher Spinpolarisation an E_F von großer Bedeutung. Dabei trägt sowohl die Ladung des Elektrons als auch dessen Spin zur Informationsübertragung bei [76, 77].

Riesenmagnetwiderstand (GMR, giant magnetoresistance) [78, 79] und Tunnelmagnetwiderstand (TMR, tunnel magnetoresistance) [80] werden in Festplattenleseköpfen von Computern und in magnetischen Sensoren eingesetzt. Der wirtschaftliche Durchbruch des Riesenmagnetwiderstands erfolgte im Jahr 1997, als die Firma IBM die ersten Computerfestplatten mit GMR-Effekt herstellte [81]. Diese Leseköpfe bestehen aus vielen magnetischen und nichtmagnetischen Schichten. Der GMR-Effekt ist von dem elektrischen Widerstand der Struktur abhängig. Der Widerstand wird mithilfe des äußeren Magnetfeldes beeinflusst. So ist dieser bei Magnetisierung in entgegengesetzte Richtungen (antiferromagnetische Ordnung) deutlich höher als bei Magnetisierung in die gleiche Richtung (ferromagnetische Ordnung) [82]. Die ersten Untersuchungen zu GMR-Geräten mit Co-basierten Heusler-Verbindungen wurden von *Yakushiji et al.* [32] im Jahr 2006 durchgeführt. Die Konfiguration setzte sich zusammen aus zwei Co_2MnSi -Schichten, die durch einen Chrom-Spacer getrennt wurden. Ein größerer Magnetwiderstand (MR) (von 2,4 % auf 5,2 %) konnte durch die geordnete $L2_1$ -Struktur der Heusler-Materialien erzielt werden [83]. Außerdem fanden *Iwase et al.* [84] und *Sakuraba et al.* [85], dass der MR-Wert nach der Substitution von Cr durch Ag von 28,8 % auf 36,4 % gesteigert werden konnte.

Der Tunnelmagnetwiderstand wurde zuerst in den Arbeiten von *Tedrow und Meservey* [86] und von *Julliere* [80] untersucht. Die Materialkombination setzt sich aus zwei ferromagnetischen Schichten zusammen, die durch eine dünne Isolierschicht getrennt sind. Die isolierende Barriere ist so dünn, dass zwischen den

beiden Ferromagneten Elektronen tunneln können. Die Richtung der Magnetisierung der beiden magnetischen Schichten wird durch ein von außen angelegtes Magnetfeld gesteuert. Nach dem Julliere-Modell wird der TMR-Effekt mit der Formel

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad \text{(Gleichung 2-4)}$$

beschrieben. Nach dieser Gleichung können somit unendliche TMR-Werte erreicht werden. P_1 und P_2 sind entsprechend Polarisierungen (vgl. Gleichung 2-3) der ersten und der zweiten Elektrode. Die ersten experimentellen Ergebnisse über den TMR-Effekt in $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ -Elektroden präsentierten *Inomata et al.* [87]. Der maximale TMR-Wert von 27 % wurde für dieses Material bei 5 K gemessen. Weitere Untersuchungen zeigten die Abhängigkeit der TMR-Werte von der Eisenkonzentration und der Kristallstrukturordnung in $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ -Verbindungen [88, 89]. Mit einer MgO-Isolierschicht zwischen $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ - und CoFe-Elektroden wurde ein TMR-Verhältnis von 240 % bei 4 K gefunden [90]. *Skuraba et al.* [91] berichteten über eine Kombination aus Co_2MnSi und AlO_x -Tunnelbarriere mit dem bisher höchsten gemessenen TMR von 570 % bei 2 K. *Okamura et al.* [92] erhielten einen TMR-Wert von 47 % bei Raumtemperatur für die $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{AlO}_x/\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ -Stapelstruktur. Für die untersuchte Co_2FeSi -Elektrode und AlO_x -Zwischenschicht wurden TMR-Verhältnisse von 67,5 % bei 5 K und 43,6 % bei 298 K erhalten [93].

Der topologische Isolator verhält sich im Inneren wie ein Nichtleiter oder ein Halbleiter mit einem metallischen Verhalten auf der Oberfläche oder Außenkante [94]. Die ersten topologischen Zustände wurden von *Zhang et al.* [95] an Quecksilbertellurid-Quantentöpfen (sehr dünnen Schichten) vorhergesagt und später von *Molenkamp et al.* [96] experimentell nachgewiesen. Durch die theoretischen Berechnungen an Halb-Heusler-Materialien wurden Analogien zur HgTe-Verbindung festgestellt [42, 97]. Die elektronische Struktur und die Transporteigenschaften der untersuchten Zusammensetzungen zeichneten diese Verbindungen zu potentiellen Kandidaten für den Einsatz in topologischen Isolatoren aus. Die Ergebnisse von *Lin et al.* [31] stellten die Halb-Heusler-Verbindungen des LnPtSb-Typs (Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) als eine vielversprechende Materialklasse für die Anwendung in multifunktionalen topologischen Isolatoren dar. Die supraleitende

LaPtBi- [98] oder die magnetische GdPtBi-Verbindungen [99] sind für dieses Forschungsgebiet ebenfalls interessant.

Viele Cu-basierte ternäre intermetallische Zusammensetzungen werden in Solarzellen eingebaut. Die Halbleiter wie CuInSe_2 oder $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ sind nicht nur gute Lichtabsorber, sondern auch kostengünstig bei der Herstellung dünner Filme für Solarzellen [100]. Für andere Materialien wie LiMgP, LiCaN, NaMgN, NaMgP, NaCaN und KCaN wurden theoretische Berechnungen durchgeführt, die mögliche Verwendung im Bereich der Photovoltaik vermuten lassen [75].

Heusler-Verbindungen besitzen aufgrund ihrer halbleitenden Eigenschaften und kleiner Bandlücken in der Struktur ein hohes Potenzial, um in thermoelektrischen Materialien eingesetzt zu werden [101]. Thermoelektrische Elemente wandeln Wärmeenergie in elektrische Energie um. Die früher untersuchten NiTiSb-Verbindungen [102] wurden später durch CoTiSb-Systeme [30] erweitert. Die Arbeiten von *Sootsman et al.* [103] und *Schwall et al.* [104] berichten über die verbesserten Eigenschaften der beiden Verbindungen, die durch Metallsubstitution in der gewählten Zusammensetzung erzielt werden konnten. *Haft et al.* [105] entwickelten neue thermoelektrische Formkörper im Nanometerbereich, die eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation aufwiesen. Die Kohlenstoffnanoröhren schützten intermetallische Materialien vor Oxidation, verhinderten deren Agglomeration und bestimmten durch die vorgegebenen Innendurchmesser die maximale Kristallitgröße der Verbindungen. Heusler-Verbindungen der Form Co_2FeGa , Fe_2Val und XZrSn ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Co}$) konnten einfach und kostengünstig hergestellt werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für die Heusler-Verbindungen stellen die Formgedächtnislegierungen (SMA, shape memory alloys) dar. Diese Materialien basieren auf der Eigenschaft, dass nach starker Verformung der Kristallstruktur dieser Vorgang durch Erhitzen rückgängig gemacht werden kann. Neben den konventionellen Formgedächtnislegierungen (FGL), deren Hauptvertreter das Nickel-Titan (NiTi) [106] darstellt, existieren auch die magnetischen Formgedächtnislegierungen. *Ullako et al.* [43] entdeckten im Jahr 1996 einen großen magnetischen Formgedächtniseffekt in Ni_2MnGa . Besondere Eigenschaft dieser

Materialien im Gegensatz zu den konventionellen Formgedächtnislegierungen basierte auf der ferromagnetischen Anordnung in einem bestimmten Temperaturbereich. Eine magnetisch induzierte Dehnung von ca. 0,2 % konnte nachgewiesen werden. In darauf folgenden Studien wurden die experimentell bestimmten Dehnungswerte von 6 % [107] bzw. 10 % [108] beschrieben. Weiterhin zeigten auch die Heusler-Verbindungen wie z. B. Co_2NbSn [109], Fe_2MnGa [110] und Ni_2MnAl [111] Potenzial für den Einsatz in den Formgedächtniselementen.

2.1.4. Synthesemethoden

Die Herstellung der Heusler-Verbindungen kann über verschiedene Synthesewege erfolgen. Die meist verbreitete Methode ist das Schmelzen der Metalle im Lichtbogenschmelzofen (arc melting). Die Elemente sehr hoher Reinheit (> 99,9 %) werden mehrmals bei hohen Temperaturen geschmolzen. Die Synthese wird in Argon-Atmosphäre und bei einem Druck von 10^{-4} mbar durchgeführt. Ti- oder Ta-Schwämme werden als Sauerstoffbinder benutzt. Die anschließende thermische Behandlung der Materialien in einem Quarzglasreaktor kann zur Verbesserung der Phasenreinheit der Proben in Anspruch genommen werden [21]. *Wang et al.* [112] und *Peruman et al.* [113] beschrieben eine mechanische Methode für die Präparation von Ni_2MnGa -Nanopartikeln. Nach dem Schmelzprozess wurde der Metallblock in einer Kugelmühle auf eine bestimmte Größe fein gemahlen. Anschließend erfolgte die Untersuchung der Kristallstruktur und der magnetischen Eigenschaften von präparierten Nanopartikeln.

Eine weitere Methode, die in den vergangenen Jahren sehr intensiv erforscht wurde, stellt die Herstellung dünner Filme von Heusler-Verbindungen mittels Sputtern. Hier wird das Targetmaterial im Argon und bei einem verminderten Druck mit Elektronen beschossen. Die herausgeschlagenen Atome kondensieren dann auf einem Substrat und bilden so die dünnen Schichten [114]. Der wichtige Faktor bei der Dünnschichtherstellung ist die Formung der geordneten Struktur in dem Heusler-Film. *Geiersbach et al.* [115] berichteten über eine Hochfrequenzsputtermethode für die Synthese von Cu_2MnAl -, Co_2MnSn -, Co_2MnSi - und Co_2MnGe -Schichten auf MgO - und Al_2O_3 -Trägern. Die magnetischen Eigenschaften der Proben wurden von der Kombination der Materialien, der Filmdicke und dem Substrat beeinflusst. Außerdem konnte eine temperaturbedingte Bildung der ungeordneten

Kristallstruktur nicht ganz vermieden werden. *Qin et al.* [116] untersuchten den Temperatureinfluss bei der Sputterbeschichtung von Co_2FeSi . Eine fast amorphe Co_2FeSi -Schicht entstand bei Raumtemperatur. Die Erhöhung der Temperatur auf 673 K resultierte eine A2-Kristallstruktur. L_{21} - und B2-Strukturen wurden bei 873 K beobachtet. Die Cobalt-basierten Dünnschichten und deren Mehrschichtkombinationen finden eine große Anwendung in der Spintronik. Dabei spielt die Kristallstruktur [117, 118], die durch die Herstellungstemperatur beeinflusst werden kann, eine wichtige Rolle.

Birkel et al. [119] berichteten 2012 über eine Synthese von TiNiSn- und TiCoSb-Verbindungen in einer handelsüblichen Mikrowelle (Sanyo Super Showerwave [120]). Die Metallpulver wurden zuerst in Pellets gepresst, in ein evakuiertes Quarzrohr überführt und anschließend für 1 Minute bei 700 Watt behandelt. Der Vergleich von unterschiedlich hergestellten Proben (Schmelzprozess und Mikrowellenpräparation) zeigte eine Reduzierung der Reaktionszeit durch die neue Methode. Im mikrowellensynthetisierten TiCoSb-Material wurden CoSb-Verunreinigungen festgestellt, die auf die Zersetzung der Probe hindeuteten. Dadurch waren auch die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Zusammensetzung geringer als die der geschmolzenen Verbindungen.

Die chemische Synthese von Heusler-Materialien wurde in Anlehnung an die Arbeiten von *Seo et al.* [121, 122] entwickelt. Die beschriebene chemische Gasphasenabscheidungsmethode (CVD, chemical vapour deposition) ermöglichte die Herstellung von binären nanoskaligen grafitbeschichteten FeCo- (4 – 7 nm) [121] und FePt-Nanopartikel (1 – 3 nm) [122]. Die Imprägnierung des Trägers mit Eisen- und Cobaltsalzen erfolgte in einer Methanollösung. Die binären Zusammensetzungen wurden bei der Erwärmung in Wasserstoff gebildet, wohingegen die Grafitsschicht bei der Behandlung in Methan entstand. Die chemische Synthesevorschrift für die ternäre intermetallische Co_2FeGa -Verbindung wurde erstmals von *Basit et al.* [1] beschrieben. Dieser Syntheseweg stellte eine einfache und schnelle Alternative zum Lichtbogenschmelzofen dar. Nach dieser Methode wurden zuerst die Metallsalze (Chloride, Nitrate) in Methanol gelöst und anschließend auf Siliziumdioxid (SiO_2) imprägniert. Im nächsten Schritt wurde die Probe in einem Quarzglasrohrreaktor in Wasserstoffstrom bei 900 °C thermisch behandelt. Die L_{21} -Struktur sowie die richtige stöchiometrische Zusammensetzung ergaben sich aus den Untersuchungen mittels XRD, TEM und

Mößbauer-Spektroskopie. Die Synthese der kohlenstoffbeschichteten Co_2FeGa -Verbindung wurde von *Wang et al.* [123] vorgestellt. Der Einfluss des beteiligten Silica-Trägers (Größe, Menge) auf die Partikelgröße von Co_2FeGa wurde experimentell analysiert. Sowohl große (40 – 120 nm) als auch kleine (20 nm) und bimodale Nanopartikel wurden erhalten. Die Größe der hergestellten Partikel beeinflusste die Kristallstruktur und die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Proben. *Wang* [124] erforschte die Übertragbarkeit der beschriebenen Synthesevorschrift für Co_2FeGa [1] auf andere Heusler-Kombinationen wie Fe_2CoGa , Co_2FeZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}$) und Co_2YGa ($Y = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}$). Die EXAFS- (Röntgenabsorptionsspektroskopie) und XRD-Analysen (Röntgen-Pulverdiffraktometrie) belegten erfolgreiche Synthesen von Co_2MnAl -, Co_2FeAl - und Co_2FeSi -Verbindungen. Co_2CrGa und Co_2VGa konnten unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht hergestellt werden.

Gellesch et al. [125] präsentierten eine nass-chemische Methode für die Herstellung der Co_2FeGa -Verbindung mit definierter Partikeldimension. Die Kontrolle der Partikelgröße von gut geformten und chemisch stabilen intermetallischen Materialien erfolgte unter Involvierung von Kohlenstoffnanoröhrchen. Die Röhrchen wurden zuerst mit in Wasser gelösten Ausgangssalzen gefüllt. Die kugelförmigen Nanopartikel bildeten sich während der Reduktion in Wasserstoff bei 500 °C. Die vorgegebenen Durchmesser der Rohre beeinflussten die Größe der herzustellenden Nanopartikel. Außerdem schützten die Kohlenstoffnanoröhrchen die synthetisierten Heusler-Verbindungen vor einer Oxidation nach dem Reduktionsschritt. Diese Methode bietet eine Möglichkeit für die Präparation anderer intermetallischer Materialien mit genau definierter Partikelgröße im Nanometerbereich.

2.1.5. Reaktionen

2.1.5.1. Knoevenagel-Kondensation

Die Knoevenagel-Kondensation ist eine Reaktion zwischen einer methylenaktiven Verbindung und einer Carbonylkomponente (z. B. Aldehyd oder Keton). Die Umsetzung läuft basenkatalysiert ab. Die anschließende Wasserabspaltung erfolgt sehr rasch und das gebildete Produkt wird freigesetzt [126]. Bei der Reaktion werden primäre und sekundäre Amine sowie deren Salze als Katalysatoren eingesetzt [127].

Abbildung 2.10 zeigt allgemeinen Reaktionsmechanismus für die Knoevenagel-Kondensation einer Carbonylverbindung (z. B. Benzaldehyd) mit einer C-H-aciden Komponente (z. B. Malonsäuredinitril).

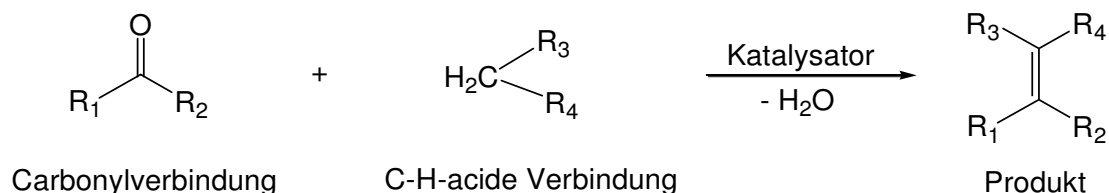


Abbildung 2.10: Reaktionsmechanismus für die Knoevenagel-Kondensation einer Carbonylverbindung mit einer C-H-aciden Komponente. $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}$ oder Organylgruppe.

Die Knoevenagel-Kondensation wird häufig als Testreaktion verwendet, da unterschiedliche Typen der aktiven Zentren (basische, acide) eines Katalysators und ihre Stärke untersucht werden können. *Massinon et al.* [128] analysierten die katalytischen Eigenschaften von nitridierten Aluminiumphosphaten (AIPON) in Knoevenagel-Reaktionen. Dabei wurde beobachtet, dass der Stickstoffgehalt des Katalysators einen Einfluss auf die Umsetzung der Edukte hat. Neben Aluminiumphosphaten wurden auch ammoniakbehandelte Zeolithe mit FAU-Topologie (Zeolith Y) und sogenannte nitridierte MCM-41- und MCM-48-Materialien auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht [129]. B-, Al-, Ga-, und Fe-haltige UTL-Zeolithe haben sich ebenfalls als geeignete Katalysatoren in der Knoevenagel-Kondensation erwiesen [130]. Die Produktausbeuten hingen von der Stärke der aktiven Zentren des jeweiligen Katalysators ab und nahmen in der Reihenfolge (Al)UTL < (Ga)UTL < (Fe)UTL < (B)UTL zu. *Calvino-Casilda et al.* [131] untersuchten die mit Alkalimetallen (Li, Na, K, Rb und Cs) imprägnierten Träger SiO_2 , Al_2O_3 und Nb_2O_5 bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit verschiedenen Methylenkomponenten. Bei den ausgewählten Reaktionsbedingungen wiesen die Katalysatoren K/SiO_2 und $\text{K/Al}_2\text{O}_3$ die höchsten Aktivitäten auf. *Muralidhar et al.* [132] berichteten über eine Umsetzung der aromatischen Aldehyde mit den Methylenkomponenten, die ohne Lösungsmittel ablief. Die beiden Edukte wurden zunächst mit Gallium(III)chlorid als Katalysator bei Raumtemperatur vermörsert.

Nach zwei Minuten wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und analysiert. Die Ausbeuten an Produkten lagen im Bereich zwischen 90 % - 98 %. *Ogiwara et al.* [133] publizierten die Ergebnisse der InX_3 -katalysierten ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}, \text{OTf}, \text{OH}, \text{OAc}$) Knoevenagel-Kondensation in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid als Promotor. Im Vergleich zu den anderen Indiumsalzen erzeugte InCl_3 die höchste Produktausbeute (94 %). Superparamagnetischen Fe_3O_4 -Nanopartikel (10 nm) eingekapselt in Zeolith ZIF-8 wurden von *Schejn et al.* [134] bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril getestet. Die Aktivität von ZIF-8 wurde durch die Anwesenheit der Eisenoxid-Partikel nicht beeinflusst. Daraufhin wurde auf den Ablauf der eigentlichen Reaktion an der äußeren Katalysatoroberfläche hingewiesen. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-8}$ wurde nach der Reaktion mit einem Magneten abgetrennt, gewaschen und mehrmals wiederverwendet. Eine Abnahme der katalytischen Aktivität wurde dabei nicht beobachtet.

2.1.5.2. Phenoloxidation

Die Oxidation von Phenol findet eine große Anwendung in der Abwasserreinigung. Aufgrund seiner Toxizität und Schwierigkeiten bei der Entfernung aus dem kontaminierten Wasser, ist es sehr wichtig die Phenolverunreinigungen schnell in nicht toxische Substanzen umzuwandeln [135]. Die ersten entwickelten Methoden basierten auf der Verwendung von Wasserstoffperoxid und homogenen Katalysatoren, die z. B. Fe-Ionen enthielten [136]. Die festen Katalysatoren stellten eine gute Alternative dar, da die gelösten Metallsalze eine zusätzliche Verschmutzung der Reaktionslösung verursachten. *Sadana und Katzer* [137] untersuchten die katalytische Oxidation von Phenol in wässriger Lösung an CuO und MnO_2 auf Aluminiumoxid als Träger. *Kochetkova et al.* [138] berichteten über die höchste Aktivität von $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Vergleich zu den anderen getesteten Kombinationen wie z. B. Bi/Fe , Bi/Sn und $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Barrault et al.* [139, 140] sowie *Carriazo et al.* [141, 142] erforschten die Oxidation von Phenol mit H_2O_2 und Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid an AlCu -, AlFe - und AlCeFe -verbrückten Tonmaterialien. Der AlFe -modifizierte Ton als Katalysator erzielte einen hohen Phenolumsatz. Eine hohe Stabilität in Wasser konnte nachgewiesen werden. Auch mehrmaliges Recycling der eingesetzten Materialien war möglich. Die Einflüsse des Metallgehaltes, der Konzentration von Wasserstoffperoxid, des pH-Wertes, der

Temperatur und der Reaktionsdauer wurden ebenfalls diskutiert. Die Co-haltigen Zeolithe ZSM-5, A und X wurden von *Shukla et al.* [143] in der katalytischen Oxidation von Phenol getestet. Bei Co/ZSM-5 wurde eine hohe Stabilität und eine hohe katalytische Aktivität bei den ausgewählten Reaktionsbedingungen beobachtet. Co/SBA-15 erwies sich als ein stabiler und aktiver Katalysator für die Phenoloxidation in wässriger Lösung [144]. *Vargas et al.* [145] berichteten über die katalytischen Eigenschaften eines Cobalt(II)Salen-Komplexes auf SiO₂, SBA-15, Al₂O₃ und Aktivkohle. Der Co-Salen/SBA-15 Katalysator zeigte mit einer Selektivität von 100 % zu 1,2-Dihydroxybenzol und einem Umsatz an Phenol von 60 % die besten Ergebnisse bei der Reaktion von Phenol mit Sauerstoff. Der Einsatz von Eisen-geträgerten Materialien wurde in den letzten Jahren intensiv erforscht. Eine komplette Zersetzung von Phenol und gebildeten aromatischen Zwischenprodukten zu CO₂ und H₂O an Fe/Aktivkohle mit Wasserstoffperoxid konnte bei 50 °C und einem pH-Wert von 3 erreicht werden [146]. Magnetische Fe₂O₃-Nanopartikel und H₂O₂ wurden verwendet, um Phenol zu oxidieren [147]. Die Ergebnisse zeigten eine komplette Entfernung von Phenol aus der Reaktionslösung sowie gute Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit des Katalysators. *Luo et al.* [148, 149] haben Fe₂O₃/ZSM-5 und FeCu/ZSM-5 in der katalytischen Phenoloxidation getestet. Die Untersuchungen wiesen darauf hin, dass die Fe-Cu-Wechselwirkungen sowie Interaktionen zwischen dem Träger und den Aktivmetallen einen Einfluss auf den Umsatz von Phenol haben.

Ein vereinfachtes Reaktionsschema für die Oxidation von Phenol wurde von *Fortuny et al.* [150] vorgeschlagen. Die im ersten Schritt entstehenden Phenolderivate (Dihydroxybenzole und Benzochinone) zerfallen dann zu organischen Carbonsäuren. Eine direkte Ringöffnung führt zur Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser (Abbildung 2.11).

Die Entstehung des jeweiligen Produktes bzw. Zwischenproduktes ist von den Reaktionsbedingungen stark abhängig. Die gewünschte Route kann durch die Variation unterschiedlicher Faktoren (z. B. Temperatur, Dauer, Konzentration, Katalysator, pH-Wert) gesteuert werden. *Devlin und Harris* [151] isolierten und analysierten viele Verbindungen während der Phenoloxidation mit Sauerstoff. Die 1,2-, 1,4-Dihydroxybenzole, *o*-, *p*-Benzochinone, verschiedene Carbonsäuren (z. B. Muconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Glyoxylsäure, Essigsäure,

Ameisensäure), Maleinsäureanhydrid sowie CO_2 und CO wurden als Produkte detektiert.

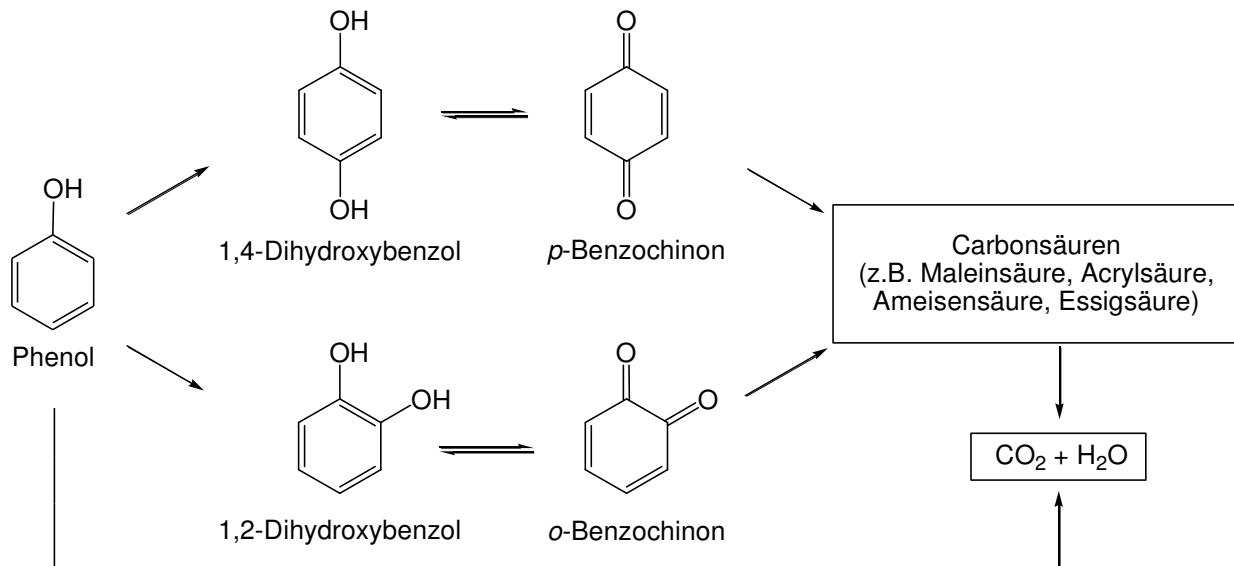


Abbildung 2.11: Reaktionsschema für die Oxidation von Phenol nach *Fortuny et al.* [150].

2.1.5.3. Hydrierungen

Die Hydrierung von $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen ist eine der am besten untersuchten Reaktionen. Sie findet Anwendung in der Petrochemie sowie in der Pharmaindustrie. Hydrierungsreaktionen werden meistens an Pd-, Pt-, Rh- und Ni-haltigen Katalysatoren durchgeführt. Als Träger für die aktiven Metalle werden Kohlenstoff, Polymere, Zeolithe, Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliziumdioxid (SiO_2) und andere Metalloxide verwendet. Die teuren Edelmetalle werden idealerweise durch die preiswerteren Metalle als Aktivkomponenten ersetzt. Eine Verwendung finden auch Cu-, Co-, Ni-haltige Materialien [152]. *Mokhov et al.* [153] untersuchten Nickel-, Eisen-, Chrom- und Mangan-Nanopartikel sowie deren Mischungen. Dabei wurden hohe katalytische Aktivitäten bei den Reaktionen von Alkanen, Cycloalkanen und Pinenverbindungen mit Wasserstoff bei $25\text{ °C} - 50\text{ °C}$ beobachtet. *Phua et al.* [154] beschrieben katalytische Eigenschaften von Eisen-Nanopartikel in den Hydrierreaktionen von Alkenen und Alkinen. Die Ergebnisse zeigten eine gute Aktivität der synthetisierten Fe-Katalysatoren in der Hydrierung von Norbornen,

endständigen Olefinen und *cis*-Olefinen bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von 1 bar. 1-Hexen konnte vollständig zu Hexan nach 15 h hydriert werden. Eine Temperaturerhöhung auf 100 °C bei der Reaktion von Cyclohexen mit H₂ resultierte in einem Umsatzzanstieg von 88 % gegenüber 22 % bei Raumtemperatur. Andere Verbindungen, wie z. B. 1-Methyl-1-cyclohexen oder 2,3-Dimethyl-2-buten wurden bei ausgewählten Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt. Fe-, Ni-, Co-, Cu-Nanopartikel sowie deren bimetallische Kombinationen wurden bei der Hydrierung von 1-Octin zu 1-Octen und Octan bei Raumtemperatur und 5 bar Wasserstoffdruck von *Rangheard et al.* [155] untersucht. Eine ähnliche katalytische Aktivität wurde für monometallische Ni-, Co-Katalysatoren und deren Verbindungen mit Eisen (FeNi, FeCo) festgestellt. Cu- und FeCu-Nanopartikel waren dagegen bei dieser Reaktion nicht aktiv. Außerdem konnten lineare und cyclische unsubstituierte Olefine komplett an Fe-Nanopartikeln umgesetzt werden. Die Hydrierung von di- und trisubstituierten Verbindungen ergab keinen oder nur einen geringen Umsatz von Edukten. *Manna et al.* [156] untersuchten mit Eisen und Cobalt modifizierte Salicylaldimin-basierte MOFs (metal-organic frameworks) in den Hydrierungsreaktionen von linearen und aromatischen Alkenen. Hohe Ausbeuten der Produkte wurden bei der Umsetzung von 1-Octen mit Wasserstoff (40 bar) an Sal-Fe-MOF (100 %) und Sal-Co-MOF (75 %) nach 18 h bei Raumtemperatur erzielt. Cyclohexen konnte an beiden Katalysatoren komplett zu Cyclohexan reduziert werden. Cyclohexanon wurde erfolgreich zu Cyclohexanol an Ni-Al-Legierung bei 90 °C mit einem Umsatz von 98 % hydriert [157].

3. Experimenteller Teil

3.1. Herstellung von ternären intermetallischen Verbindungen

Die Syntheseansätze der vorliegenden Arbeit wurden in Anlehnung an die von Wang [124] beschriebene Vorschrift durchgeführt. Bei den Synthesen von ternären intermetallischen X_2YZ/SiO_2 -Zusammensetzungen ($X = Co, Fe$; $Y = Co, Fe$; $Z = Ga, Al, Si, In$) wurden die entsprechenden Ausgangsverbindungen zuerst im Lösungsmittel gelöst. Siliziumdioxid ("fumed silica", pyrogene Kieselsäure, 7 nm) wurde zu der Salzlösung zugegeben und die Suspension bei Raumtemperatur für 2 h im Ultraschallbad behandelt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer aus dem Gemisch entfernt und der erhaltene Rückstand bei 100 °C für 16 h im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Feststoff zu einem feinen Pulver gemörsert und anschließend thermisch behandelt. Die Materialien wurden in Keramikschälchen überführt und in einen Quarzglasrohrreaktor, der horizontal in einem Heizofen angeordnet war, platziert. Durch das Rohr wurde zunächst für 30 min Stickstoff (ca. $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) geleitet. Anschließend erfolgte die Reduktion in einem Wasserstoff- oder einem Wasserstoff- / Stickstoffstrom (5 Vol.-% / 95 Vol.-%) von ca. $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Apparatur wurde innerhalb von 75 min auf 850 °C geheizt und diese Temperatur für 5 h konstant gehalten. Nach dem Beenden der Heizphase wurden die Proben im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.1.1. Co_2FeZ/SiO_2 -Verbindungen ($Z = Ga, Al, Si, In$) aus anorganischen Salzen

Die Herstellung der Co_2FeZ/SiO_2 -Verbindungen ($Z = Ga, Al, Si, In$) mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen erfolgte aus anorganischen Salzen durch die Vergrößerung des Literaturansatzes [124] auf die zwei-, fünf- oder zehnfache Menge. Bei der Synthese wurden verschiedene Lösungsmittel (Wasser, Methanol) verwendet. Die anschließende thermische Behandlung der hergestellten Proben erfolgte entweder in reinem Wasserstoff- oder in einem Wasserstoff- / Stickstoffstrom.

Die eingesetzten Ausgangsverbindungen mit Stoffmengenangaben sowie die ausgewählten Lösungsmittel und Reduktionsgase für die einzelnen Synthesen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Überblick über die verwendeten Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel und Reduktionsgase für die Herstellung der $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Materialien ($Z = \text{Ga, Al, Si, In}$) aus anorganischen Salzen.

Material	X / mmol	Y / mmol	Z / mmol				SiO ₂	LM	V (LM)	Gas
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Ga(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	AlCl ₃ ·6H ₂ O	TEOS	InCl ₃ ·4H ₂ O	/ g		/ ml	
$X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$	1,08	0,4	0,32	-	-	-	1	MeOH	50	H ₂
	2,06	0,8	0,64	-	-	-	2	MeOH	100	H ₂
	5,4	2,0	1,6	1,6	1,6	1,6	5	MeOH	250	H ₂
	10,8	4,0	3,2	3,2	3,2	3,2	10	MeOH	500	H ₂
	10,8	4,0	3,2	3,2	3,2	3,2	10	H ₂ O	500	H ₂
	10,8	4,0	3,2	3,2	3,2	3,2	10	H ₂ O	500	H ₂ /N ₂
$X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$	10,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	10	MeOH	500	H ₂
$X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$	12,3	5,0	5,7	5,7	5,7	5,7	10	H ₂ O	500	H ₂
$X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$	11,6	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	10	H ₂ O	500	H ₂ /N ₂

3.1.2. Co₂FeZ/SiO₂-Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In) aus organischen Salzen

Des Weiteren wurden Synthesen der Co₂FeZ/SiO₂-Materialien mit Z = Ga, Al, Si, In und einer X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}-Zusammensetzung unter Verwendung von organischen Salzen statt anorganischen Ausgangsverbindungen durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Ethanol eingesetzt, da vereinzelt Acetylacetonate und Acetate schwer wasserlöslich oder nicht wasserlöslich sind. Für sämtliche Synthesen wurden 2 g SiO₂ (7 nm) und 100 ml Ethanol verwendet. Die anschließende thermische Behandlung der hergestellten Proben erfolgte in einem H₂/N₂-Strom. In Tabelle 3.2 sind die Ausgangsverbindungen mit den dazugehörigen Stoffmengen aufgeführt.

Tabelle 3.2: Überblick über die verwendeten Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Co₂FeZ/SiO₂-Materialien (Z = Ga, Al, Si, In) aus organischen Salzen.

X / mmol		Y / mmol		Z / mmol	
Cobalt(III) acetylacetonat	Eisen(III) acetylacetonat	Gallium(III) acetylacetonat	AlCl ₃ ·6H ₂ O	TEOS	Indium(III) acetat
2,16	0,8	0,64	0,64	0,64	0,64

3.1.3. Fe₂CoZ/SiO₂-Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In) aus anorganischen Salzen

Zusätzlich zu den Co₂FeZ/SiO₂-Verbindungen sollten auch Fe₂CoZ/SiO₂-Materialien mit einer X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}-Zusammensetzung hergestellt und anschließend charakterisiert werden. Die Synthesen erfolgten durch eine Maßstabvergrößerung der Literaturvorschrift [124] um den Faktor 10. Dabei wurden 300 ml Wasser als Lösungsmittel und 10 g SiO₂ (7 nm) verwendet. Die getrockneten Feststoffe wurden anschließend bei 850 °C in einem Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff reduziert. Ein Überblick über verwendete Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Fe₂CoZ/SiO₂-Materialien ist in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Überblick über die verwendeten Ausgangsverbindungen für die Herstellung der $\text{Fe}_2\text{CoZ/SiO}_2$ -Materialien ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$) aus anorganischen Salzen.

X / mmol		Y / mmol		Z / mmol	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	TEOS	$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
10,8	4,0	3,2	3,2	3,2	3,2

3.2. Charakterisierungsmethoden

3.2.1. Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden mit einem D5005-Diffraktometer der Firma Siemens/Bruker AXS unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,15405 \text{ nm}$, 30 mA, 40 kV) aufgenommen. Die geträgerten Proben wurden im einen Winkelbereich von $3^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,05^\circ$ gemessen. Die Methode wurde durchgeführt, um die Kristallinität und Phasenreinheit der hergestellten Materialien zu überprüfen.

3.2.2. Stickstoffadsorption (BET)

Die Adsorption von Stickstoff an den synthetisierten Verbindungen wurde an einem Quantachrome Autosorb-1-Instrument bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Aktivierung der Materialien vor der Messung erfolgte 24 h lang im Vakuum ($p \leq 10^{-7} \text{ bar}$) bei einer Temperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller [158]) im p/p_0 -Bereich von 0,02 bis 0,05 ermittelt.

3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der synthetisierten Verbindungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop „SU 8000“ von Hitachi mit EDX-System (Energiedispersive Röntgenanalytik) im Nano Structuring Center (NSC) der TU Kaiserslautern (Frau Dr.-Ing. Sandra Wolff) angefertigt. Als Elektronenquelle

diente eine LaB₆-Kathode. Zur Vermeidung von elektrischen Aufladungen während der Messung wurden die Proben mit 5 nm Chrom besputtert. Die Aufnahmen erfolgten bei einer Beschleunigungsspannung von 5 bis 20 kV. Für die Durchführung dieser Messungen sei Frau Dr.-Ing. Sandra Wolff vielmals gedankt.

3.2.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ausgewählte Materialien wurden zusätzlich mittels der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Aufnahmen wurden im PCA TEM-Labor (Fachgebiet anorganische Mikrostrukturen, BASF SE, Herr Matthias Surau) aufgenommen. Die Proben wurden zuerst in Ethanol suspendiert, auf ein Kupfergitter aufgebracht, bei Raumtemperatur getrocknet und abschließend untersucht. Für die Durchführung der TEM-Aufnahmen sei Herrn Dr. Philipp Müller und Herrn Matthias Surau recht herzlich gedankt.

3.2.5. Gaschromatographie

Die Produktgemische wurden mittels Kapillargaschromatographie analysiert. Dazu wurden die Proben mit einer GC-Spritze (SGE, 1 µl) in den beheizten Injektorblock eines HP 6890 Series Gaschromatograph der Firma Hewlett-Packard eingespritzt.

3.3. Katalytische Testreaktionen

3.3.1. Knoevenagel-Kondensation

Die Knoevenagel-Kondensation wurde in einem 50 ml Zweihalskolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet war, durchgeführt. Hierzu wurden Malonsäuredinitril (0,26 g, 4,00 mmol) oder Cyanessigsäureethylester (0,45 g, 4,00 mmol), destilliertes Benzaldehyd (0,42 g, 4,00 mmol) und 1,4-Dichlorbenzol (0,20 g) als interner Standard in 10 ml Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde im Ölbad auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden 0,2 g an getrocknetem Katalysator (12 h bei 100 °C) hinzugegeben. Die Probenahme aus der Mischung erfolgten nach einer Zeit von 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h und 96 h. Die Produktgemische wurden mittels GC untersucht.

Die gaschromatographische Analyse der Proben erfolgte mit einem Gaschromatographen HP 6890 Series der Firma Hewlett-Packard. Hierzu wurde als erstes eine Kalibrierungslösung, bestehend aus den Komponenten der Reaktionsmischung in Toluol mit 1,4-Dichlorbenzol als internem Standard, hergestellt und analysiert. Die Proben (0,2 µl) wurden mit einer GC-Spritze in den beheizten Injektorblock des Gaschromatographen eingespritzt. Die Zuordnung der Peaks des analysierten Gemisches erfolgte mittels der Kalibrierungslösungen. In Tabelle 3.4 und in Tabelle 3.5 sind die gaschromatographischen Bedingungen und die Retentionszeiten der Komponenten für die Analyse der Reaktionsmischung aus der Umsetzung von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril aufgelistet.

Tabelle 3.4: Gaschromatographische Bedingungen für die Analyse der Produkte aus den Umsetzungen von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril.

Probenvolumen	0,2 µl
Injektortemperatur	250 °C
Heizrate	Starttemperatur 70 °C, 2 min isotherm, 10 K · min ⁻¹ bis 250 °C
Trägergas	Helium
Volumenstrom	2,3 ml · min ⁻¹
Säulenvordruck	1,8 bar
Splitverhältnis	50:1
Trennsäule	HP-5 Trace Analysis 5 % Phenyl Methyl Capillary (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 320 µm, Filmdicke: 0,25 µm)
Detektor	FID

Tabelle 3.5: Retentionszeiten der Komponenten des Reaktionsgemisches aus den Umsetzungen von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril.

Substanz	Retentionszeit / min
Toluol	2,08
Malonsäuredinitril	2,56
Benzaldehyd	4,00
1,4-Dichlorbenzol	4,70
Benzoessäure	7,69
BMDN (Benzylidenmalonsäuredinitril)	11,52

In Tabelle 3.6 und in Tabelle 3.7 sind gaschromatographischen Bedingungen und Retentionszeiten der Komponenten für die Umsetzung von Benzaldehyd und Cyanessigsäureethylester zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Gaschromatographische Bedingungen für die Analyse der Produkte aus den Umsetzungen von Benzaldehyd und Cyanessigsäureethylester.

Probenvolumen	0,2 μl
Injektortemperatur	250 $^{\circ}\text{C}$
Heizrate	Starttemperatur 100 $^{\circ}\text{C}$, 3,5 min isotherm, 40 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis 250 $^{\circ}\text{C}$, 2 min isotherm
Trägergas	Helium
Volumenstrom	2,0 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Säulenvordruck	1,8 bar
Splitverhältnis	45,2:1
Trennsäule	HP-5 Trace Analysis 5 % Phenyl Methyl Capillary (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 320 μm , Filmdicke: 0,25 μm)
Detektor	FID

Tabelle 3.7: Retentionszeiten der Komponenten des Reaktionsgemisches aus den Umsetzungen von Benzaldehyd und Cyanessigsäureethylester.

Substanz	Retentionszeit / min
Toluol	1,67
Cyanessigsäureethylester	2,32
Benzaldehyd	2,51
1,4-Dichlorbenzol	2,97
Benzoessäure	4,54
CZSE (trans- α -Cyanzimtsäureethylester)	7,72

3.4. Hydrierreaktionen

Die Hydrierung von 1-Hexen, Cyclohexen, 2-Cyclohexen-1-on, Cyclohexanon und 1-Octen mit Wasserstoff wurde in einem Rührautoklaven der Firma Berghof mit Tefloneinsatz unter ständigem Rühren durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 6 ml Edukt, 10 ml Toluol als Lösungsmittel, 0,2 – 0,5 g Katalysator und Tetradecan als interner Standard zusammengefügt. Nach dem Spülen mit Wasserstoff wurde bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (Raumtemperatur, 40 °C bis 100 °C) ein Wasserstoffdruck von 5 – 30 bar eingestellt und für 4 h bis 16 h hydriert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Produktgemisch durch Filtrieren abgetrennt und anschließend gaschromatographisch untersucht. Die genauen Analysebedingungen sind in Tabelle 3.8 wiedergegeben.

Tabelle 3.8: Gaschromatographische Bedingungen für die Analyse der Produkte aus den Hydrierreaktionen.

Probenvolumen	0,2 µl
Injektortemperatur	250 °C
Heizrate	Starttemperatur 100 °C, isotherm 4 min, 5 K · min ⁻¹ bis 200 °C
Trägergas	Helium
Volumenstrom	0,9 ml · min ⁻¹
Säulenvordruck	1,4 bar
Splitverhältnis	20,7:1
Trennsäule	HP-5 Trace Analysis 5 % Phenyl Methyl Capillary (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 320 µm, Filmdicke: 0,25 µm)
Detektor	FID

3.5. Phenoloxidation

Für die Phenoloxidation wurden zuerst 20 ml einer 1,25-molaren Phenollösung (in Wasser oder Acetonitril) und ca. 0,2 g an getrocknetem Katalysator (12 h bei 100 °C) in einem Rundkolben vorgelegt. Unter ständigem Rühren und Luftzufuhr wurden innerhalb von 2,5 h 11 ml einer Wasserstoffperoxidlösung (1 M oder 10 M) in die Suspension getropft. Anschließend wurde die Reaktion bei Raumtemperatur oder bei 40 °C durchgeführt. Die Proben aus den Reaktionsgemischen wurden nach 1 h, 2 h, 4 h, 5 h entnommen und gaschromatographisch analysiert. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch den Vergleich mit Referenzmessungen. Die GC-Bedingungen und die Retentionszeiten ausgewählter Substanzen sind in Tabelle 3.9 und Tabelle 3.10 dargestellt.

Tabelle 3.9: Gaschromatographische Bedingungen für die Analyse der Produkte aus den Phenoloxidationsreaktionen.

Probenvolumen	0,2 µl
Injektortemperatur	250 °C
Heizrate	Starttemperatur 100 °C, isotherm 4 min, 10 K · min ⁻¹ bis 250 °C
Trärgas	Helium
Volumenstrom	0,9 ml · min ⁻¹
Säulenvordruck	1,4 bar
Splitverhältnis	20,7:1
Trennsäule	HP-5 Trace Analysis 5 % Phenyl Methyl Capillary (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 320 µm, Filmdicke: 0,25 µm)
Detektor	FID

Tabelle 3.10: Retentionszeiten der Komponenten des Reaktionsgemisches aus den Phenoloxidationsreaktionen.

Substanz	Retentionszeit / min
Acetonitril	2,5
Fumarsäure, Glyoxalsäure, Glyoxal, Essigsäure, Ameisensäure	2,6
Propionsäure	2,9
Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Oxalsäure	3,4
Phenol	4,6
1,2-Dihydroxybenzol	8,2
1,4-Dihydroxybenzol	9,5
Biphenyl	11,6

3.6. Definition von Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Die allgemeine Formel für den Umsatz X_i im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel lautet:

$$X_i(t) = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} \quad \text{(Gleichung 3-1)}$$

Mit:

$X_i(t)$ Umsatz des Reaktanden i zur Zeit t ,

$n_{i,0}$ Stoffmenge des Reaktanden i zu Beginn der Reaktion,

$n_{i,t}$ Stoffmenge des Reaktanden i zur Zeit t .

Für die Ausbeute Y_j des Produktes j gilt:

$$Y_{j,i}(t) = \frac{n_{j,t} - n_{j,0}}{n_{i,0}} \cdot \frac{|v_i|}{v_j} \quad \text{(Gleichung 3-2)}$$

$Y_{j,i}(t)$ Ausbeute des Produkts j bezogen auf das Edukt i zur Zeit t ,

$n_{j,t}$ Stoffmenge des Produkts j zur Zeit t ,

$n_{j,0}$ Stoffmenge des Produkts j zu Beginn der Reaktion,

$n_{i,0}$ Stoffmenge des Reaktanden i zu Beginn der Reaktion,

v_i stöchiometrischer Koeffizient des Reaktanden i ,

v_j stöchiometrischer Koeffizient des Produktes j .

Mit Hilfe des Umsatzes des Reaktanden i und der Ausbeute an Produkt j lässt sich die Selektivität berechnen:

$$S_{j,t} = \frac{Y_{j,i}(t)}{X_i(t)} \quad \text{(Gleichung 3-3)}$$

4. Ergebnisse und Diskussion

Die ternären intermetallischen Co_2FeZ - und Fe_2CoZ -Verbindungen ($Z = \text{Ga, Al, Si, In}$) wurden nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen allgemeinen Vorschrift synthetisiert. Die Herstellung der Materialien erfolgte in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Methanol, Ethanol) und mit anorganischen bzw. organischen Metallsalzen. Die Proben wurden anschließend in einem Wasserstoff- oder einem Wasserstoff- / Stickstoffstrom reduziert. Außerdem wurden Verbindungen mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen (vgl. Tabelle 3.1) hergestellt.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsbedingungen der ternären intermetallischen Verbindungen, die folgende Schreibweise für diese Arbeit übernommen wird:

- Die Reihenfolge der Metalle in der Zusammensetzung entspricht der Form X_2YZ .
- Wobei die folgende Zuordnung gewählt wird: $X = \text{Co, Fe}$; $Y = \text{Fe, Co}$; $Z = \text{Ga, Al, Si, In}$.
- Die Indizes der Komponenten geben die berechneten Stoffmengenanteile der beteiligten Metalle wieder.
- Hinter einer Verbindung wird in Klammern an erster Stelle die Größe des Ansatzes (einfacher, zweifacher Ansatz usw.) angegeben. An zweiter und dritter Stelle folgen das Lösungsmittel (Wasser H_2O , Methanol MeOH) und die Reduktionsgase (Wasserstoff H_2 bzw. Wasserstoff- / Stickstoffstrom H_2/N_2).
- Das folgende Beispiel entspricht der gewählten Schreibweise: $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ (einfacher Ansatz, MeOH , H_2).

4.1. Synthese und Charakterisierung der Co_2FeZ -Verbindungen

Die synthetisierten Materialien wurden zuerst mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Dabei erfolgte die Zuordnung der erhaltenen Reflexe durch den Vergleich mit den berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen. Abbildung 4.1 zeigt als Beispiel simulierte Diffraktogramme der Co_2FeGa Heusler-Verbindungen in

L2₁-, B2- und A2-Kristallstrukturen, die mit dem Programm PowderCell [159] berechnet wurden.

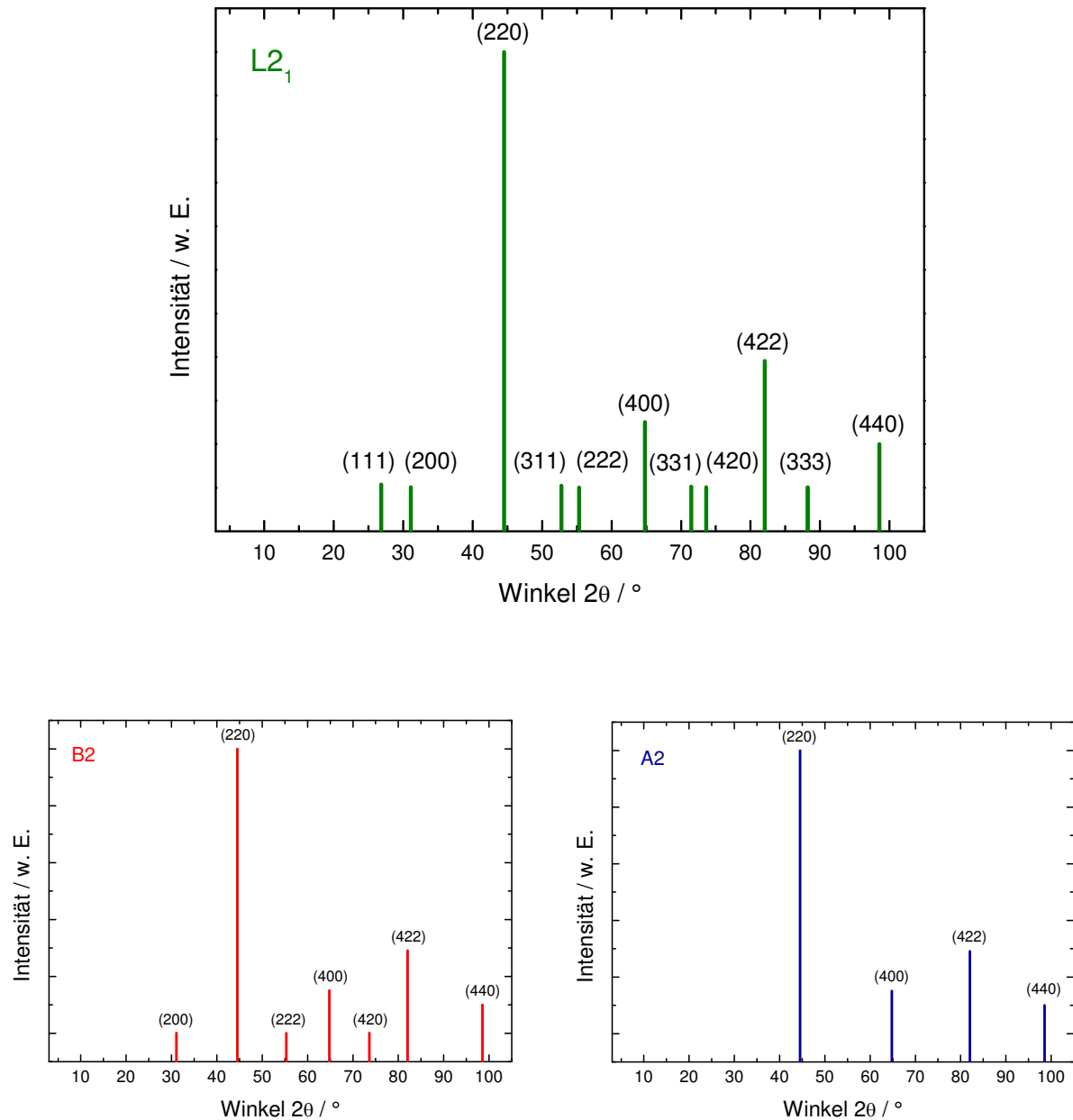


Abbildung 4.1: Simulierte Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Co₂FeGa Heusler-Verbindung mit unterschiedlichen Kristallstrukturen (grün: L2₁, rot: B2, blau: A2).

In den Diffraktogrammen sind für jeden Reflex auch die entsprechenden (hkl)-Werte angegeben. Der Typ der Ordnung bzw. Unordnung einer Struktur kann durch die Analyse der Millerschen Indizes erhalten werden. Sowohl bei geordneten L2₁- oder ungeordneten B2- bzw. A2-Strukturen treten immer Beugungsreflexe mit

(hkl)-Werten von (220), (400), (422) oder (440) auf. Zusätzlich zu den geraden (hkl)-Reflexen sind in den berechneten Diffraktogrammen die charakteristischen L₂₁- und B₂-Reflexe zu finden. Für die L₂₁-Struktur sind die ungeraden (hkl)-Reflexe wie z. B. (111), (311) oder (331) charakteristisch. Die B₂-Reflexe weisen gerade (hkl)-Zahlen auf wie z. B. (200), (222) oder (420). Für den Fall einer A₂-Unordnung verschwindet neben dem (111)- auch der (200)-Reflex.

4.1.1. X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}-Verbindungen aus anorganischen Salzen

4.1.1.1. Co₂FeGa/SiO₂

Eine Modifizierung der von Wang [124] beschriebenen Synthese sollte zuerst am Beispiel von Co₂FeGa untersucht werden. Die Materialien wurden nach der im Kapitel 3.1 beschriebenen Methode hergestellt. Zunächst wurde schrittweise eine Vergrößerung des Ansatzes durchgeführt. Die Synthese des einfachen Ansatzes wurde auf den zehnfachen Maßstab übertragen.

In den in dieser Arbeit dargestellten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der synthetisierten Verbindungen werden die simulierten Reflexmuster als Striche abgebildet. Dabei entsprechen die grünen, roten und blauen Linien zusammen der L₂₁-Struktur. Die B₂-Struktur wird durch die roten und blauen Striche dargestellt. Die vier blauen Reflexe weisen auf die A₂-Kristalstruktur hin.

Abbildung 4.2 zeigt ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Co₂FeGa/SiO₂ (einfacher Ansatz, MeOH, H₂). Anhand der Ergebnisse von Simulationsrechnungen, die mittels PowderCell durchgeführt wurden, konnte eine Zuordnung der experimentell erhaltenen Reflexe vorgenommen werden. Im Bereich zwischen 40° < 2θ < 100° treten scharfe Reflexe bei (hkl)-Werten von (220), (400), (422) und (440) auf, die auf eine kristalline Struktur zurückzuführen sind. Jedoch sind die für die L₂₁-Phase charakteristischen Reflexe ((111) und (200)) im Bereich zwischen 10° < 2θ < 30° aufgrund des starken Signal-Rausch-Verhältnisses und ihrer geringen Intensität im Vergleich zu dem (220)-Reflex nicht erkennbar. Im Falle einer L₂₁-Struktur wären außerdem Beugungsreflexe bei (311), (331) und (333) zu erwarten, die im vorliegenden Diffraktogramm nicht beobachtet werden konnten. Die Reflexe bei 2θ = 43,5°, 50,7° und 90,6° werden bei fast allen im Rahmen dieser Arbeit

hergestellten Materialien detektiert und den monometallischen bzw. bimetallichen Fremdphasen zugeordnet.

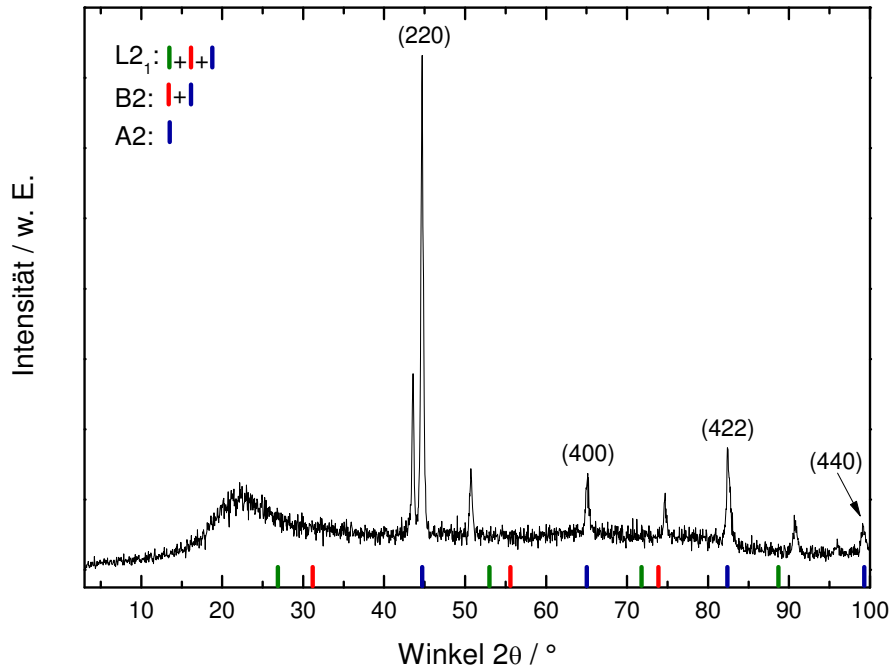


Abbildung 4.2: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ (einfacher Ansatz, MeOH, H_2).

Abbildung 4.3 zeigt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ -Verbindungen, die mit einem einfachen, zweifachen, fünffachen und zehnfachen Ansatz synthetisiert wurden. Alle Materialien wurden mit Methanol als Lösungsmittel hergestellt und anschließend in einem Wasserstoffstrom bei 850 °C für 5 h reduziert.

Eine Gegenüberstellung der Diffraktogramme der $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ -Verbindungen (einfache, zweifache, fünffache und zehnfache Ansätze) zeigt eine Übereinstimmung der aufgenommenen und der simulierten Reflexlage (Abbildung 4.3). Die auftretenden Reflexmuster belegen die kristalline Struktur der hergestellten Metallpartikeln. Der breite Reflex zwischen $10^\circ < 2\theta < 35^\circ$ deutet auf die amorphe Struktur des Trägermaterials hin. Somit kann der Schluss gezogen werden, dass eine Vergrößerung des Syntheseansatzes von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ erfolgreich durchgeführt wurde.

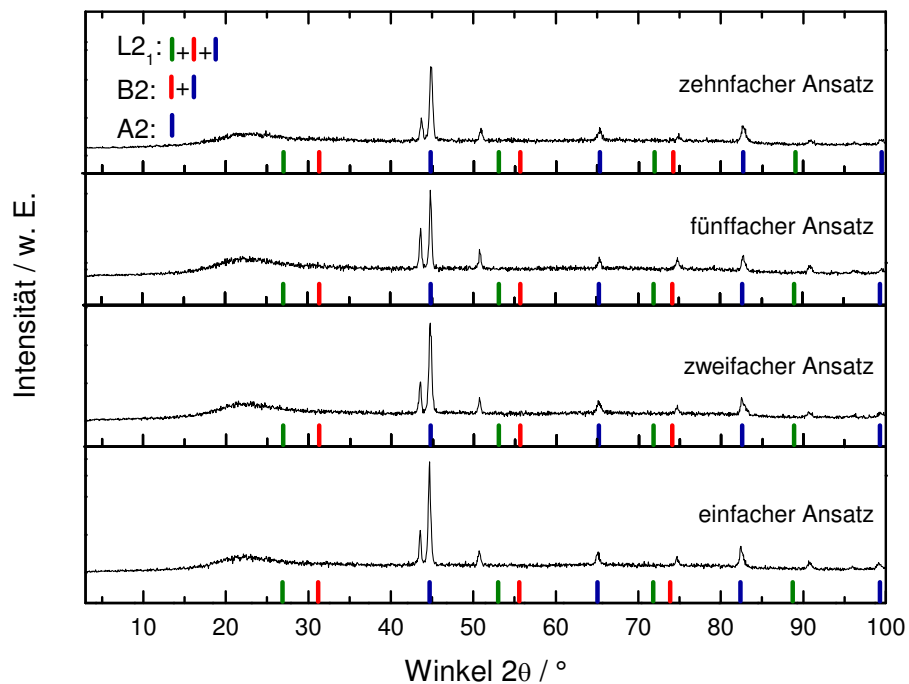


Abbildung 4.3: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$, Lösungsmittel: MeOH, Reduktionsgas: H_2 .

Nach einem Upscaling-Schritt wurden weitere Optimierungen des Herstellungsprozesses vorgenommen und deren Auswirkungen untersucht. Zunächst wurde Methanol als Lösungsmittel bei der Synthese von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ durch Wasser ersetzt. Anschließend wurden die Proben entweder im Wasserstoffstrom oder in einem Wasserstoff- / Stickstoffstrom (5 Vol.-% / 95 Vol.-%) bei 850°C reduziert.

In Abbildung 4.4 sind die Röntgen-Beugungsdiagramme der erhaltenen Proben dargestellt. Die in Methanol hergestellte Verbindung weist Reflexe bei Winkeln von $2\theta = 44,8^\circ$, $65,3^\circ$, $82,7^\circ$ und $99,4^\circ$ auf. Die Reflexlage belegt eine kristalline A2 -Struktur. Des Weiteren sind das amorphe Trägermaterial sowie Fremdphasen ($43,7^\circ$, $50,9^\circ$, $74,9^\circ$, $90,8^\circ$) zu beobachten. Für die beiden in Wasser synthetisierten Materialien werden die A2-Reflexe ebenfalls detektiert.

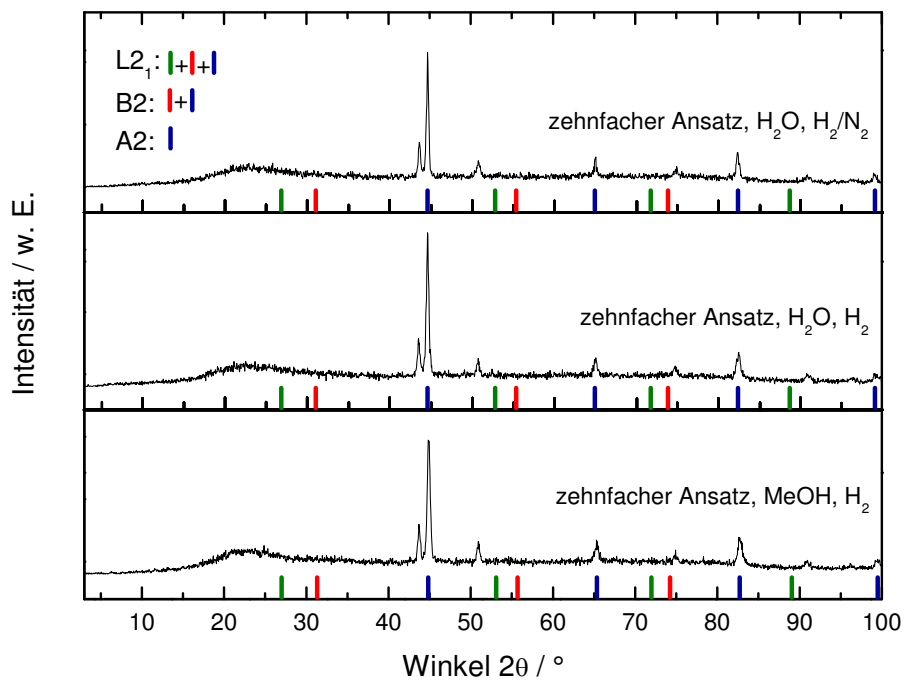


Abbildung 4.4: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von unterschiedlich hergestellten $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ -Proben.

Eine eindeutige Zuordnung der gebildeten Kristallstrukturen kann anhand der aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme nicht vorgenommen werden. Außerdem sind die erhaltenen Materialien durch Fremdphasen verunreinigt. Dies könnte auf die Bildung von Mischphasen (z. B. bimetallische Metallpartikel) zurückgeführt werden. Nach einem von *Takamura et al.* [160] vorgeschlagenen Modell am Beispiel von Co_2FeSi -Filmen wird eine Koexistenz von mehreren Strukturordnungstypen in den hergestellten Materialien nicht ausgeschlossen. In diesem Fall können z. B. Anteile einer Unordnung in geordneten Strukturen auftreten oder ein Ordnungsanteil in ungeordneten Verbindungen entstehen. Zusammenfassend lässt sich am Beispiel von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ sagen, dass sowohl eine Verzehnfachung des Syntheseansatzes als auch eine Modifizierung der Synthese in Vergleich zum einfachen Ansatz (MeOH , H_2) erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Einen Überblick über die Morphologie der synthetisierten Verbindungen geben die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.5. Die vier Proben (Synthese in MeOH , H_2) weisen kristalline, kantige Oberflächenstrukturen von

Partikeln auf, die in den amorphen SiO_2 -Träger eingebettet sind. Bei allen Materialien sind sowohl kleine ($< 0,5 \mu\text{m}$) als auch große Kristallite ($> 2 \mu\text{m}$) zu beobachten. Die abgebildeten Proben weisen eine Partikelgröße von $1 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ auf. Aufgrund der starken elektrostatischen Aufladung während der REM-Untersuchungen wurden die Metallpartikeln vom Siliziumdioxid umhüllt bzw. bedeckt. Dadurch wurde es schwierig kleinere Partikel mit einem höheren Vergrößerungsfaktor aufzunehmen.

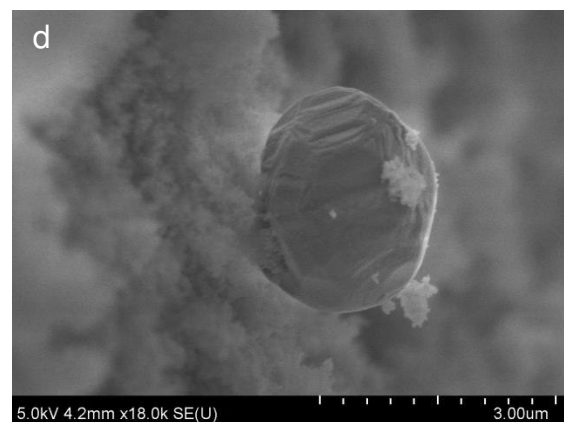
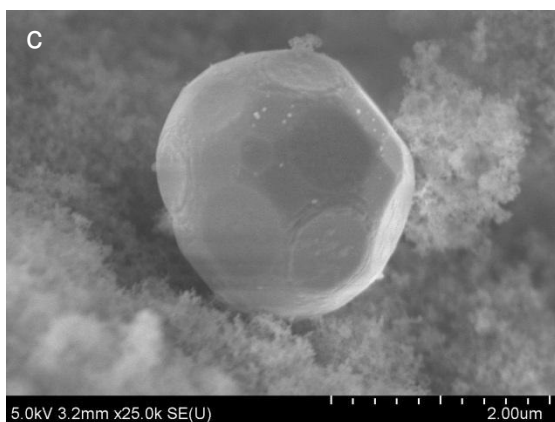
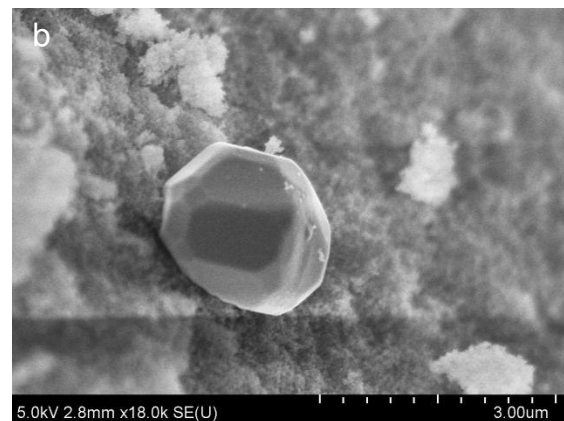
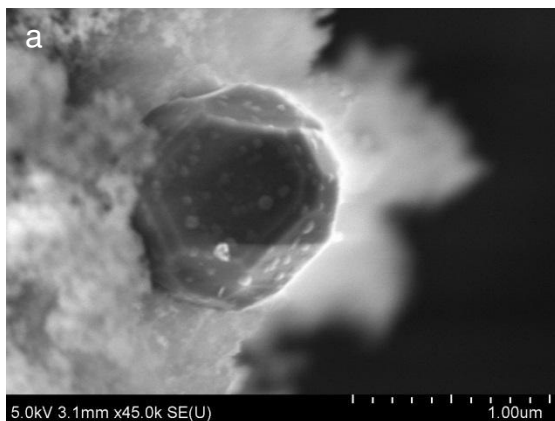


Abbildung 4.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$: a) einfacher Ansatz, 45000-fache Vergrößerung; b) zweifacher Ansatz, 18000-fache Vergrößerung; c) fünffacher Ansatz, 25000-fache Vergrößerung und d) zehnfacher Ansatz, 18000-fache Vergrößerung. Lösungsmittel: MeOH, Reduktionsgas: H_2 .

Abbildung 4.6 zeigt die REM-Aufnahmen der in Wasser hergestellten Proben. In beiden Bildern (a, b) sind $1 \mu\text{m}$ große, kristalline und regelmäßig geformte Partikel

mit scharfen Kanten zu erkennen. Ebenfalls wie bei den in Methanol hergestellten Materialien wurde hier auch eine inhomogene Partikelgrößenverteilung festgestellt.

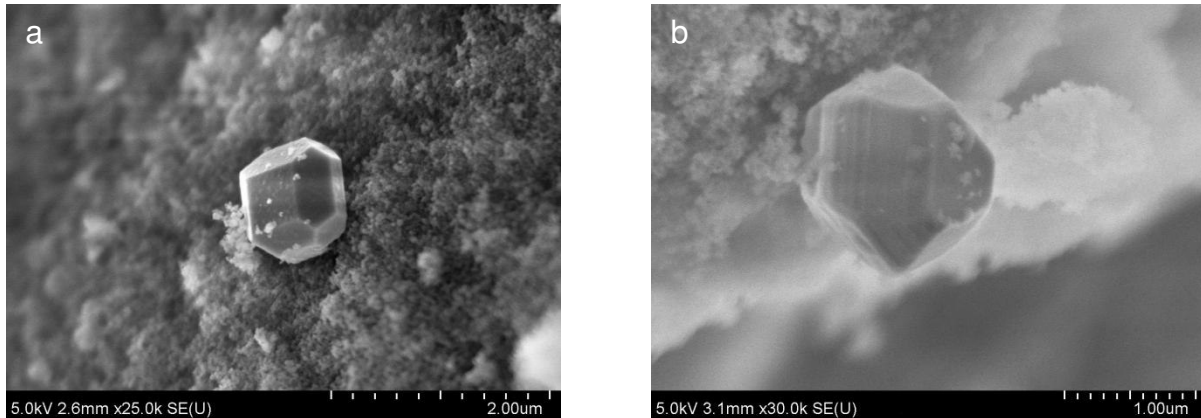


Abbildung 4.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$: a) zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2 , 25000-fache Vergrößerung; b) zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2 , 30000-fache Vergrößerung.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$, die durch Variation des Syntheseverfahrens hergestellt wurden, belegen die kristalline A2-Struktur (vgl. Abbildung 4.3, Abbildung 4.4). Die REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 4.5, Abbildung 4.6) zeigen sichtbare Unterschiede in der Kristallitgröße und der Morphologie der hergestellten Materialien. Während des Herstellungsprozesses können verschiedene Faktoren die Bildung der Partikel beeinflussen. *Wang et al.* [123] beschreiben einen Mechanismus, bei dem sich $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ -Nanoteilchen während der nass-chemischen Synthese formieren. Die SiO_2 -Partikel bilden bei diesem Verfahren Zwischenräume, in denen sich zuerst die Metallsalze einlagern. Bei der thermischen Behandlung im Wasserstoffstrom oder in einem Wasserstoff- / Stickstoffstrom werden die Metalle reduziert und bilden intermetallische Verbindungen. Über die Partikelgröße des verwendeten Siliziumdioxids werden die Größe und die Form der synthetisierten Metallpartikel bestimmt. Außerdem ist die Konzentration der verwendeten Ausgangssalze relevant. *Seo et al.* [121] berichteten von einer Reduzierung der FeCo-Partikelgröße von 7 nm auf 4 nm mit einer engen Partikelgrößenverteilung bei abnehmender Konzentration der Metallsalze. Eine hohe Präkursorkonzentration könnte zum Beispiel zu einer

ungleichmäßigen Verteilung der Ausgangsverbindungen innerhalb der SiO_2 -Zwischenräume führen. Als Folge würde sich eine breite, inhomogene Partikelgrößenverteilung einstellen. Des Weiteren ist nicht nur der Metallgehalt, sondern auch die Reduktionstemperatur wichtig für die Entstehung einer geordneten bzw. ungeordneten Struktur. Die Untersuchungen der Phasengleichgewichte an Co-Fe-Ga-Systemen von *Ducher et al.* [161] zeigten, dass ein Strukturwechsel zwischen der A2-, B2- und L_{21} -Phase temperaturabhängig ist. In dieser Verbindung wurde bei 825 °C ein Übergang von der B2- in die L_{21} -Phase beobachtet.

Zur Aufklärung über die Verteilung der aktiven Komponente auf dem Träger wurde ein Elementmapping durchgeführt. Dafür wurde beim Abrastern der $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ -Probe (zehnfacher Ansatz, MeOH, H_2) die Elementverteilung im ausgewählten Bereich bestimmt. Das erhaltene Mapping der untersuchten Probe ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Bilder wurden bei einem Vergrößerungsfaktor von 2000 aufgenommen.

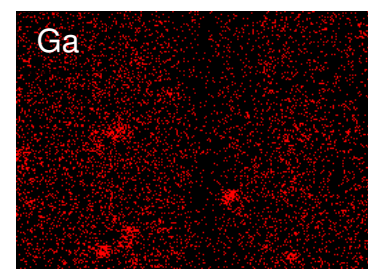
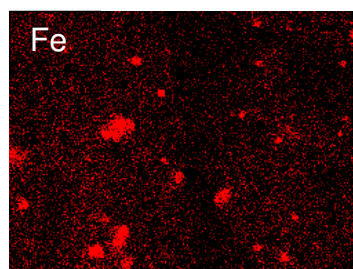
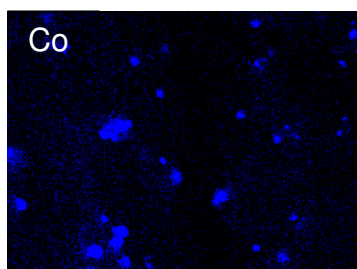
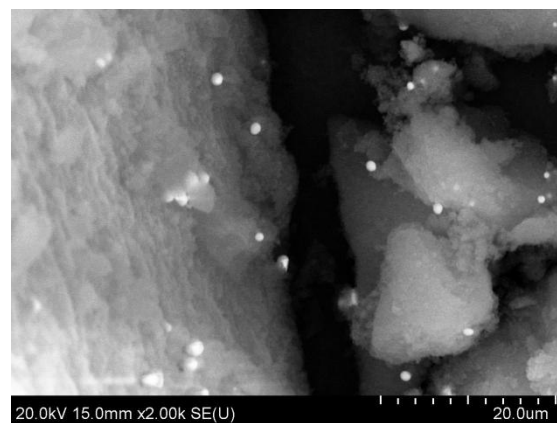


Abbildung 4.7: Elementmapping von $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ (zehnfacher Ansatz, MeOH, H_2), 2000-fache Vergrößerung.

In der oberen Aufnahme sind sehr helle rundliche Bereiche zu beobachten, die sich von den helleren amorphen Bereichen deutlich unterscheiden. Der Hell-Dunkel-Kontrast wird durch die größeren Atommassen beteiligten Metalle (Eisen, Cobalt, Gallium), im Vergleich zu SiO_2 , hervorgerufen. Es wird daher angenommen, dass es sich bei sehr hellen Stellen um kristallines Material handelt. Anhand der erhaltenen Elementverteilungsbilder (untere Bilder in Abbildung 4.7) sind nur an den helleren kristallinen Probebereichen erhöhte Intensitäten von Cobalt (blau), Eisen (orange) und Gallium (rot) zu erkennen. Die niedrige Ga-Intensität könnte durch geringe Messzeiten (3 – 5 Minuten) und das damit verbundene schlechte Signal-Rausch-Verhältnis erklärt werden. Dadurch ist es nicht möglich, kleine Metallpartikel mittels EDX auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen.

Zusätzliche spektroskopische Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprojektes mit der BASF SE im Kompetenzzentrum Materialphysik (Fachgebiet anorganische Mikrostrukturen, PCA TEM-Labor) durchgeführt. Die hierbei entstandene HAADF-STEM-Aufnahme (High Angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy) und das dazugehörige Elementmapping sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die helleren Bereiche in Abbildung 4.8 (oben) entsprechen den schweren Atomkernen der Metallpartikel. Die dunklen Stellen können dem Trägermaterial (SiO_2) zugeordnet werden. In den aufgenommenen Elementverteilungsbildern von $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ (drei untere Bilder in Abbildung 4.8) können drei Metalle identifiziert werden: Cobalt, Eisen und Gallium. Im dazugehörigen Si-Mapping (gelb unterlegt) wird die Verteilung des Siliziums und somit des Trägermaterials im gesamten untersuchten Probenbereich sichtbar.

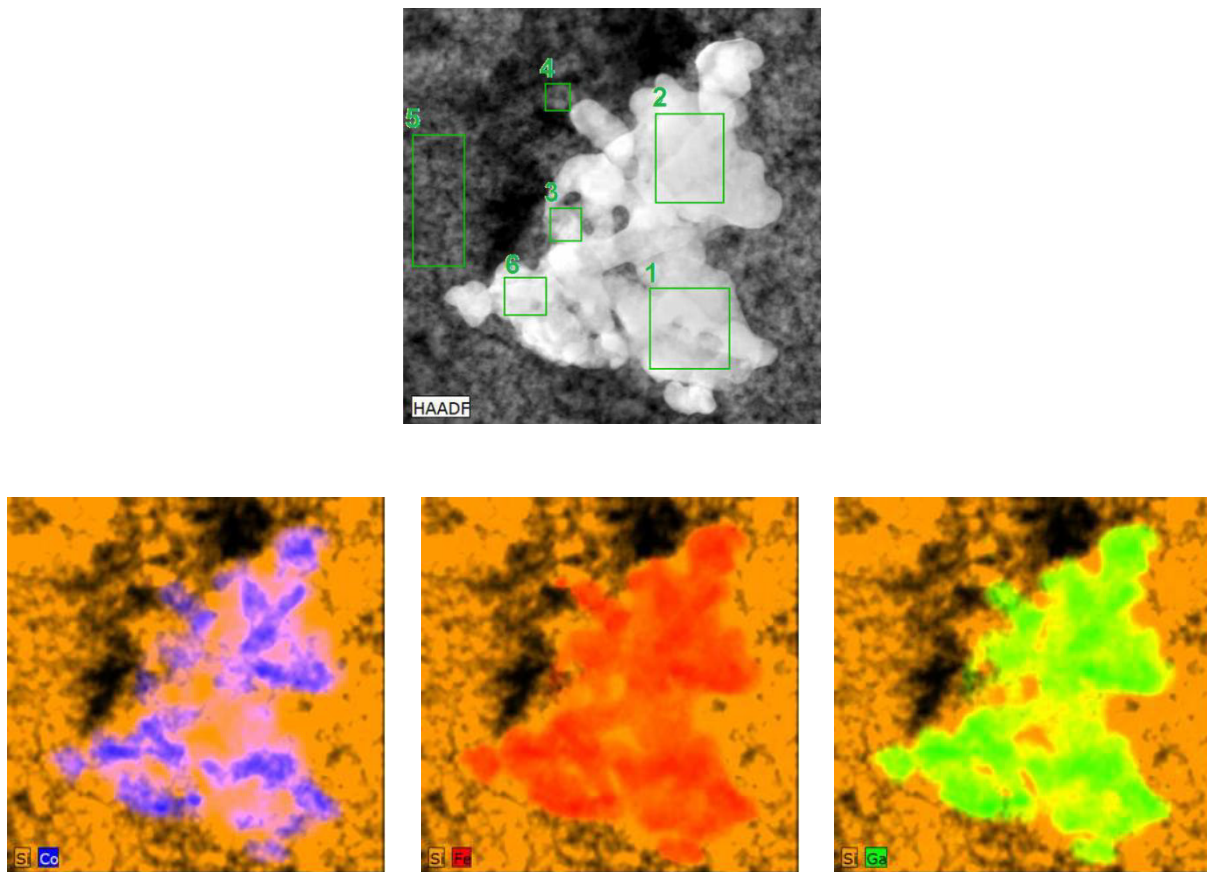


Abbildung 4.8: HAADF-STEM-Aufnahme und Elementmapping von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ (zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2), 56000-fache Vergrößerung.

Die ermittelten Elementkonzentrationen in ausgewählten Meßbereichen (1 bis 6, in Atomprozenten, At.-%) der $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ -Probe sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Ermittelte relative Elementkonzentrationen der Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ (zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2).

Element	1 / At.-%	2 / At.-%	3 / At.-%	4 / At.-%	5 / At.-%	6 / At.-%
Co	42	44	44	2	0	44
Fe	15	16	6	9	0	16
Ga	18	19	8	1	1	20
Si	25	21	42	88	99	20

Anhand der erhaltenen Werte für die Elementverteilung ist zu erkennen, dass nur an den markierten hellen kristallinen Stellen 1, 2, 3 und 6 aus Abbildung 4.8 eine erhöhte Intensität von Cobalt, Eisen und Gallium registriert wird. Das gewünschte Verhältnis von 2:1:1 der zusammengesetzten Metalle der $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ -Verbindung konnte nachgewiesen werden. Die Verteilung von Silizium in kristallinen Probenbereichen kann durch das Trägermaterial erklärt werden, welches sich oberhalb und unterhalb der Metallpartikel befinden kann. In den dunklen Bereichen 4 und 5 wird mit wenigen Ausnahmen nur SiO_2 detektiert.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in der Probe $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ (zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2) wurde auch mittels der HAADF-STEM-Methode durchgeführt (Abbildung 4.9). Die Auswertung der aufgenommenen Bilder ergab unterschiedlich große Metallpartikel. Die Analyse der entstandenen Bilder zeigte eine bimodale Verteilung der Metallteilchen. Des Weiteren wurden nicht nur einzelne Partikel beobachtet, sondern auch deren Agglomerate. Der im Kompetenzzentrum Materialphysik (BASF SE) ausgemessene Anteil an kleinen Partikeln ($< 400 \text{ nm}$) wurde mit HAADF-STEM-Abbildungen bestimmt. Der Anteil an größeren Teilchen ($> 400 \text{ nm}$) wurde hauptsächlich mittels der RE-SEM-Abbildungen (Rückstreuелеktronen-Scanning Electron Microscopy) erfasst.

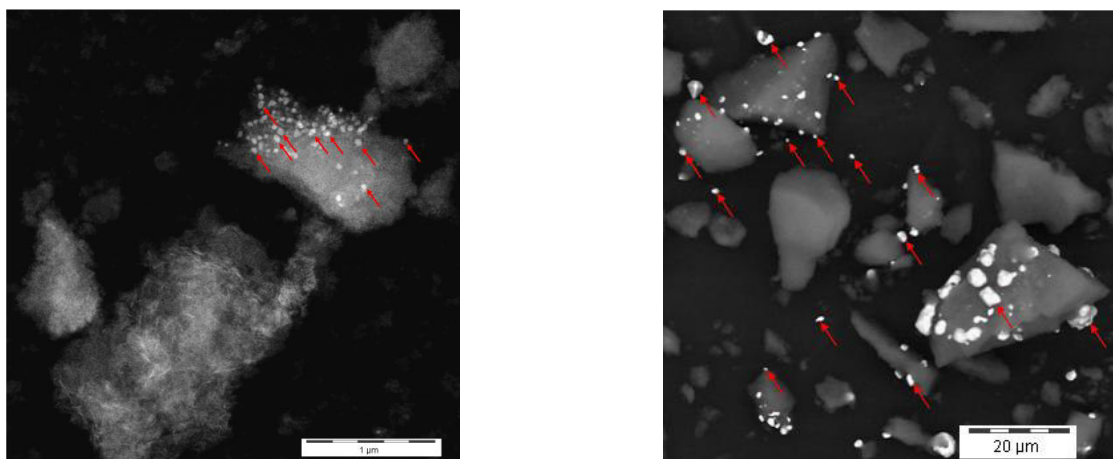


Abbildung 4.9: HAADF-STEM-Bild (links, 50000-fache Vergrößerung) und RE-SEM-Bild (rechts, 1000-fache Vergrößerung) von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ (zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2). Die roten Pfeile zeigen die Metallpartikel.

Die Untersuchungen ergaben, dass Partikel kleiner 400 nm in ihrer Anzahl überwiegen. Die am häufigsten auftretenden Partikelgrößen liegen um 100 nm und in einem Bereich von 0,5 - 1,2 μm .

4.1.1.2. $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$

Nach einer gelungenen Maßstabsvergrößerung und Modifizierung des Herstellungsprozesses am Beispiel von $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ sollten andere Co_2Fe -haltige Materialien synthetisiert werden. Als Z-Komponente wurden Aluminium, Silizium und Indium ausgewählt.

Die in der Literatur publizierten Ergebnisse belegen den Temperatureinfluss auf die Effekte der Kristallstruktur von Co_2FeAl . Eine thermische Behandlung der Aluminiumhaltigen Proben unterhalb von 700 °C (973 K) sollte in einer B2-Struktur resultieren [162]. *Grushko et al.* [163] und *Balke et al.* [164] berichteten jedoch über eine bevorzugte Bildung der B2-Phasen bei höheren Temperaturen von 1073 K und 1300 K in Co-Fe-Al-Systemen. Erst *Umetsu et al.* [165] konnten nachweisen, dass ein Übergang von der B2- zur L_{21} -Struktur bei Temperaturen zwischen 873 K und 1073 K stattfindet. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine Temperatur von 850 °C für den Reduktionsschritt von $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ gewählt.

In Abbildung 4.10 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der in Methanol hergestellten und in Wasserstoff reduzierten $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ -Probe sowie der beiden in Wasser synthetisierten Materialien dargestellt.

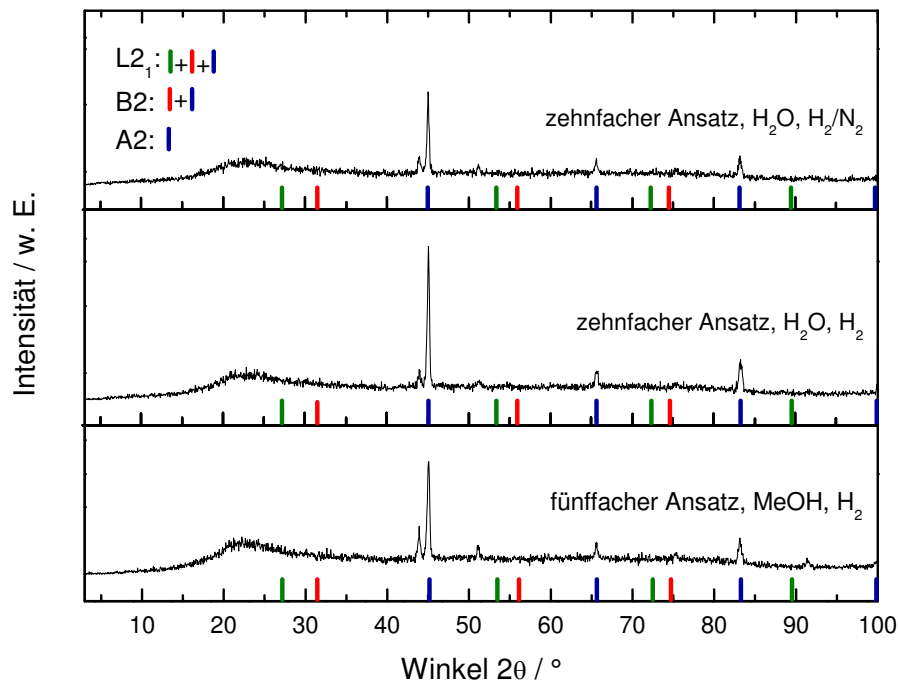


Abbildung 4.10: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von unterschiedlich hergestellten $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ -Proben.

Im Winkelbereich von $40^\circ < 2\theta < 100^\circ$ sind mehrere scharfe Reflexe erkennbar. Im Vergleich zu den simulierten Diffraktogrammen zeigt sich, dass die A2-Strukturreflexe mit höheren Intensitäten vorhanden sind. Beide $L2_1$ strukturspezifischen Reflexe bei $2\theta \approx 27^\circ$ und 31° sind aufgrund des starken Rauschens nicht zu erkennen. Daraus lässt sich eine kristalline A2-Struktur der hergestellten $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ -Verbindungen postulieren. Die Bildung von mehreren Strukturordnungstypen kann hier ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Eine genaue Zuordnung der gebildeten Kristallstruktur der hergestellten Materialien ist anhand der erhaltenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme nicht möglich.

In Abbildung 4.11 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der hergestellten $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ -Proben dargestellt. Die drei Materialien (Abbildung 4.11 a, c, d) zeigen kristalline Partikel. Die Größe der abgebildeten Kristallite beträgt etwa $0,5 \mu\text{m}$ (a), $1 \mu\text{m}$ (c) und $2 \mu\text{m}$ (d). Weiterhin weist die REM-Aufnahme bei 2000-facher Vergrößerung (Abbildung 4.11, b) eine inhomogene Partikelgrößenverteilung auf. Aufgrund des Massenkontrastes sind hell-dunkel Unterschiede zwischen dem Metallpartikel und dem Trägermaterial erkennbar.

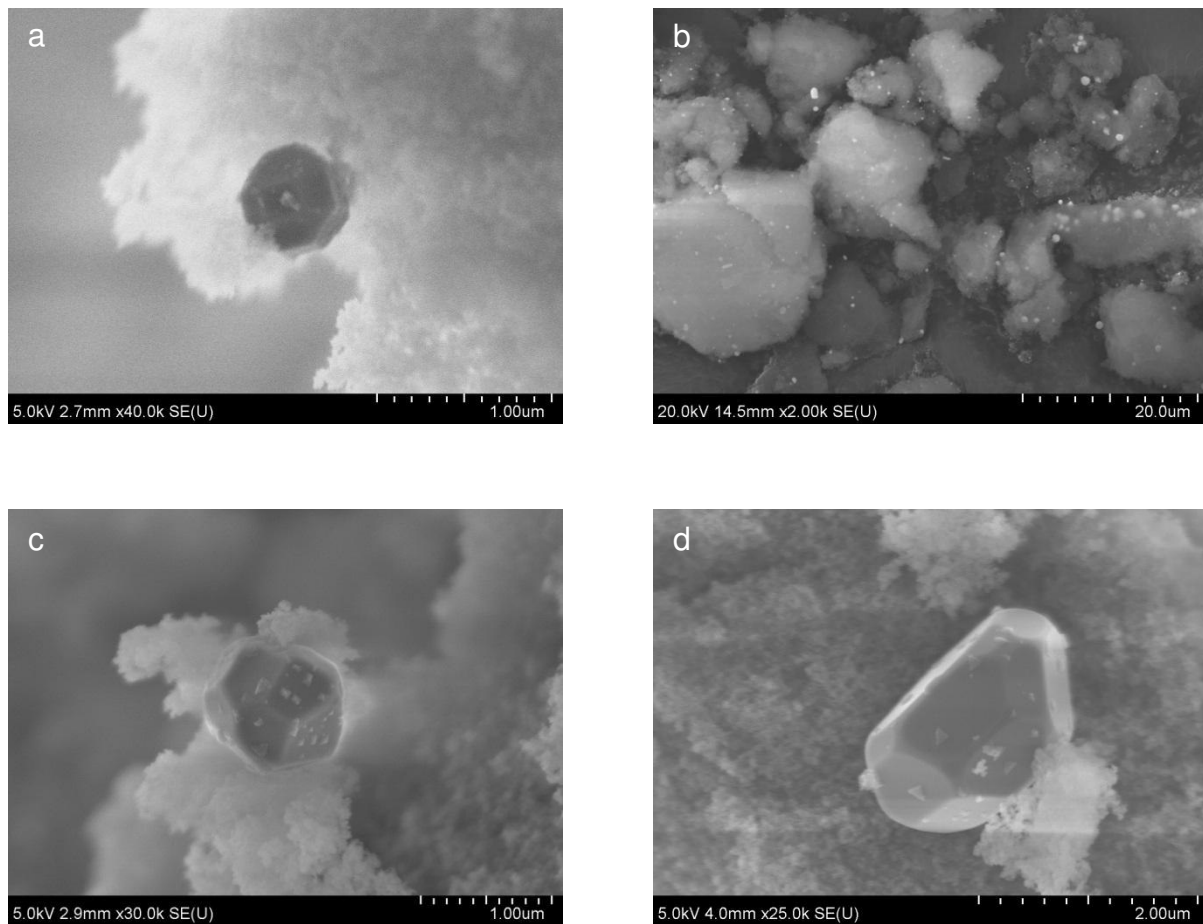


Abbildung 4.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$: a) fünffacher Ansatz, MeOH, H_2 , 40000-fache Vergrößerung; b) 2000-fache Vergrößerung der Probe a); c) zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2 , 30000-fache Vergrößerung; d) zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2 , 25000-fache Vergrößerung.

Die Aufnahmen des Elementmappings über EDX von $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$ (Abbildung 4.12) zeigen Cobalt und Eisen an den hellen kristallinen Stellen. Im Gegensatz dazu sind Aluminium genauso wie Silizium und Sauerstoff im gesamten Probenbereich zu beobachten. Eine breite Verteilung des amorphen SiO_2 ist auch beim $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ -Material (Abbildung 4.8) zu verzeichnen und kann anhand eines großen Gewichtsanteils in den analysierten Proben (90 Gew.-%) erklärt werden. Ähnliche Atommassen von Al (26,98) und Si (28,09) haben zur Folge, dass der Massenkontrast bei den durchgeführten Mappinguntersuchungen eine bessere Unterscheidung nicht zulässt.

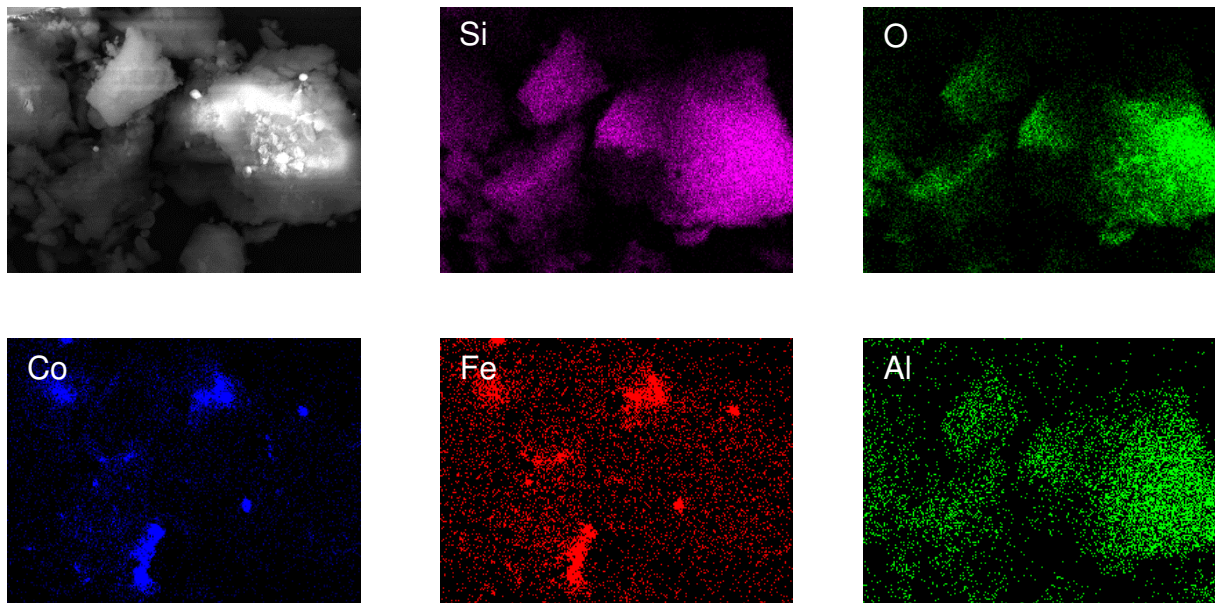


Abbildung 4.12: Elementmapping von Co₂FeAl/SiO₂ (zehnfacher Ansatz, H₂O, H₂), 2000-fache Vergrößerung.

4.1.1.3. Co₂FeSi/SiO₂

Wurmehl et al. [51] berichteten über eine geordnete Struktur der Co₂FeSi-Verbindung nach der Synthese im Lichtbogenschmelzofen. Die drei enthaltenen Metalle wurden zunächst in Argonatmosphäre zusammengeschmolzen und anschließend bei 1300 K für 20 Tage ausgeglüht. Untersuchungen an Co₂FeSi-Proben ergaben eine kleine Unordnung des B2-Typs (< 10 %) in einer L2₁-geordneten Struktur [166]. *Takamura et al.* [160] schlugen ein Modell vor, nach dem mehrere Ordnungstypen in den Verbindungen koexistieren können. Die Herstellung von Co₂FeSi-Filmen bei 800 °C ergab einen erhöhten B2-Ordnungsgrad mit einem gleichzeitig hohen Anteil an L2₁-Ordnung. Nach diesem Modell können z. B. Anteile einer Unordnung in geordneten Strukturen auftreten oder ein Ordnungsanteil in ungeordneten Verbindungen entstehen.

Die Si-haltigen Materialien wurden nach der Synthese in einem Wasserstoffstrom oder einem Wasserstoff- / Stickstoffstrom bei 850 °C reduziert. Zur Charakterisierung der hergestellten Proben wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die XRD-Aufnahmen von Co₂FeSi/SiO₂ sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Alle Röntgen-Pulverdiffraktogramme weisen eine kristalline Struktur auf. Die Anwesenheit von L2₁-Strukturreflexen ($2\theta \approx 27^\circ$ und 31°) kann anhand der durchgeführten Messungen

nicht festgestellt werden. Detektierte Reflexe bei den (hkl)-Werten von (220), (400), (422) und (440) belegen bei allen drei hergestellten $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$ -Materialien eine ungeordnete A2-Kristallstruktur. Die Koexistenz mehrerer Phasen kann hier ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

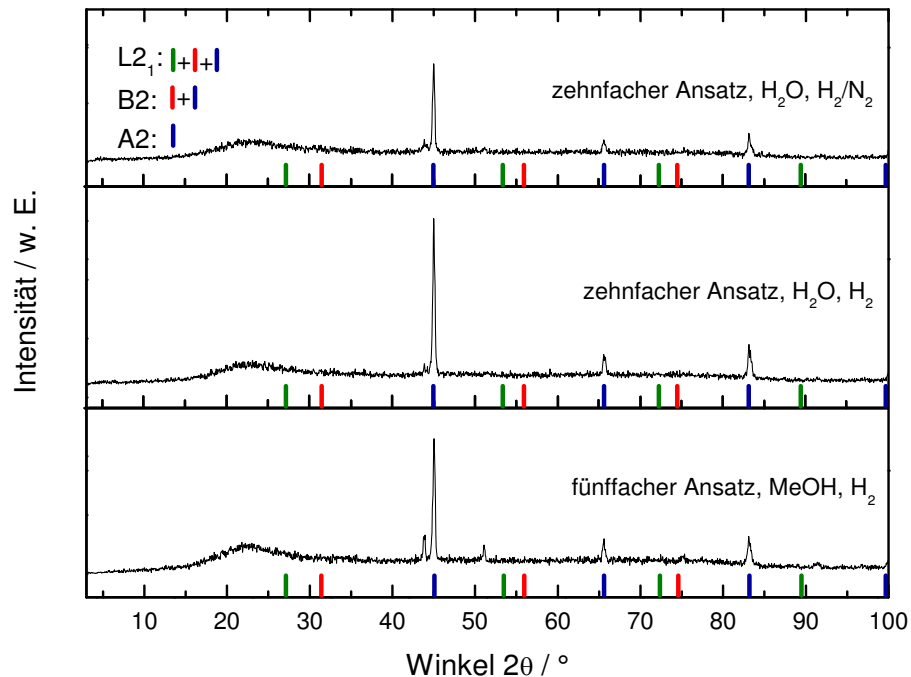


Abbildung 4.13: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von unterschiedlich hergestellten $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$ -Proben.

REM-Aufnahmen von unterschiedlich hergestellten $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$ -Proben sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Die Untersuchungen zeigen für beide in Wasserstoff reduzierten Materialien ähnliche Morphologien (a und c). Die Kristallite sind $1 \mu\text{m}$ (a) und $4 \mu\text{m}$ (c) groß. Wird die Reduktion in einer Wasserstoff- / Stickstoffatmosphäre durchgeführt, so entstehen regelmäßig geformte Kristallite (d). Die Größe der Partikel beträgt $3 \mu\text{m}$ (d).

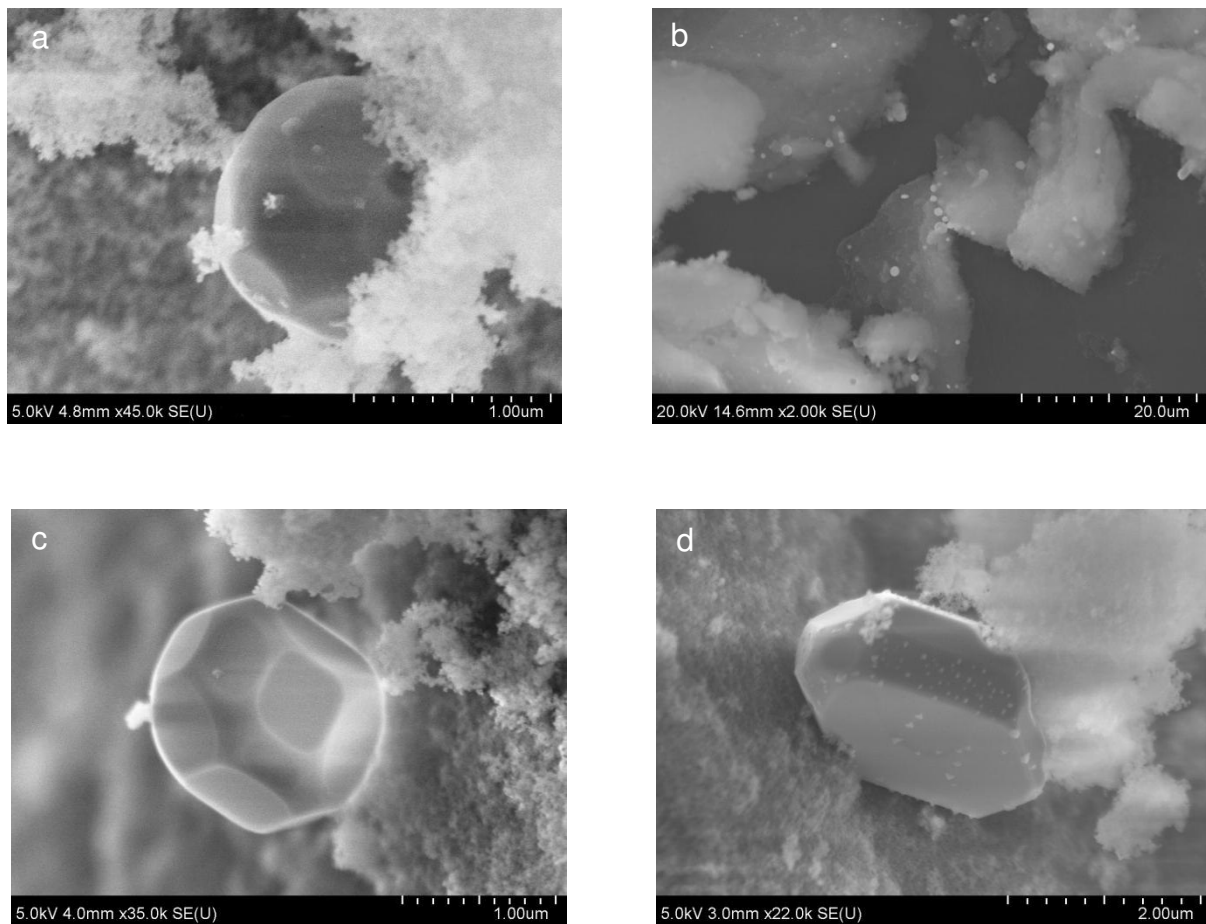


Abbildung 4.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$: a) fünffacher Ansatz, MeOH, H_2 , 45000-fache Vergrößerung; b) 2000-fache Vergrößerung der Probe a); c) zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2 , 35000-fache Vergrößerung; d) zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2 , 22000-fache Vergrößerung.

Für Informationen über die Verteilung der einzelnen Komponenten wurden Elementverteilungsbilder aufgenommen. Die erhaltenen Aufnahmen zeigten lediglich lokalisierte Elementkonzentrationen von Cobalt und Eisen. Da Silizium sowohl in den kristallinen Metallpartikeln als auch in dem amorphen Trägermaterial enthalten ist, war eine eindeutige Unterscheidung nicht möglich.

4.1.1.4. $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$

Abschließend sollen noch die Ergebnisse der Untersuchungen an $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$ -Proben diskutiert werden.

Während *Buschow et al.* [28] eine Co_2FeIn -Verbindung mit einer geordneten L2_1 -Struktur nach einer thermischen Behandlung bei 400 °C für 30 Tage erhielten, ergab eine Synthese bei 1230 °C eine Kombination aus CoIn - und FeIn -haltigen festen Lösungen [49]. Eine Temperatur von 850 °C für den Reduktionsschritt im Syntheseverfahren von $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ -Materialien wurde in Anlehnung an die von *Ducher et al.* [161] berichtete B2/L2_1 -Übergangstemperatur (825 °C für Co_2FeGa) gewählt.

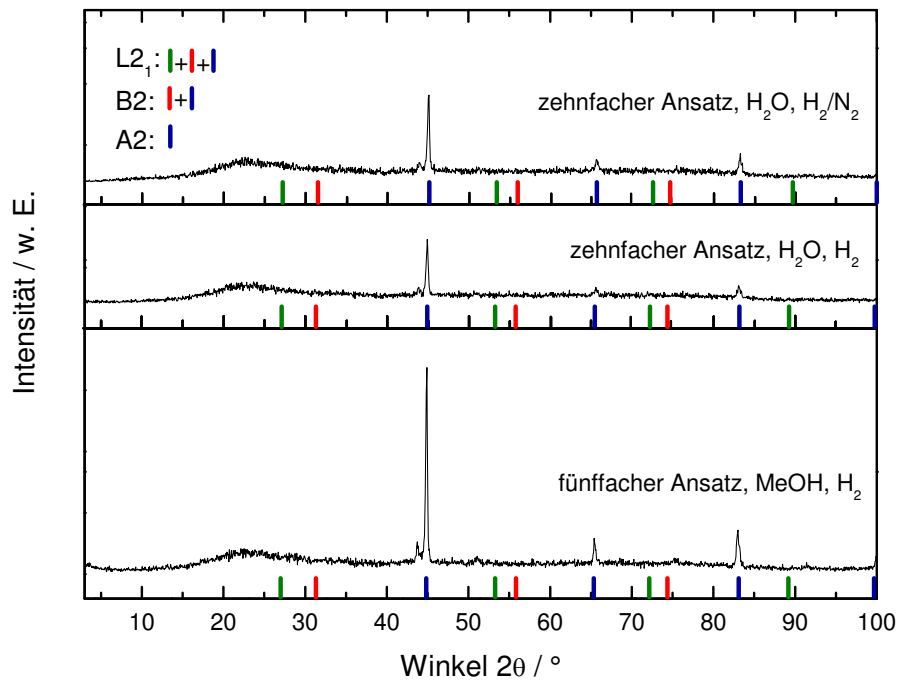


Abbildung 4.15: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von unterschiedlich hergestellten $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ -Proben.

Bei der Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ (Abbildung 4.15) ist ein ähnliches Beugungsmuster wie bei den $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ -Proben festzustellen. Der Vergleich der Reflexlage der synthetisierten Materialien mit den simulierten Abbildungen legt die Ausbildung einer A2 -Kristallstruktur nahe.

Abbildung 4.16 zeigt REM-Aufnahmen der hergestellten $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ -Proben. Eine 2000-fache Vergrößerung (b) eines Abschnittes aus Probe a (fünffacher Ansatz, MeOH , H_2) gestattet einen Überblick über die inhomogene Partikelgrößenverteilung. Zusätzlich ist ein Unterschied in dem Massenkontrast zwischen den Metallpartikeln und dem Trägermaterial ersichtlich.

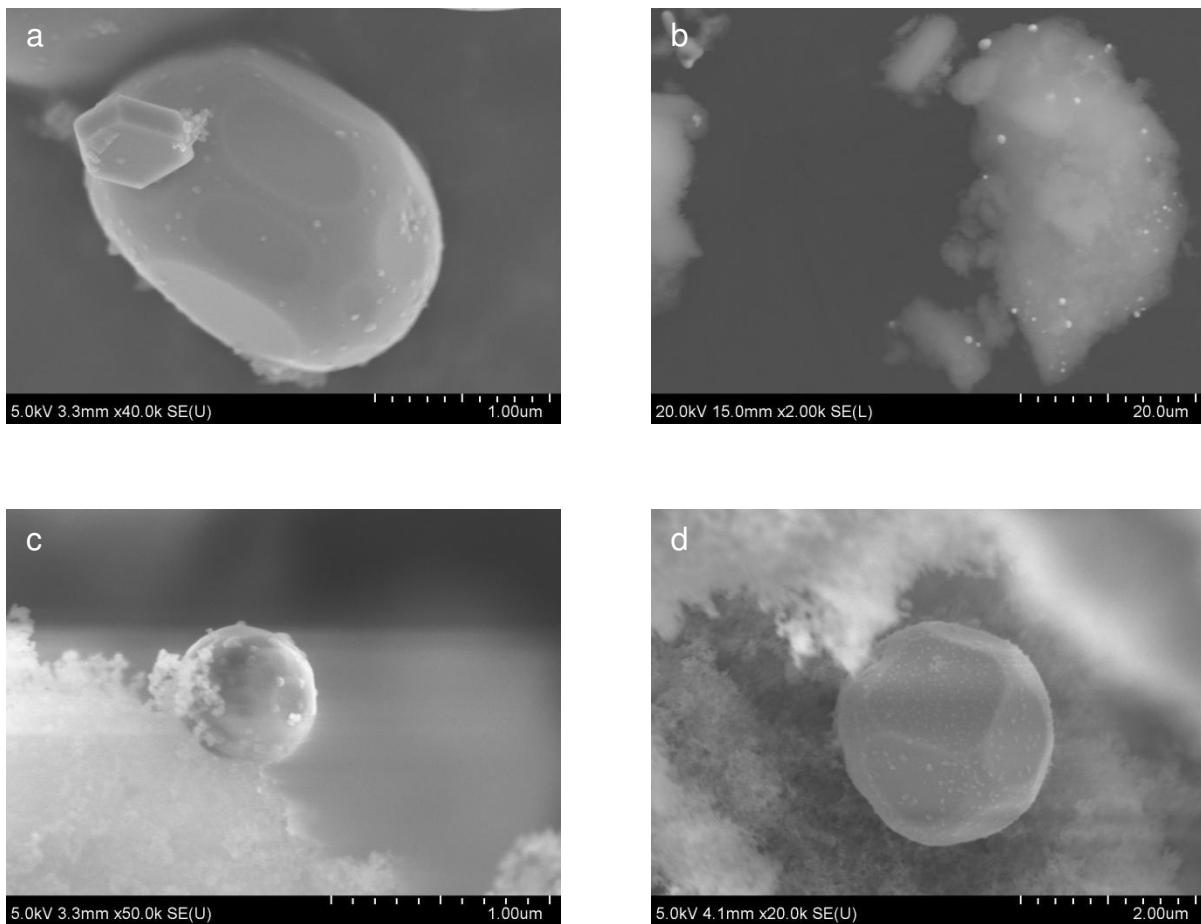


Abbildung 4.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$: a) fünffacher Ansatz, MeOH, H_2 , 40000-fache Vergrößerung; b) 2000-fache Vergrößerung der Probe a); c) zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2 , 50000-fache Vergrößerung; d) zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2 , 20000-fache Vergrößerung.

Im Bild a ist ein Größenunterschied der kristallinen Partikel gut zu erkennen. Die Partikelgröße liegt im Bereich von $0,5 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$. Elektrische Aufladungseffekte der in Wasser synthetisierten Proben während der REM-Aufnahmen konnten sowohl durch die Wahl der Beschleunigungsspannung ($5 - 20 \text{ kV}$) als auch des alternativen Beschichtungsmaterials (Iridium) nicht verhindert werden. Daher und aufgrund der niedrigen Auflösung des verwendeten Rasterelektronenmikroskops konnte kein Elementmapping der analysierten Komponente durchgeführt werden. Die kristallinen Partikel weisen eine Größe von etwa 600 nm (c) und $2,5 \mu\text{m}$ (d) auf.

4.1.1.5. Stickstoffadsorption an $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Verbindungen

Für die hergestellten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Verbindungen wurden die spezifischen Oberflächen mithilfe der BET-Methode bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse der Stickstoffadsorption sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Übersicht der Ergebnisse der Stickstoffadsorption an Co_2FeZ/SiO_2 ($Z = Ga, Al, Si, In$) der Form $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ (fünffacher Ansatz, MeOH, H_2 ; zehnfacher Ansatz, H_2O, H_2 bzw. H_2/N_2).

Synthesebedingungen	Probe	$A_{spez., BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	$A_{spez., LM} / m^2 \cdot g^{-1}$	$V_p / cm^3 \cdot g^{-1}$
	Co_2FeGa/SiO_2	240	250	0,28
fünffacher Ansatz, MeOH, H_2	Co_2FeAl/SiO_2	220	240	0,26
	Co_2FeSi/SiO_2	210	230	0,26
	Co_2FeIn/SiO_2	200	210	0,23
	Co_2FeGa/SiO_2	270	290	0,31
zehnfacher Ansatz, H_2O, H_2	Co_2FeAl/SiO_2	290	310	0,35
	Co_2FeSi/SiO_2	290	310	0,34
	Co_2FeIn/SiO_2	280	300	0,33
	Co_2FeGa/SiO_2	240	260	0,30
zehnfacher Ansatz, $H_2O, H_2/N_2$	Co_2FeAl/SiO_2	230	250	0,29
	Co_2FeSi/SiO_2	250	270	0,32
	Co_2FeIn/SiO_2	240	260	0,29
	SiO_2 (7 nm)	410	440	0,38

Im Allgemeinen ergibt die Auswertung nach der Langmuir-Methode eine größere Oberfläche als nach der BET-Methode. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Langmuir-Methode eine Monoschicht-Adsorption und bei der BET-Methode eine Mehrschichten-Adsorption zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche zugrunde

gelegt wird. Die niedrigen spezifischen Oberflächen der geträgerten Katalysatoren im Vergleich zum eingesetzten Trägermaterial (SiO_2 , 7 nm) können durch die Bildung der Agglomerate von Metallpartikeln aber auch von SiO_2 erklärt werden.

4.1.2. $\text{X}_{0,48}\text{Y}_{0,27}\text{Z}_{0,25}$ -, $\text{X}_{0,53}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,25}$ - und $\text{X}_{0,56}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,22}$ -Verbindungen

In den vorherigen Kapiteln wurden intermetallische Co_2Fe -haltige Verbindungen der Form $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ mit verschiedenen Z-Elementen ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$) diskutiert. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von Proben mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen (vgl. Tabelle 3.1). Dafür sollten die Stoffmengenanteile der Metallsalze bei der Synthese variiert werden. Der Gesamtgewichtsanteil von 10 Gew.-% der Metallkomponente auf dem Träger sollte dabei konstant gehalten werden. Alle synthetisierten Materialien wurden anschließend mittels der Knoevenagel-Reaktion auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht.

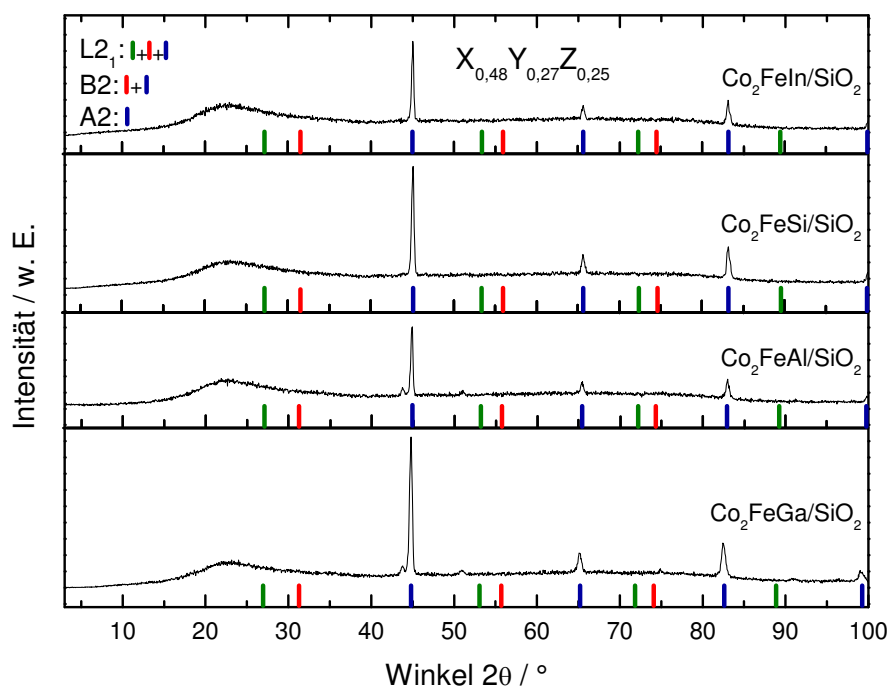


Abbildung 4.17: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der hergestellten geträgerten $\text{X}_{0,48}\text{Y}_{0,27}\text{Z}_{0,25}$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Co}$, $\text{Y} = \text{Fe}$, $\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$; zehnfacher Ansatz, MeOH , H_2).

In Abbildung 4.17 sind für die $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ -Verbindungen vier Reflexe ((220), (400), (422) und (440)) zu sehen. Durch Vergleich mit den simulierten Diffraktogrammen lässt sich erkennen, dass für alle Proben eine A2-Kristallstruktur erhalten wurde.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 4.18) von $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ zeigen im Vergleich zu den $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien größere Partikel. $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$ (b) und $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$ (d) weisen eine Kristallitgröße von $5\ \mu\text{m}$ auf. Bei den Ga- (a) und Si-haltigen (c) Proben sind Partikel mit einer Größe von $3\ \mu\text{m}$ und $2\ \mu\text{m}$ zu finden. Die kleineren Kristallite sind überwiegend von SiO_2 umhüllt.

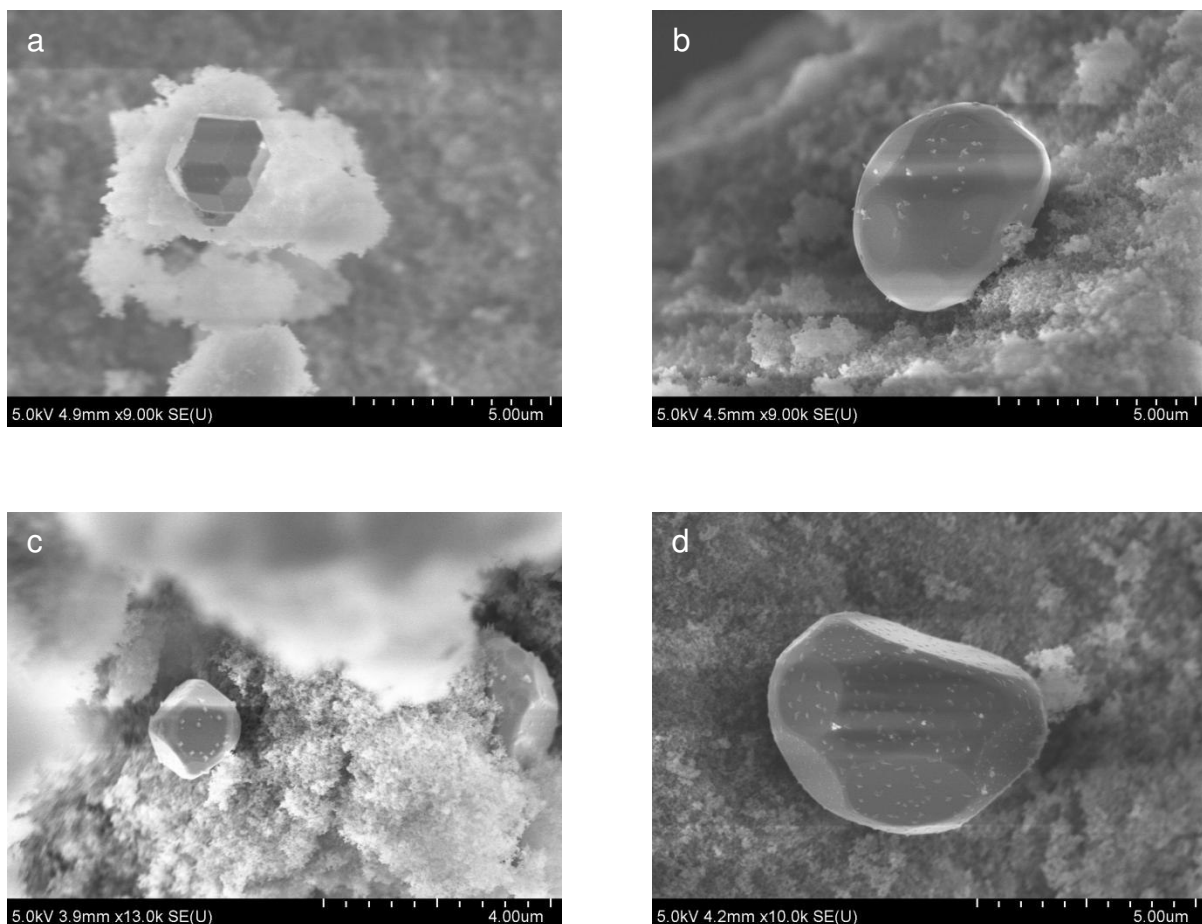


Abbildung 4.18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$: a) $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$, 9000-fache Vergrößerung; b) $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$, 9000-fache Vergrößerung; c) $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$, 13000-fache Vergrößerung; d) $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$, 10000-fache Vergrößerung. Zehnfacher Ansatz, MeOH, H_2 .

In Abbildung 4.19 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ -Verbindungen dargestellt. Alle Proben zeigen strukturtypische A2-Reflexe. Im Vergleich zum Diffraktogramm von $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ der Form $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ (Abbildung 4.4) sind hier mehr Fremdphasen ($2\theta = 35,5^\circ, 43,5^\circ, 50,7^\circ, 51,3^\circ, 57,1^\circ, 62,9^\circ, 90,6^\circ, 91,6^\circ$) zu beobachten. Dies kann auf neu kombinierte Gewichtsanteile der enthaltenen Elemente zurückgeführt werden.

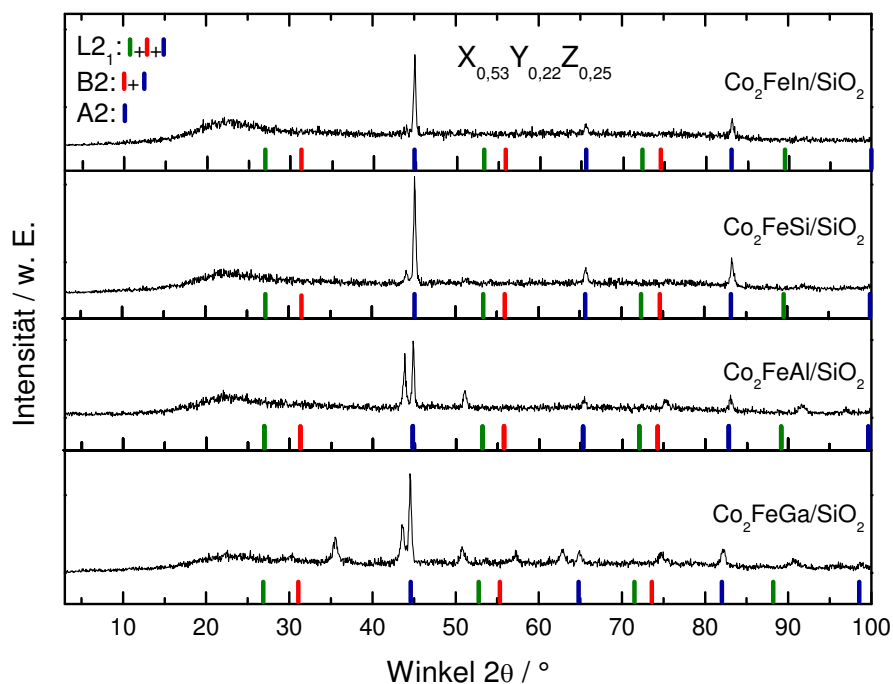


Abbildung 4.19: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der hergestellten geträgerten $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ -Verbindungen ($X = \text{Co}$, $Y = \text{Fe}$, $Z = \text{Ga, Al, Si, In}$; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2).

REM-Aufnahmen von $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Bei allen Proben sind größere, unregelmäßig geformte Kristallite im Vergleich zu den $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien zu beobachten. Die Größe der Partikel beträgt $3 \mu\text{m}$ (a, b), $1,2 \mu\text{m}$ (c) und $6 - 7 \mu\text{m}$ (d). Eine inhomogene Partikelgrößenverteilung wurde ebenfalls festgestellt. In der Folge der schnellen Umhüllung und Bedeckung der Partikel mit Siliziumdioxid wurden kleinere Kristallite während der durchgeführten Untersuchungen kaum gefunden.

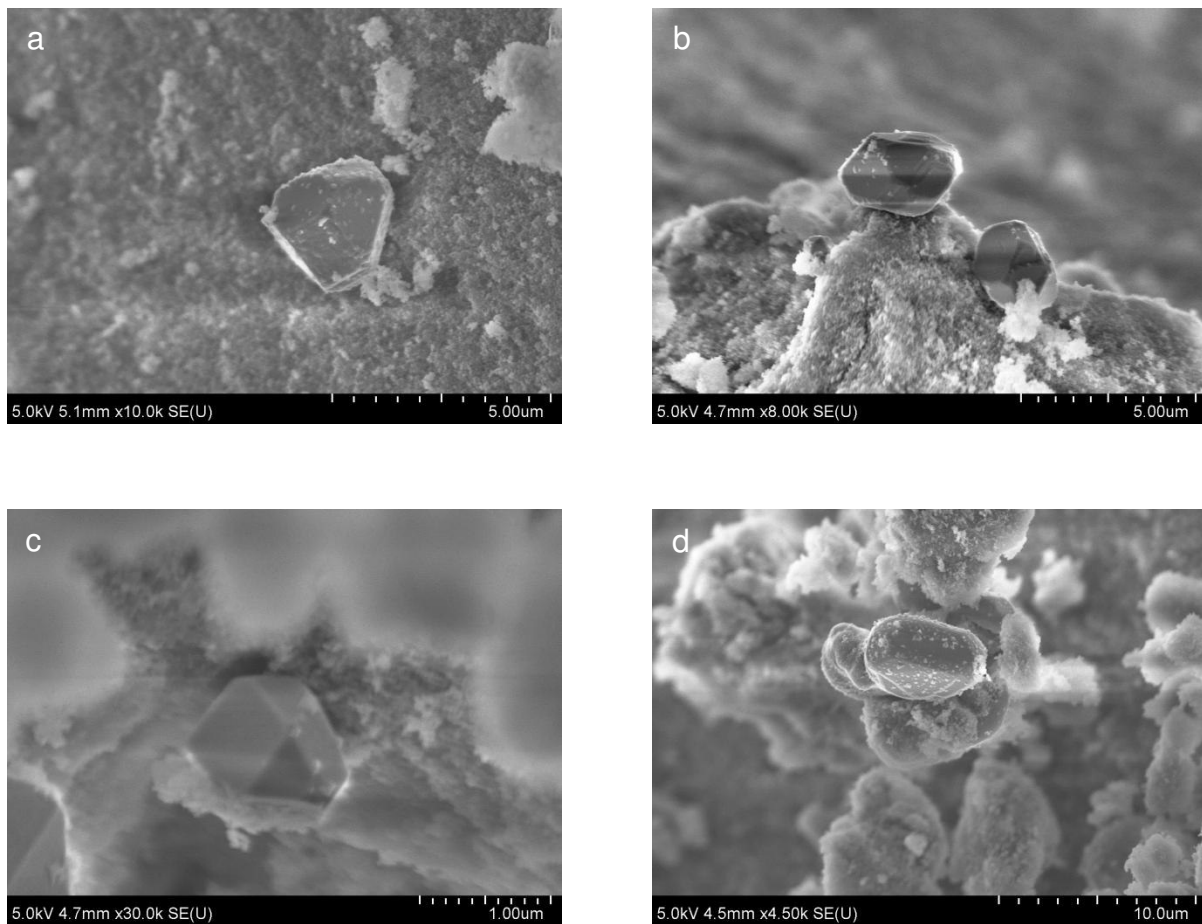


Abbildung 4.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$: a) Co_2FeGa/SiO_2 , 10000-fache Vergrößerung; b) Co_2FeAl/SiO_2 , 8000-fache Vergrößerung; c) Co_2FeSi/SiO_2 , 30000-fache Vergrößerung; d) Co_2FeIn/SiO_2 , 4500-fache Vergrößerung. Zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2 .

Abbildung 4.21 stellt die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ -Verbindungen dar. Die Reflexlagen der Co_2FeGa/SiO_2 -, Co_2FeAl/SiO_2 -, Co_2FeSi/SiO_2 - und Co_2FeIn/SiO_2 -Proben belegen die Bildung einer kristallinen A2-Struktur. Zusätzliche strukturspezifische Reflexe bei 2θ von ca. 31° und 55° sind leider aufgrund des starken Rauschens nicht zu erkennen.

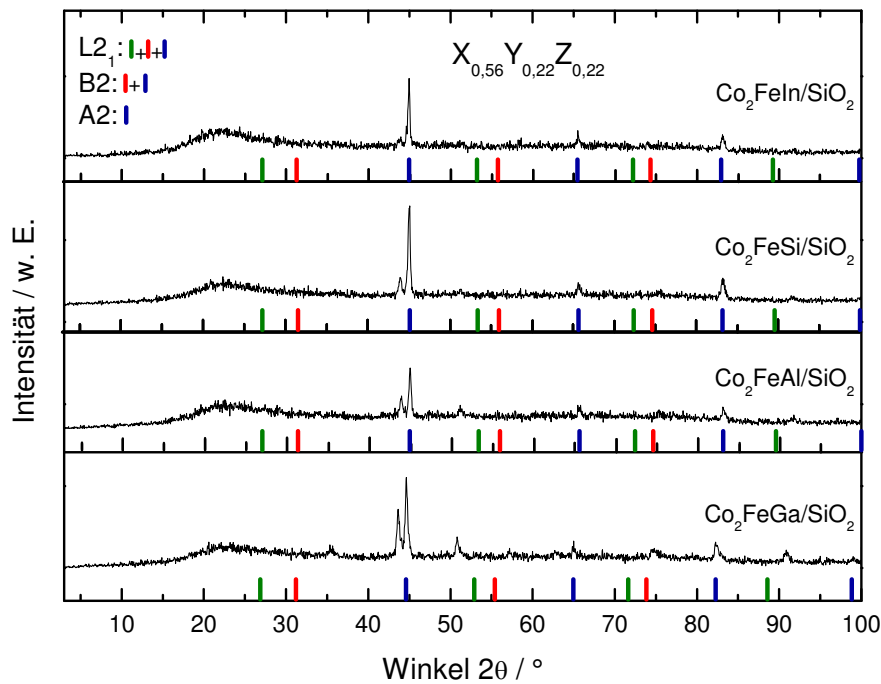


Abbildung 4.21: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der hergestellten geträgerten $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ -Verbindungen ($X = \text{Co}$, $Y = \text{Fe}$, $Z = \text{Ga}$, Al , Si , In ; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2).

Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Die abgebildeten Ausschnitte weisen kristalline Partikel unterschiedlicher Form und Größe auf. Es sind regelmäßig geformte Partikel ($\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$), rundliche ($\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$) und längliche ($\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$) Kristallite sowie geringe Mengen an Teilchen mit abgestuften Kanten ($\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$) erkennbar. Die Größe der Partikel beträgt etwa $1,5 \mu\text{m}$ (a), $2,5 - 3 \mu\text{m}$ (b), $1 \mu\text{m}$ (c) und $4 \mu\text{m}$ (d). Eine inhomogene Partikelgrößenverteilung wurde für alle vier Proben festgestellt.

Von den $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ -, $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ - und $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ -Verbindungen ($X = \text{Co}$, $Y = \text{Fe}$, $Z = \text{Ga}$, Al , Si , In) konnte kein Elementmapping durchgeführt werden. Dies ist auf eine starke elektrostatische Aufladung der untersuchten Proben und immer wieder auftretenden Bewegungen der metallischen Partikel und des Trägermaterials während der Messungen zurückzuführen.

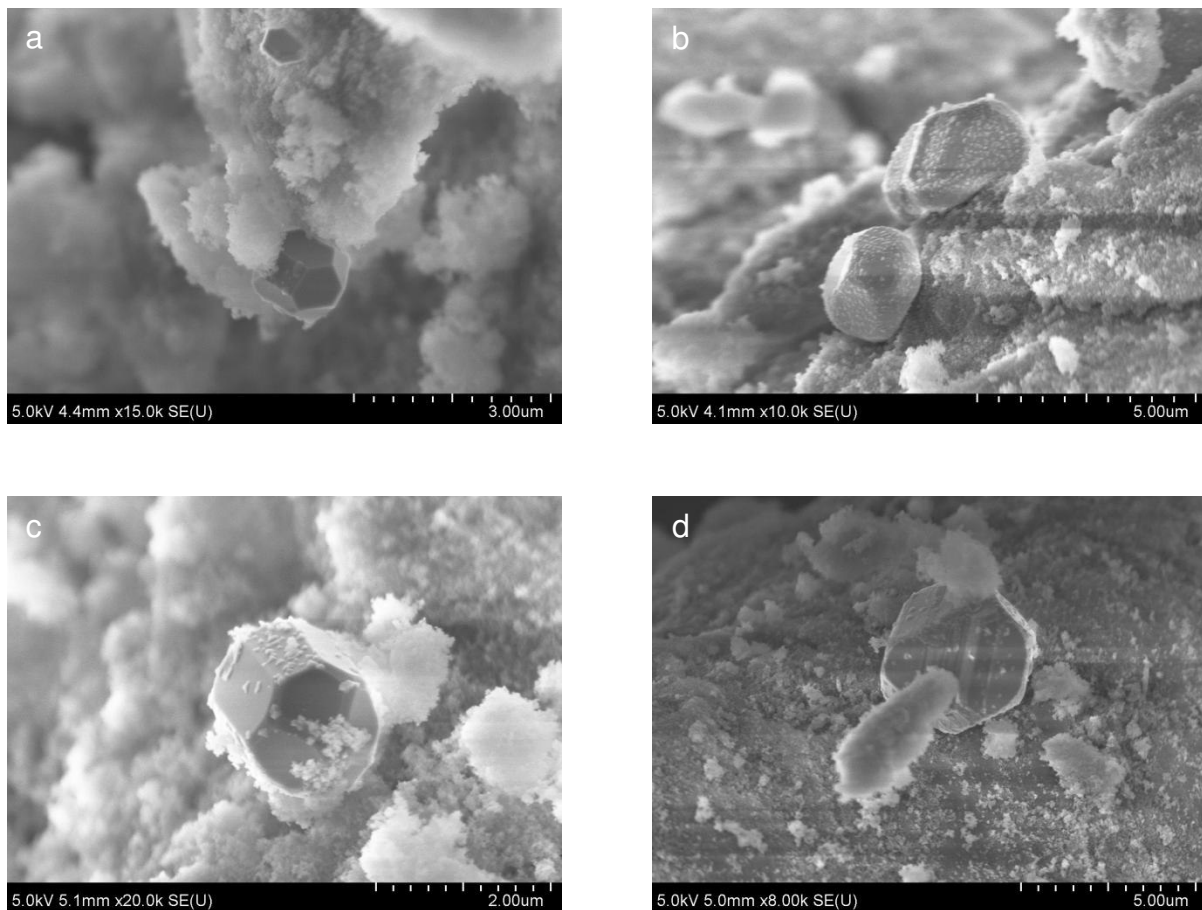


Abbildung 4.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$: a) $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$, 15000-fache Vergrößerung; b) $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$, 10000-fache Vergrößerung; c) $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$, 20000-fache Vergrößerung; d) $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$, 8000-fache Vergrößerung. Zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2 .

In den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 4.17, Abbildung 4.19, Abbildung 4.21) der unterschiedlich zusammengesetzten Proben lässt sich ein ähnliches Reflexmuster wie bei den $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien erkennen. REM-Aufnahmen zeigen deutliche Unterschiede in der Größe und Form der hergestellten Partikel (Abbildungen 4.18, 4.20, 4.22). Dies kann auf eine ungleichmäßige Verteilung der verwendeten Metallsalze in den von SiO_2 -Partikeln gebildeten Zwischenräumen bei der Herstellung der Proben zurückgeführt werden.

Die Ergebnisse der Stickstoffadsorption an den hergestellten Verbindungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Bei Betrachtung der spezifischen Oberflächen der Cobalt-haltigen Verbindungen ist eine leichte Zunahme mit steigendem Anteil der X-Komponente zu erkennen. Die Aluminium- und Silizium-haltigen Verbindungen zeigen leicht abnehmende spezifische Oberflächen. Im Fall der Indium-haltigen Materialien wurde eine starke Abnahme der spezifischen Oberfläche durch die zunehmende Kristallitgröße hervorgerufen.

Tabelle 4.3: Übersicht der Ergebnisse der Stickstoffadsorption an den Verbindungen $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ (fünffacher Ansatz, MeOH, H_2), $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ (zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2), $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ (zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2).

Zusammensetzung	Probe	$A_{spez., BET} / m^2 \cdot g^{-1}$	$A_{spez., LM} / m^2 \cdot g^{-1}$	$V_p / cm^3 \cdot g^{-1}$
$X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$	Co_2FeGa/SiO_2	180	200	0,20
	Co_2FeAl/SiO_2	240	260	0,27
	Co_2FeSi/SiO_2	220	240	0,25
	Co_2FeIn/SiO_2	260	290	0,30
$X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$	Co_2FeGa/SiO_2	210	230	0,27
	Co_2FeAl/SiO_2	210	230	0,30
	Co_2FeSi/SiO_2	190	200	0,26
	Co_2FeIn/SiO_2	130	140	0,20
$X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$	Co_2FeGa/SiO_2	220	240	0,30
	Co_2FeAl/SiO_2	190	200	0,27
	Co_2FeSi/SiO_2	170	180	0,23
	Co_2FeIn/SiO_2	140	150	0,20
	SiO_2 (7 nm)	410	440	0,38

4.1.3. $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In) aus organischen Salzen

Im Anschluss an die beschriebenen Synthesen der Co_2 -haltigen Verbindungen aus Nitraten und Chloriden sollten $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Materialien (Z = Ga, Al, Si, In) mit der Zusammensetzung $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ aus organischen Salzen hergestellt werden. Als Ausgangsverbindungen wurden Acetylacetonate und Acetate verwendet. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der Ausgangsstoffe sowie einem Bestreben nach einer umweltfreundlicheren Herstellungsmethode wurde Ethanol als Lösungsmittel statt Methanol eingesetzt. Abbildung 4.23 stellt Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ (Z = Ga, Al, Si, In) dar, die mit organischen Präkursoren hergestellt wurden.

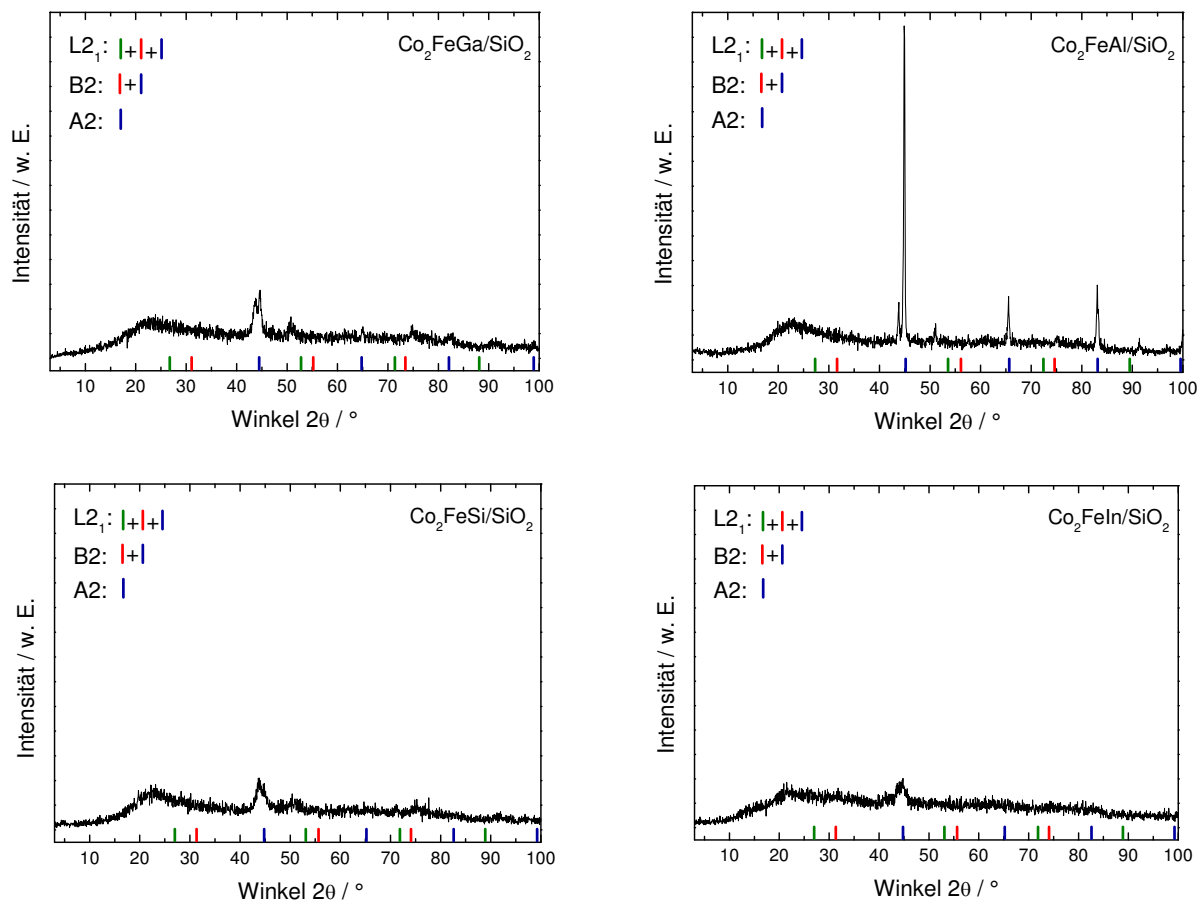


Abbildung 4.23: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$, $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$, $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ und $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$. Zweifacher Ansatz, EtOH, H_2/N_2 .

Es ist eine geringere Intensität und eine Verbreiterung der Reflexe der $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Verbindungen (Z = Ga, Si, In) verglichen mit den in den Kapiteln 4.1.1.1, 4.1.1.3 und

4.1.1.4 dargestellten XRD-Aufnahmen zu erkennen. Dies ist auf die Bildung sehr kleiner Partikel zurückzuführen. Die (220)-, (400)-, (422)- und (440)-Reflexe weisen auf eine A2-Struktur hin. Bei der Synthese von $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ wurde auf Aluminiumacetylacetonat wegen seiner niedrigen Selbstentzündungstemperatur ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$ bei 101,3 kPa) [167] verzichtet und stattdessen Aluminium(III)chlorid-hexahydrat eingesetzt. Das abgebildete Diffraktogramm besitzt ein für eine A2-Kristallstruktur typisches Reflexmuster. Die Reflexe bei $2\theta = 43,7^\circ$, $51,1^\circ$ und $91,4^\circ$ können entstandenen Fremdphasen zugeordnet werden.

In Abbildung 4.24 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ (a), $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ (b), $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ (c) und $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ (d) dargestellt.

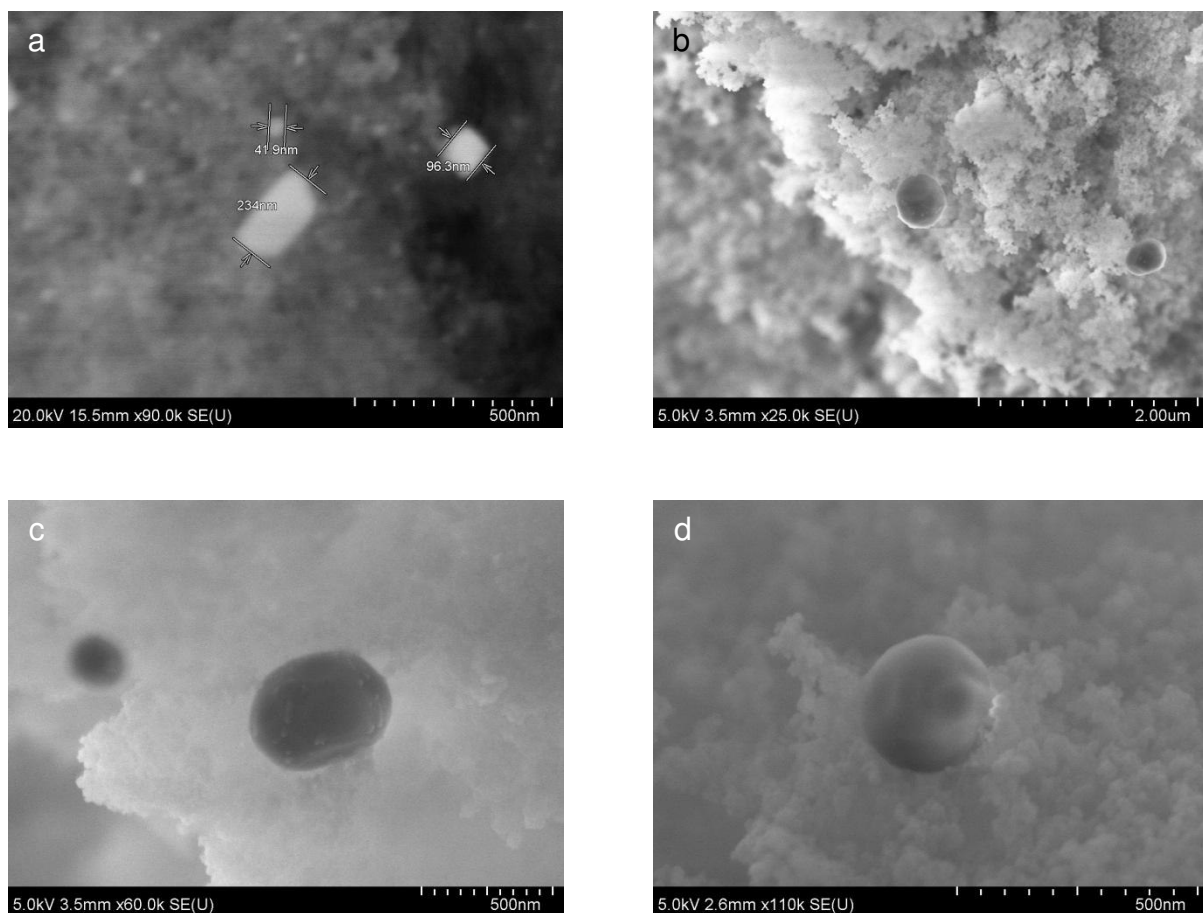


Abbildung 4.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von a) $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$, 90000-fache Vergrößerung; b) $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$, 25000-fache Vergrößerung; c) $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$, 60000-fache Vergrößerung; d) $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$, 110000-fache Vergrößerung. Zweifacher Ansatz, EtOH, H_2/N_2 .

Die untersuchten Proben zeigen kristalline Partikel mit einer maximalen Größe von etwa 250 nm (a, d) und 500 nm (b, c). Das zur Verfügung stehende Rasterelektronenmikroskop war für die Analyse der Elementzusammensetzungen der Materialien mittels EDX aufgrund der sehr kleinen Kristallite ungeeignet.

Aus den vorliegenden Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (Abbildung 4.23) und den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 4.24) lässt sich schlussfolgern, dass die Bildung von nanoskaligen kristallinen Verbindungen durch die Verwendung von organischen Salzen begünstigt wird. Zusätzliche Charakterisierungsmethoden, wie z. B. die Mößbauer- oder die EXAFS-Spektroskopie, sollten angewendet werden, um eine genauere Aussage über die Struktur der hergestellten Materialien treffen zu können.

Die Charakterisierung der spezifischen Oberflächen sowie der spezifischen Porenvolumina erfolgte durch Stickstoffadsorption bei 77 K (Tabelle 4.4). Die beiden Materialien $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ und $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ zeigen die größten spezifischen Oberflächen verbunden mit den größten spezifischen Porenvolumina. Bei $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ liegen die spezifische Oberfläche und das spezifische Porenvolumen etwas höher im Vergleich zu $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$.

Tabelle 4.4: Übersicht der Ergebnisse der Stickstoffadsorption an $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ (Z = Ga, Al, Si, In; zweifacher Ansatz, EtOH, H_2/N_2), hergestellt aus organischen Verbindungen.

Probe	$A_{\text{spez., BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{spez., LM}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
$\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$	230	250	0,24
$\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$	290	310	0,30
$\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$	260	280	0,27
$\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$	190	200	0,22
SiO_2 (7 nm)	410	440	0,38

4.2. Fe₂CoZ/SiO₂-Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In)

Neben Co₂Fe-haltigen Verbindungen (vgl. Kapitel 2.1.3) werden auch Fe₂CoZ-Materialien als mögliche Kandidaten für verschiedene Anwendungsgebiete wie z. B. ferromagnetische Formgedächtnislegierungen beschrieben [124]. Auf der Suche nach neuen, preiswerteren und leistungsfähigeren Formgedächtnismaterialien als z. B. NiTi fanden *Cladera et al.* [168] ein Potential in Eisen-haltigen Heusler-Verbindungen.

Einer der Aufgaben vorliegender Arbeit war somit auf Grundlage der in Kapitel 3.1 beschriebenen Synthesen der Co₂FeZ/SiO₂-Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In) verschiedene Fe₂Co-haltige Materialien herzustellen und zu charakterisieren. Darüber hinaus sollten anschließend katalytische Testreaktionen durchgeführt werden und die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen werden.

Yin et al. [169] haben unterschiedliche Fe₂-haltige Verbindungen untersucht und beschrieben. Die Studien berichteten, dass Fe₂CoAl bevorzugt in einer B2-Struktur kristallisiert. Inverse Heusler-Strukturen (XY₂Z) wurden anhand der Diffraktogramme den Fe₂CoGa-, Fe₂CoSi- und Fe₂CoGe-Materialien zugeordnet. *Ren et al.* [170] erhielten eine geordnete L2₁-Struktur von Fe₂CoGe nach der thermischen Behandlung bei 1073 K. Eine inverse Anordnung konnte ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren begünstigten niedrigere Temperaturen (773 K) die Bildung einer A2-Kristallstruktur. Theoretische Berechnungen von *Gilleßen et al.* [171] zeigten, dass die inverse Struktur von Fe₂CoGa und Fe₂CoAl thermodynamisch stabiler war als eine L2₁-Anordnung. Für den Reduktionsschritt der im Rahmen vorliegenden Arbeit synthetisierten Fe₂CoZ-Verbindungen wurde eine Temperatur von 850 °C ausgewählt.

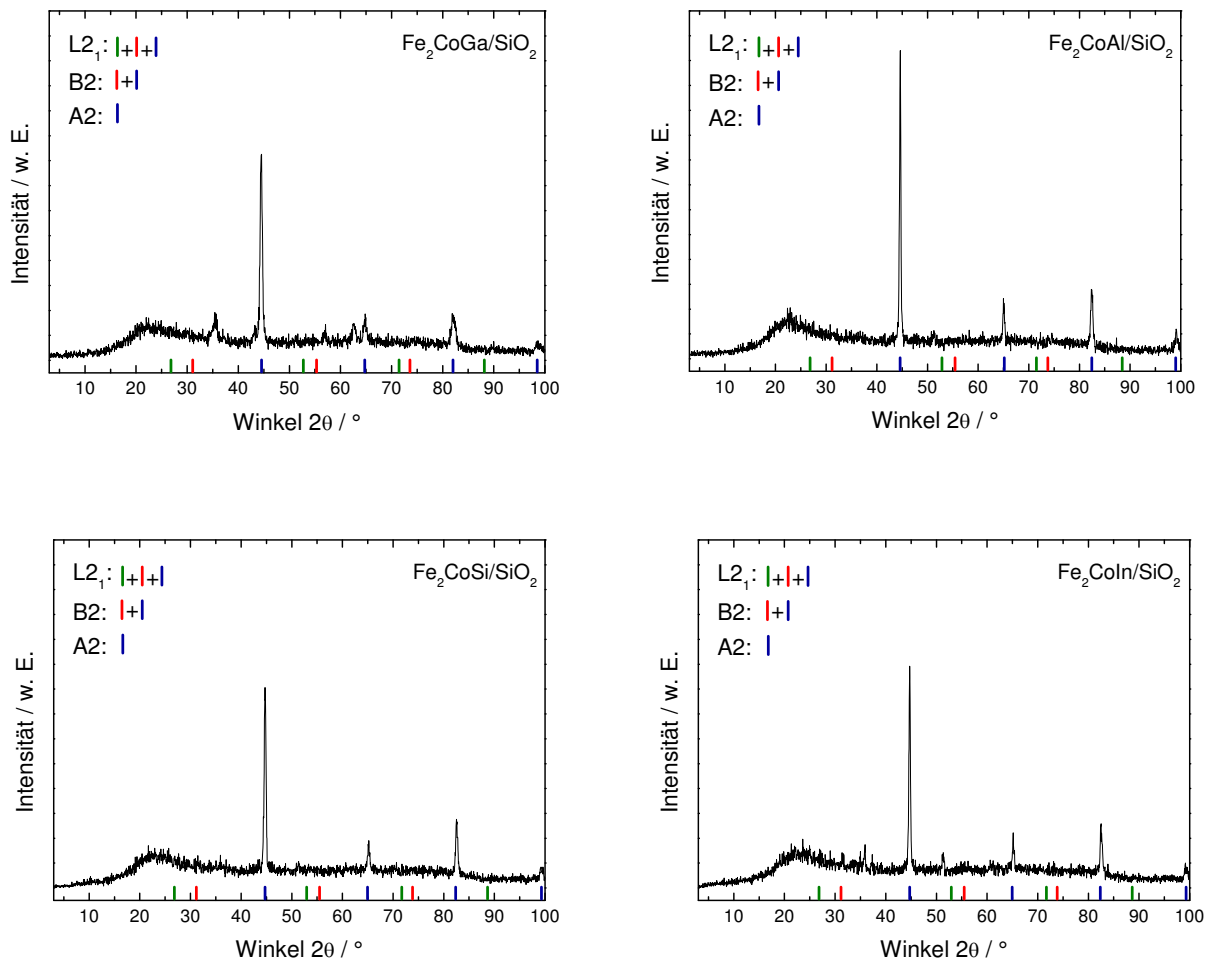


Abbildung 4.25: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_2\text{CoGa}/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{CoAl}/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{CoSi}/\text{SiO}_2$ und $\text{Fe}_2\text{CoIn}/\text{SiO}_2$. Zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2 .

Abbildung 4.25 zeigt Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$). Die Aufnahmen belegen eine kristalline Struktur der untersuchten Materialien. Die Reflexe bei 2θ -Winkeln mit (hkl) -Werten von (220) , (400) , (422) und (440) deuten für alle Verbindungen auf eine ungeordnete A2-Kristallstruktur hin. In den dargestellten Diffraktogrammen von Gallium- und Indium-haltigen Verbindungen sind außerdem Reflexe bei $2\theta = 35,5^\circ$ zu erkennen. Diese können auf die Bildung von Fremdphasen zurückgeführt werden.

Zur Charakterisierung der Morphologie der synthetisierten Fe_2CoZ -Verbindungen wurden REM-Aufnahmen angefertigt und in Abbildung 4.26 dargestellt.

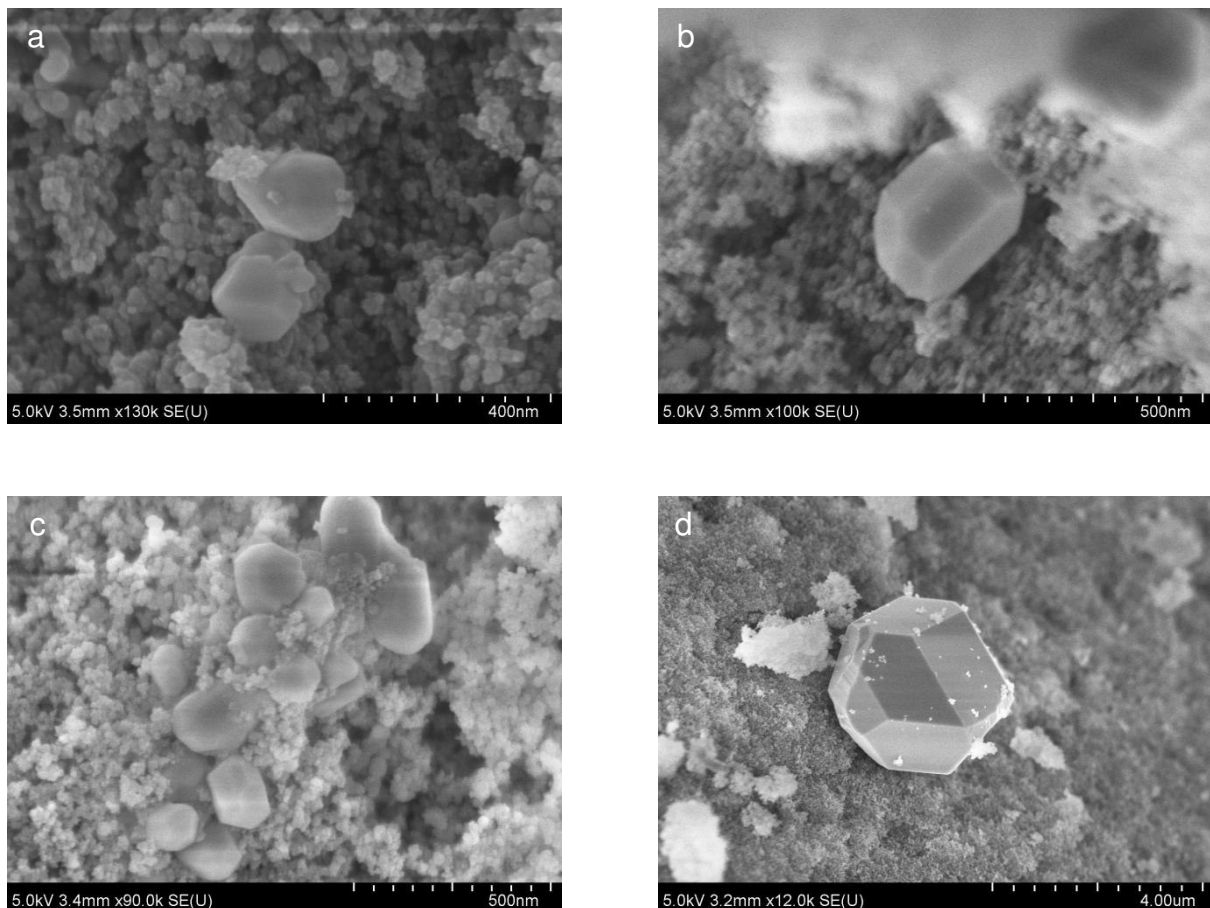


Abbildung 4.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von a) $\text{Fe}_2\text{CoGa}/\text{SiO}_2$, 130000-fache Vergrößerung; b) $\text{Fe}_2\text{CoAl}/\text{SiO}_2$, 100000-fache Vergrößerung; c) $\text{Fe}_2\text{CoSi}/\text{SiO}_2$, 90000-fache Vergrößerung; d) $\text{Fe}_2\text{CoIn}/\text{SiO}_2$, 12000-fache Vergrößerung. Zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2 .

Aus den Bildern ist zu erkennen, dass die analysierten Proben in kristalliner Form vorliegen. Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte eine einheitliche Größenverteilung der unregelmäßig geformten Metallpartikel innerhalb der Materialien festgestellt werden. Die Verbindungen $\text{Fe}_2\text{CoGa}/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{CoAl}/\text{SiO}_2$ und $\text{Fe}_2\text{CoSi}/\text{SiO}_2$ weisen im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Co_2FeZ -Kombinationen eine geringere Partikelgröße auf. Die Aufnahmen zeigen Partikel mit einer Größe von 200 nm (a, c) bis 400 nm (b). Indium-haltige Kristallite sind etwa 3 μm (d) groß. Für die $\text{Fe}_2\text{CoSi}/\text{SiO}_2$ -Probe ist eine leichte Agglomeratbildung der Nanopartikel zu beobachten. Dies ist bei den restlichen drei Materialien nicht der Fall.

Aufgrund einer geringen Größe der Partikel, Aufladungseffekte der Proben während der Messungen und einer niedrigeren Auflösung des benutzten REM-Gerätes

konnten kein Elementmapping von Fe₂CoZ-Materialien durchgeführt werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kristalline intermetallische Fe₂CoZ-Verbindungen synthetisiert werden konnten.

Die Ergebnisse der Stickstoffadsorption an Fe₂CoZ-Verbindungen sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Ein Vergleich der spezifischen Oberflächen der untersuchten Proben zeigt, dass Fe₂CoIn/SiO₂ mit 210 m²·g⁻¹ die geringste Oberfläche nach BET besitzt. Dies ist auf die größeren Metallpartikeln (3 µm) von Indium-haltigem Material im Vergleich zu den Kristalliten der anderen Verbindungen (vgl. Abbildung 4.26) zurückzuführen. Bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Fe₂CoSi/SiO₂ konnte eine überwiegende Anzahl an kleinen Teilchen beobachtet werden, die eine größere spezifische Oberfläche zur Folge haben.

Tabelle 4.5: Übersicht der Ergebnisse der Stickstoffadsorption an Fe₂CoZ/SiO₂ (Z = Ga, Al, Si, In), zehnfacher Ansatz, H₂O, H₂/N₂.

Probe	$A_{spez., BET} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{spez., LM} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Fe ₂ CoGa/SiO ₂	230	250	0,29
Fe ₂ CoAl/SiO ₂	230	240	0,32
Fe ₂ CoSi/SiO ₂	260	270	0,29
Fe ₂ CoIn/SiO ₂	210	230	0,31
SiO ₂ (7 nm)	410	440	0,38

4.3. Katalytische Untersuchungen

4.3.1. Knoevenagel-Kondensation

Die Knoevenagel-Kondensation erwies sich als eine geeignete Testreaktion für die Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften von unterschiedlichen Katalysatoren. Neben nitrierten Aluminiumphosphaten [128] und mesoporösen Materialien [129] wurden auch Metall-haltige Zeolithe [130] und mit Alkalimetallen imprägnierte Träger [131] getestet. In der vorliegenden Arbeit sollte die katalytische Aktivität der synthetisierten Cobalt- und Eisen-haltigen Materialien in einer Knoevenagel-Kondensation untersucht werden. Als Referenzreaktion wurde die Umsetzung von Benzaldehyd (BA) und Malonsäuredinitril (MSDN) zu Benzylidenmalonsäuredinitril (BMDN) gewählt (Abbildung 4.27). Für diese Experimente wurden zunächst beide Edukte (BA und MSDN) in 10 ml Toluol gelöst, die Lösung auf 80 °C erhitzt und anschließend mit ca. 0,2 g Katalysator versetzt. Zusätzlich wurden auch Reaktionen ohne Katalysator und nur mit dem eingesetzten Träger (SiO₂) durchgeführt. Vor jedem Versuch wurde Benzaldehyd unter Vakuum destilliert, um eventuelle Reste von Benzoesäure zu entfernen.

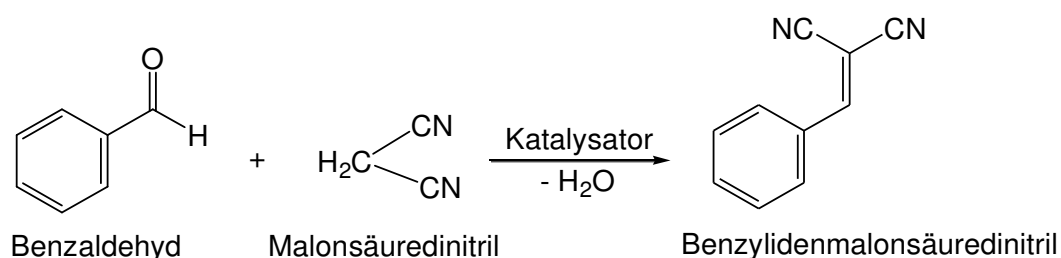


Abbildung 4.27: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril.

Bei einigen durchgeführten Experimenten wurde die Oxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure beobachtet. Weitere Neben- oder Folgeprodukte wurden bei den untersuchten Umsetzungen nicht detektiert. Die Ausbeuten an Benzylidenmalonsäuredinitril (BMDN) wurden gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Umsätze an Benzaldehyd und die Selektivitäten zum Hauptprodukt (bezogen auf BA) wurden nach 96 h für alle getesteten Katalysatoren berechnet und als Balkendiagramme abgebildet.

Zusätzlich wurde eine Umsetzung von Benzaldehyd und im Vergleich zu Malonsäuredinitril (pK_a : 11,2) [172] dem weniger C-H-aciden Cyanessigsäureethylester (pK_a : 10,5) zu trans- α -Cyanzimtsäureethylester (CZSE) mit den in dieser Arbeit hergestellten intermetallischen Verbindungen durchgeführt (Abbildung 4.28).

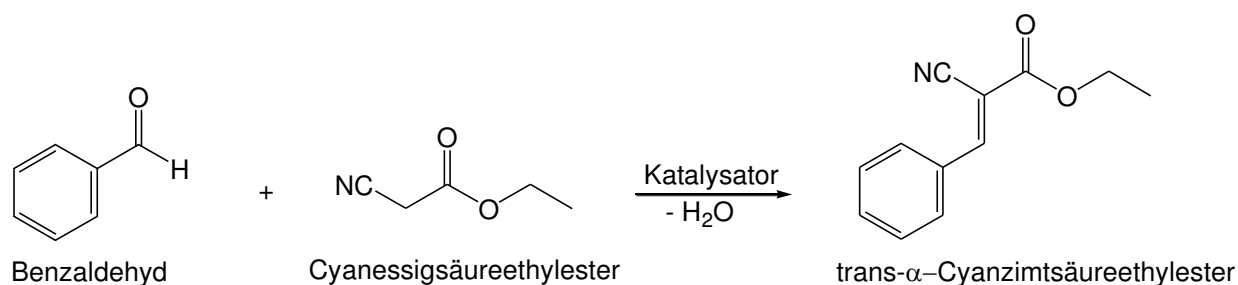


Abbildung 4.28: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Cyanessigsäureethylester.

4.3.1.1. Co_2FeZ/SiO_2 -Verbindungen ($Z = Ga, Al, Si, In$)

Co_2FeZ/SiO_2 -Verbindungen ($Z = Ga, Al, Si, In$; fünffacher Ansatz, MeOH, H₂)

Die Ergebnisse der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril an in Methanol hergestellten Co_2FeZ/SiO_2 ($Z = Ga, Al, Si, In$) sind in Abbildung 4.29 dargestellt. Bei einer Umsetzung von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril ohne Katalysator wurden nur 2 % Ausbeute von Benzylidenmalonsäuredinitril gebildet.

Aus dem Diagramm für die $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien (Abbildung 4.29, links) kann entnommen werden, dass Co_2FeAl/SiO_2 mit einer Ausbeute von 88 % die höchste katalytische Aktivität aufweist. Bei den Reaktionen mit anderen Katalysatoren werden geringere Produktausbeuten erreicht. Während Co_2FeIn/SiO_2 eine BMDN-Ausbeute von 61 % liefert, weist der Co_2FeSi/SiO_2 -Katalysator nur noch eine Ausbeute von 41 % auf. An Co_2FeGa/SiO_2 werden 29 % des Benzylidenmalonsäuredinitrils nach 96 h gebildet.

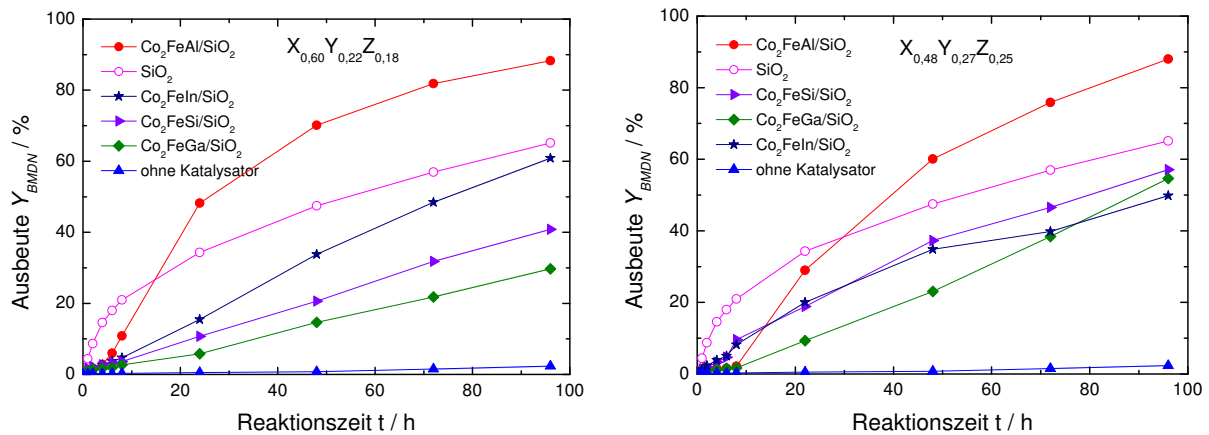


Abbildung 4.29: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$; fünffacher Ansatz, MeOH , H_2). Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42$ g, $m_{\text{MSDN}} = 0,26$ g, $m_{\text{Kat}} = 0,2$ g, $V_{\text{Toluol}} = 10$ ml, $T = 80$ °C.

Die Aktivität der untersuchten Katalysatoren kann durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Zum einen lassen sich die Unterschiede auf die Größe und Form der Partikel zurückführen. Während bei den Indium-, Silizium- und Gallium-haltigen $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ 1 – 2 μm große Kristallite erhalten wurden, wies die Aluminium-haltige Verbindung kleinere Partikel (0,5 μm) auf. Im letzteren Fall kann somit von einem höheren Anteil an oberflächenaktiven Zentren ausgegangen werden, woraus eine höhere Aktivität folgt.

Andererseits ist die Aktivität der hergestellten Katalysatoren auf die unterschiedliche Anordnung der Metalle in der Kristallstruktur zurückzuführen [173]. Heterogen katalysierte Reaktionen werden häufig von der Dispersion der katalytisch aktiven Phase beeinflusst. Unterschiedliche Partikelgröße und Partikelform verursachen eine ungleichmäßige Verteilung der aktiven Komponenten. Dadurch variiert der Anteil von Oberflächenatomen an Ecken, Kanten und auf Flächen. Je nachdem, wo die Reaktion abläuft, haben diese aktiven Zentren einen Einfluss sowohl auf Aktivität als auch auf Selektivität eines Katalysators [174]. *Mohr et al.* [175] untersuchten die Aktivzentren eines mit Indium modifizierten Gold-Katalysators ($\text{Au-In}/\text{ZnO}$) in der Acrolein-Hydrierung. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Partikelgröße als auch die Lage der aktiven Zentren einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators ausüben.

Bei den REM-Untersuchungen der $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ -Verbindungen wurden größere Partikel beobachtet. Die Größe der Partikel lag bei 2 μm (Si), 3 μm (Ga) und 5 μm (Al, In). Es ist somit davon auszugehen, dass gleichzeitig mehrere Einflussfaktoren vorliegen. Dadurch würde sich die in Abbildung 4.29 (rechts) dargestellte Reihenfolge für die BMDN-Ausbeute erklären.

Des Weiteren können die katalytischen Eigenschaften durch die Konzentration eines Metalls bzw. mehrerer Metalle in einem Material beeinflusst werden. Höhere Gewichtsanteile einer Komponente führen zu einem höheren Gehalt dieser Komponente im Oberflächenbereich. Dadurch wird die Aktivität des Materials verändert. Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der katalytischen Aktivität und der Zusammensetzung des Katalysators wurden verschiedene $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ -Proben hergestellt. Bei $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ wurden der Gewichtsanteil der X-Komponente reduziert und gleichzeitig die Anteile an Y- und Z-Elementen erhöht. Die Ergebnisse der Knoevenagel-Reaktionen sind in Abbildung 4.29 (rechts) dargestellt. Die Ausbeute von Benzylidenmalonsäuredinitril an $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$ -Katalysator nimmt im Vergleich zu der Aluminium-haltigen $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Verbindung in den ersten 24 Stunden langsamer zu. Nach 96 h Reaktionszeit wird ein Wert von 88 % erreicht. Bei den Umsetzungen an den Silizium- und Gallium-haltigen Katalysatoren ist eine deutliche Zunahme der BMDN-Ausbeute zu erkennen. Die Produktausbeute bei der Knoevenagel-Kondensation an $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$ steigt auf 58 %. Mit einem geringeren Cobalt-Anteil und einem höheren Gewichtsanteil von Eisen und Gallium in $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ werden etwa 55 % BMDN-Ausbeute nach 96 h erreicht. Gegengesetzt ist bei der Reaktion an $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$ mit 50 % eine um neun Prozent geringere Ausbeute zu verzeichnen.

Abbildung 4.30 zeigt die Umsätze von Benzaldehyd bzw. die Selektivitäten zu BMDN bei der Knoevenagel-Kondensation an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ (Z = Ga, Al, Si, In; fünffacher Ansatz, MeOH, H_2) nach 96 h.

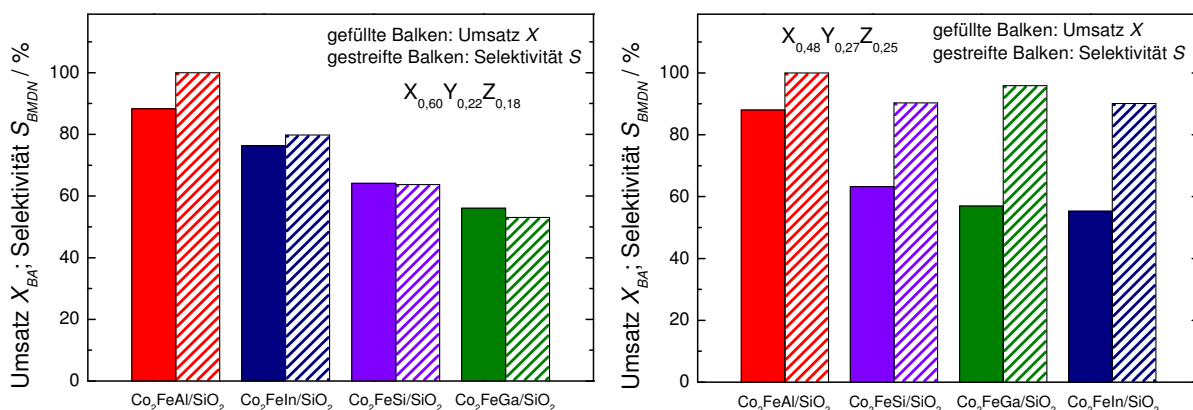


Abbildung 4.30: Umsatz X von Benzaldehyd (gefüllte Balken) und Selektivität S zu Benzylidenmalonsäuredinitril (gestreifte Balken) an Co_2FeZ/SiO_2 ($Z = Ga, Al, Si, In$; fünffacher Ansatz, MeOH, H_2) nach 96 h. Reaktionsbedingungen: $m_{BA} = 0,42$ g, $m_{MSDN} = 0,26$ g, $m_{Kat} = 0,2$ g, $V_{Toluol} = 10$ ml, $T = 80$ °C.

Die Umsätze mit hier untersuchten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien nehmen in der Reihenfolge $Co_2FeAl/SiO_2 > Co_2FeIn/SiO_2 > Co_2FeSi/SiO_2 > Co_2FeGa/SiO_2$ ab. In der Reaktion mit Aluminium-haltigem Katalysator wurde die Bildung von Benzoesäure nicht beobachtet. Somit ergibt sich eine 100%-ige Selektivität. Beim Einsatz des Co_2FeIn/SiO_2 -Katalysators zeigt sich eine geringere Selektivität von etwa 80 %. Im Vergleich dazu beträgt die BMDN-Selektivität an Co_2FeSi/SiO_2 64 % und an Co_2FeGa/SiO_2 53 %.

An Aluminium-haltigen $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ -Materialien wurden die höchsten Werte für Umsatz (88 %) und Selektivität (100 %) erreicht. Bei der Reaktion an Co_2FeSi/SiO_2 ist eine Zunahme der Selektivität von 64 % ($X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$) auf 90 % ($X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$) zu verzeichnen. Co_2FeGa/SiO_2 weist eine Selektivität zu Benzylidenmalonsäuredinitril von 53 % ($X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$) bzw. von 96 % ($X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$) bei fast übereinstimmenden Umsätzen auf. An Co_2FeIn/SiO_2 wird 23 % weniger Benzaldehyd nach 96 h umgesetzt, dafür ist der Katalysator um 10 % selektiver. Die Untersuchungen zeigen höhere Selektivitäten zum Hauptprodukt an $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ im Vergleich zu den $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Verbindungen. Dies kann durch die höhere Konzentration an Y- und Z-Komponenten erklärt werden.

Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Aktivitäten der hergestellten Proben kann eine Veränderung der Katalysatoren im Verlauf des Experimentes sein. Eine Farbänderung von grauviolett nach hellbraun wurde während der Umsetzung von

Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril an allen getesteten Materialien festgestellt. Dies kann auf die Bildung von Metalloxiden hindeuten (Abbildung 4.31). Je nach eingesetztem Metall (edel, unedel), Metallanteil oder Bindungsanteil (metallisch, ionisch) in einer Zusammensetzung kann vermutet werden, dass die enthaltenen Elemente in den untersuchten Reaktionen unterschiedlich schnell oxidieren. Das Potential eines Elements, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben hängt zudem auch von äußeren Bedingungen wie z. B. Temperatur oder Druck ab. Eine genaue Aussage kann mit den vorliegenden Daten nicht getroffen werden.

Alle Katalysatoren wurden nach Ablauf der Reaktion abfiltriert, mit Toluol gewaschen und an Luft getrocknet. Anschließend erfolgte eine Untersuchung der Kristallstruktur mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie.

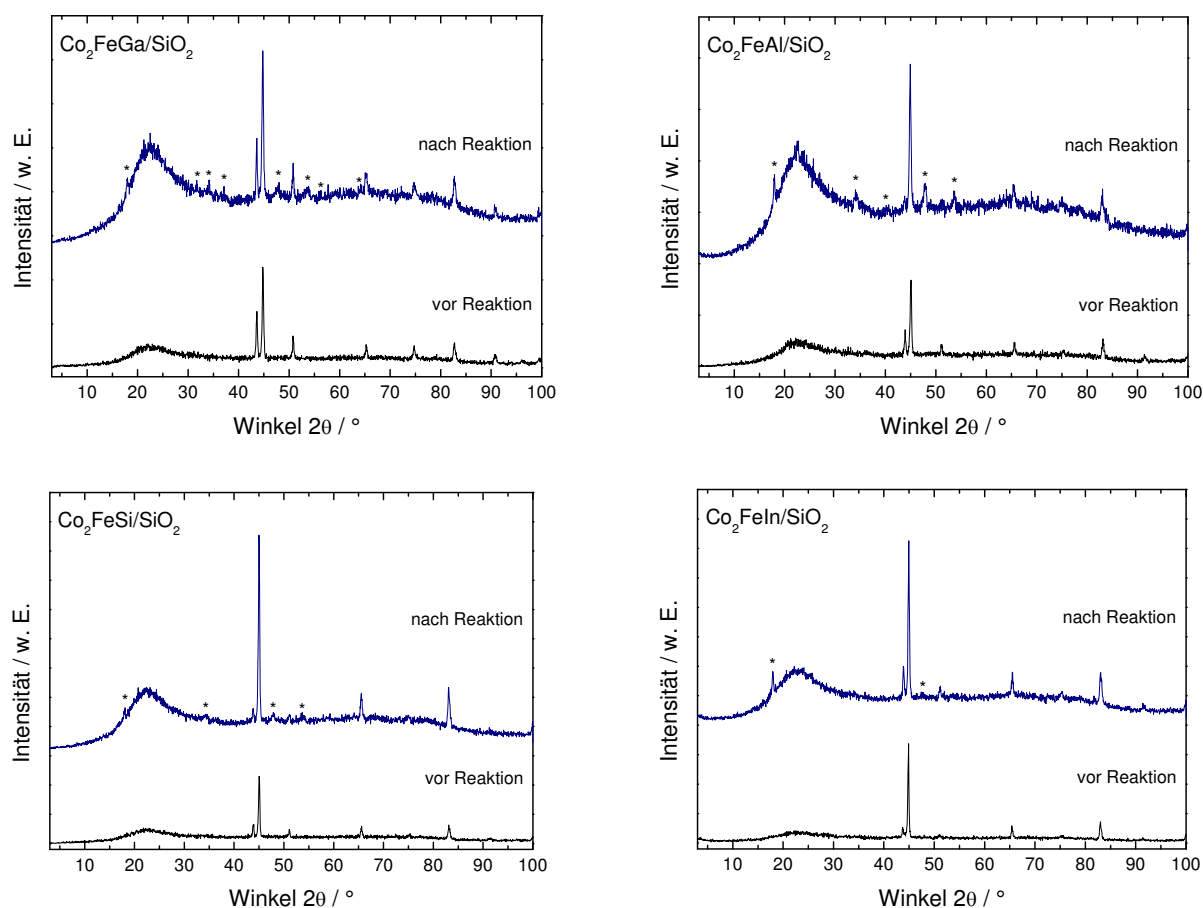


Abbildung 4.31: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ ($Z = \text{Ga, Al, Si, In}$; fünffacher Ansatz, MeOH, H₂) vor und nach der Knoevenagel-Kondensation. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42 \text{ g}$, $m_{\text{MSDN}} = 0,26 \text{ g}$, $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$, $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ ml}$, $T = 80 \text{ °C}$.

Die Abbildungen (Abbildung 4.31) zeigen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ ($X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$, $Z = \text{Ga, Al, Si, In}$; fünffacher Ansatz, MeOH, H_2) vor und nach 96 Stunden Reaktionszeit. In den dargestellten Diffraktogrammen sind zusätzliche Reflexe (mit Stern gekennzeichnet) in allen verwendeten Proben zu erkennen. Diese konnten einem Gemisch aus hauptsächlich Eisen- und Cobaltoxiden (z. B. Fe_2O_3 , Co_3O_4) zugeordnet werden.

Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Katalysatoren nach den Experimenten konnten keine zusätzlichen Informationen erhalten werden. Bei den Aufnahmen wurde beobachtet, dass die Metallpartikel komplett vom Träger umhüllt waren. Somit konnten kristalline Partikel und amorphes SiO_2 nicht voneinander unterschieden werden. Aus diesem Grund wurde auf die Abbildungen der benutzten Materialien verzichtet.

$\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Verbindungen ($Z = \text{Ga, Al, Si, In}$; zehnfacher Ansatz, $\text{H}_2\text{O, H}_2$)

Die Ergebnisse der katalytischen Umsetzung von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril an $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ (zehnfacher Ansatz, $\text{H}_2\text{O, H}_2$) sind in den folgenden Diagrammen (Abbildung 4.32) dargestellt.

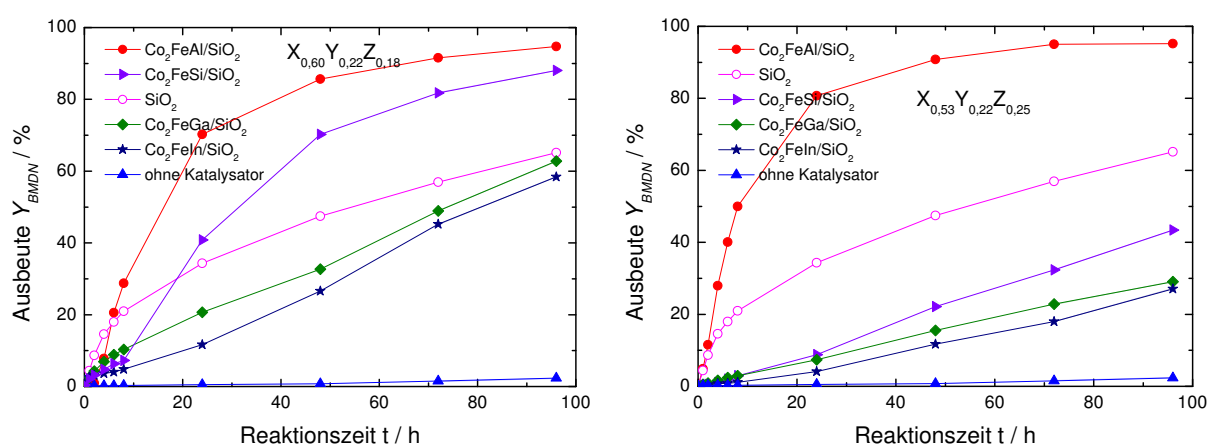


Abbildung 4.32: Koevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril an $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ ($Z = \text{Ga, Al, Si, In}$; zehnfacher Ansatz, $\text{H}_2\text{O, H}_2$). Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42 \text{ g}$, $m_{\text{MSDN}} = 0,26 \text{ g}$, $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$, $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ ml}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wie aus Abbildung 4.32 (links) zu erkennen ist, zeigen sich deutliche Aktivitätsunterschiede der $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Katalysatoren. Während die Verbindungen $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$ und $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$ gute Ausbeuten nach 96 h von 95 % und 88 % erzielen, zeigen die Gallium- (63 %) und Indium-haltigen (58 %) Proben eine geringere Aktivität. Die $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ -Materialien mit einem höheren Z-Anteil ($Z = \text{Si}, \text{Ga}, \text{In}$) bilden bei der Knoevenagel-Kondensation geringere Ausbeuten an Benzylidenmalonsäuredinitril. Der Katalysator $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$ zeigt eine maximale BMDN-Ausbeute von 43 %. Mit $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ (29 %) und $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$ (27 %) sind geringere Produktausbeuten nach 96 h zu beobachten (Abbildung 4.32, rechts).

Die Umsätze bzw. die Selektivitäten bei der Umsetzung von Benzaldehyd zu Benzylidenmalonsäuredinitril an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2) sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Aus dem linken Balkendiagramm geht hervor, dass die maximalen Umsätze von 95 % an $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$ und von 93 % an $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$ nach 96 Stunden Reaktionszeit erreicht werden. $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ weist ein Wert von 69 % auf. Bei der Reaktion an $\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$ werden 73 % des Benzaldehyds umgesetzt. Alle eingesetzten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Katalysatoren zeigen dabei eine hohe Selektivität zum gewünschten Produkt.

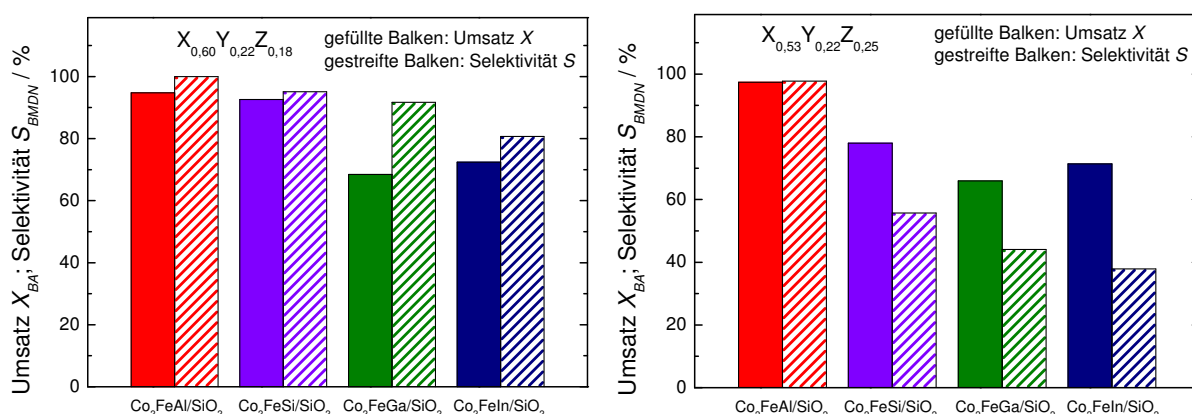


Abbildung 4.33: Umsatz X von Benzaldehyd (gefüllte Balken) und Selektivität S zu Benzylidenmalonsäuredinitril (gestreifte Balken) an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2) nach 96 h. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42$ g, $m_{\text{MSDN}} = 0,26$ g, $m_{\text{Kat}} = 0,2$ g, $V_{\text{Toluol}} = 10$ ml, $T = 80$ °C.

Aus Abbildung 4.33 (rechts) ist zu erkennen, dass ein maximaler Umsatz von etwa 97 % und eine 98 %-ige Selektivität zu BMDN an $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ erzielt werden. Demgegenüber sind geringere Selektivitäten mit Gallium- (44 %) und Indium-haltigen (38 %) Materialien zu verzeichnen. Dabei zeigen diese Proben mit 66 % (Ga) und 71 % (In) fast gleiche Umsätze von Benzaldehyd wie $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ -Verbindungen. In den Reaktionen an $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ werden 78 % des Benzaldehyds umgesetzt.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Knoevenagel-Kondensation an unterschiedlich zusammengesetzten intermetallischen Verbindungen ($\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ und $\text{X}_{0,53}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,25}$) konnte die gleiche Reihenfolge $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2 > \text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2 > \text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2 > \text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ für die katalytische Aktivität festgestellt werden. Allerdings wurden an $\text{X}_{0,53}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,25}$ ($\text{Z} = \text{Si}, \text{Ga}, \text{In}$) geringere Ausbeuten von BMDN, geringere Umsätze von Benzaldehyd und niedrigere Selektivität zum gewünschten Produkt beobachtet. Wie bei den in Methanol als Lösungsmittel hergestellten Katalysatoren können die unterschiedlichen Aktivitäten und Selektivitäten in der Knoevenagel-Kondensation auf Unterschiede in der Anordnung der Metalle in der Kristallstruktur sowie auf verschiedene Partikelformen und Partikelgrößen zurückgeführt werden.

$\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ -Verbindungen ($\text{Z} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$; zehnfacher Ansatz, $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2/\text{N}_2$)

Die in Wasser synthetisierten und anschließend in einem Wasserstoff- / Stickstoffstrom reduzierten Materialien wurden ebenfalls in der Knoevenagel-Kondensation getestet. Aus Abbildung 4.34 (links oben) kann entnommen werden, dass die Aluminium-haltige $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ -Verbindung die höchste Aktivität aufweist. Im Falle von $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ wird eine Ausbeute von 88 % erreicht. Bei den Reaktionen an $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ - und $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ -Katalysatoren werden nach 96 h 38 % und 32 % von BMDN gebildet.

Der Einsatz von $\text{X}_{0,56}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,22}$ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Si}$) bewirkt nur eine geringe Abnahme der Produktausbeute von 99 % auf 94 % an $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ und von etwa 38 % auf 33 % an der Si-haltigen Verbindung. $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ bildet 22 % Benzylidenmalonsäuredinitril. $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ zeigt eine 5 %-ige Erhöhung der Ausbeute auf 92 %.

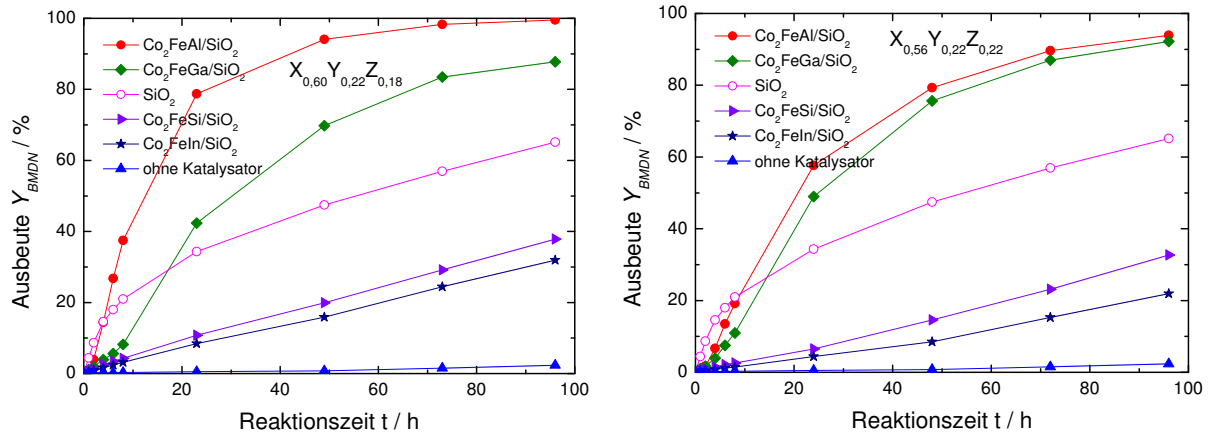


Abbildung 4.34: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2). Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42 \text{ g}$, $m_{\text{MSDN}} = 0,26 \text{ g}$, $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$, $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ ml}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Umsätze und Selektivitäten der getesteten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Katalysatoren sind in Abbildung 4.35 links dargestellt.

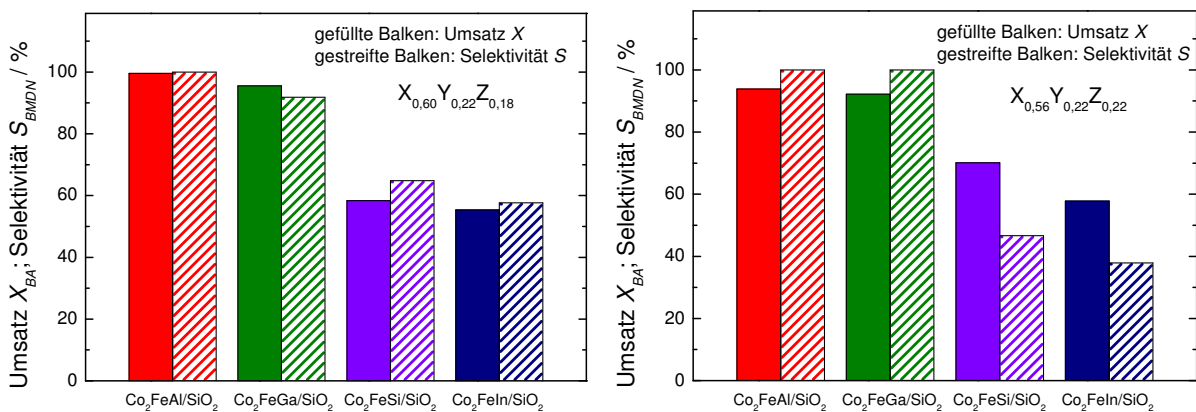


Abbildung 4.35: Umsatz X von Benzaldehyd (gefüllte Balken) und Selektivität S zu Benzylidenmalonsäuredinitril (gestreifte Balken) an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2) nach 96 h. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42 \text{ g}$, $m_{\text{MSDN}} = 0,26 \text{ g}$, $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$, $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ ml}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der Umsatz von Benzaldehyd an $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$ beträgt 100 % und an $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ ca. 96 %. Im Gegensatz dazu werden mit $\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$ als Katalysator 58 % und an

$\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ 55 % des Benzaldehyds umgesetzt. Die Selektivitäten weisen die gleichen Tendenzen wie die Umsätze auf. Bei den Reaktionen an den $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ -Materialien (Abbildung 4.35, rechts) ist eine geringe Abnahme des Umsatzes von Benzaldehyd zu erkennen. An $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ wird ein Umsatz von 94 % erreicht. An $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ werden 92 % des Benzaldehyds umgesetzt. Die Si- und In-haltigen Verbindungen zeigen mit etwa 70 % und 58 % die höheren Umsatzwerte im Vergleich zu den Proben mit der Zusammensetzung $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$. Der Abbildung 4.35 (rechts) kann entnommen werden, dass die Aluminium- und Gallium-reicheren Zusammensetzungen der Katalysatoren ausschließlich das Hauptprodukt bilden. Geringere Selektivitäten sind für $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ (47 %) und für $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ (38 %) zu verzeichnen.

Für die Materialien mit der Zusammensetzung $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ und $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ wird die gleiche Reihenfolge des Ausbeuteverlaufes beobachtet (Abbildung 4.34). Die größeren Partikel der $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ -Verbindungen (1,5 – 4 μm) zeigen ebenfalls keine großen Unterschiede bezüglich des Umsatzes und der Selektivität.

Variation der Katalysatormasse

Des Weiteren wurden Umsetzungen von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril mit 0,1 g statt 0,2 g der hergestellten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien durchgeführt. In Abbildung 4.36 sind die Ausbeuten von Benzylidenmalonsäuredinitril gegen die Zeit aufgetragen sowie die Umsätze und Selektivitäten nach 96 h wiedergegeben.

Bei den Reaktionen mit 0,1 g Katalysator werden für alle Proben geringere BMDN-Ausbeuten beobachtet. An $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ wird eine Ausbeute von 41 % erhalten. Für $\text{Co}_2\text{FeZ/SiO}_2$ (Z = Ga, Si, In) ist ein ähnlicher Kurvenverlauf mit Ausbeuten zwischen 21 % - 25 % zu erkennen. Eine Abnahme des Umsatzes ist ebenfalls bei allen untersuchten Materialien zu verzeichnen. Der Umsatz von Benzaldehyd an $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ beträgt 41 %, an $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ etwa 39 %. Bei den Reaktionen an den $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ - und $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ -Katalysatoren werden Umsätze von 34 % erreicht. Demgegenüber können dem Balkendiagramm geringe Unterschiede für Selektivität an Si- (73 %) und In-haltigen (59 %) Proben entnommen werden. Die Selektivität zum Benzylidenmalonsäuredinitril an $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ fällt

mit 63 % (0,1 g) im Vergleich zu 92 % an 0,2 g Katalysators wesentlich geringer aus. Dies kann auf die inhomogene Partikelgrößenverteilung zurückgeführt werden.

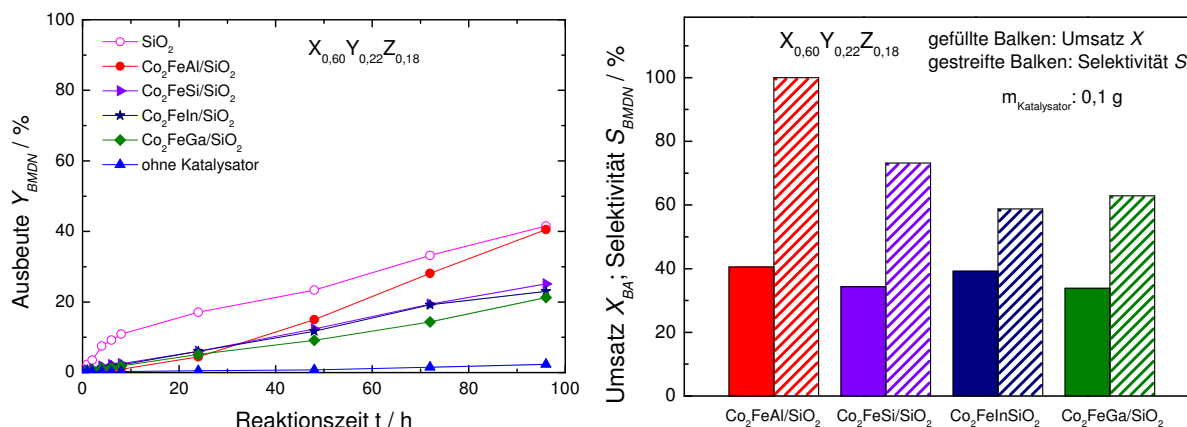


Abbildung 4.36: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ (Z = Ga, Al, Si, In; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2) (links). Umsatz X und Selektivität S nach 96 h (rechts). Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42 \text{ g}$, $m_{\text{MSDN}} = 0,26 \text{ g}$, $m_{\text{Kat}} = 0,1 \text{ g}$, $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ ml}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Cyanessigsäureethylester an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ (Z = Ga, Al, Si, In; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2)

In einer weiteren Reaktion wurden Benzaldehyd und Cyanessigsäureethylester an $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ -Materialien (Z = Ga, Al, Si, In; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2) der Zusammensetzung $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ umgesetzt. Die Versuchsdurchführung entspricht der zuvor beschriebenen Knoevenagel-Kondensation mit Malonsäuredinitril. Dazu wurden 0,2 g des hergestellten Katalysators verwendet und die Reaktionsdauer auf 48 h begrenzt. Bei allen durchgeführten Experimenten mit ausgewählten Materialien wurde keine katalytische Aktivität beobachtet. Als Produkt der Nebenreaktion, bedingt durch Oxidation von Benzaldehyd, wurde bei den durchgeführten Umsetzungen Benzoesäure detektiert. Aufgrund der geringeren Acidität der alpha-ständigen C-H-Bindung von Cyanessigsäureethylester gegenüber Malonsäuredinitril sind Katalysatoren mit stärker basischen Zentren erforderlich. Die Ergebnisse zeigen, dass die in dieser Arbeit synthetisierten intermetallischen Verbindungen für die Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyanessigsäureethylester nicht aktiv sind.

4.3.1.2. $\text{Fe}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ -Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In)

Neben den Co_2FeZ -Materialien wurden auch die $\text{Fe}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ -Verbindungen (Z = Ga, Al, Si, In) mit der Zusammensetzung $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Aus Abbildung 4.37 ist zu erkennen, dass alle Fe_2 -haltigen Proben eine hohe katalytische Aktivität aufweisen. An dem $\text{Fe}_2\text{CoSi}/\text{SiO}_2$ -Katalysator wird nach 96 h eine Ausbeute von etwa 86 % erreicht. Die BMDN-Ausbeuten betragen für $\text{Fe}_2\text{CoGa}/\text{SiO}_2$ 80 % und für $\text{Fe}_2\text{CoAl}/\text{SiO}_2$ ca. 79 %. Mit $\text{Fe}_2\text{CoIn}/\text{SiO}_2$ wurde eine Ausbeute von 71 % erzielt.

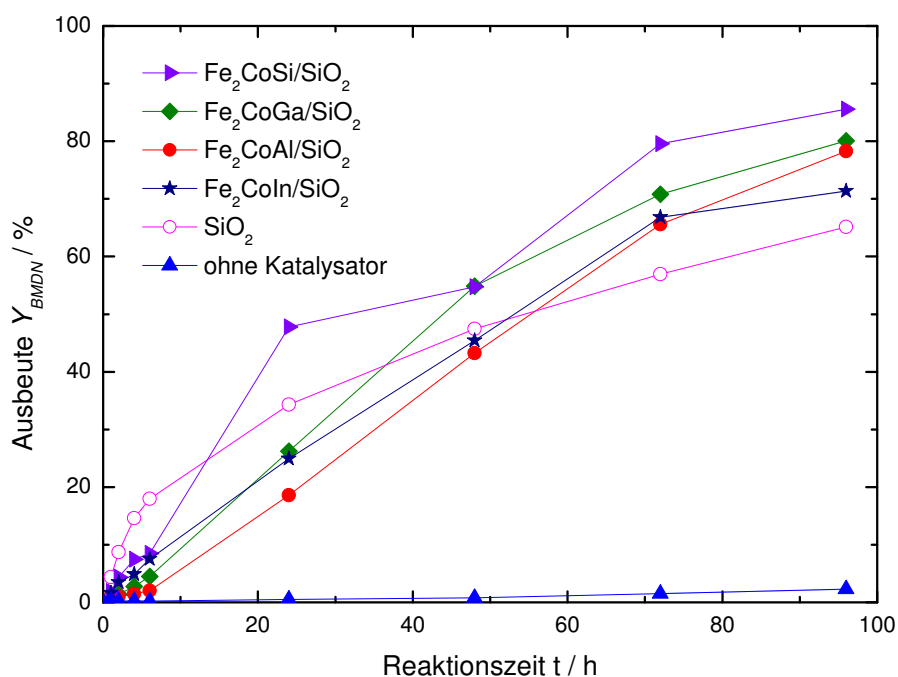


Abbildung 4.37: Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd und Malonsäuredinitril an $\text{Fe}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ (Z = Ga, Al, Si, In; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2). Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42 \text{ g}$, $m_{\text{MSDN}} = 0,26 \text{ g}$, $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$, $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ ml}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Alle getesteten Verbindungen zeigen eine sehr hohe Selektivität von über 95 % zum gewünschten Produkt (Abbildung 4.38). Außerdem weisen die untersuchten

Materialien nach 96 h hohe Umsätze von Benzaldehyd auf. Die Werte liegen zwischen 75 % für $\text{Fe}_2\text{CoIn}/\text{SiO}_2$ und 88 % für $\text{Fe}_2\text{CoSi}/\text{SiO}_2$.

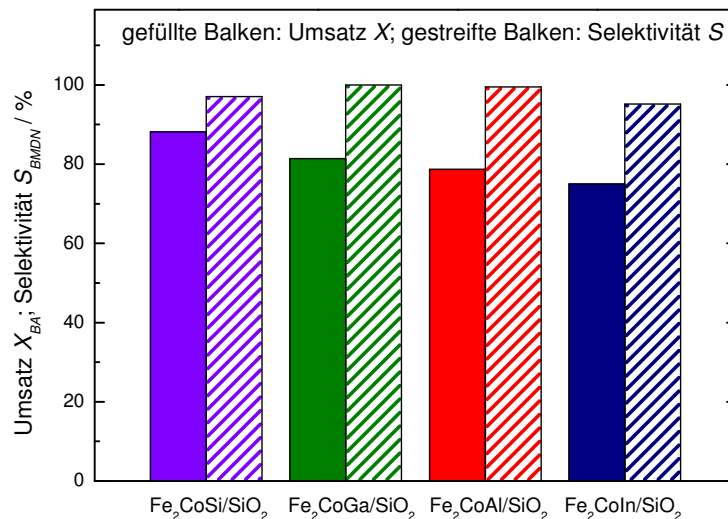


Abbildung 4.38: Umsatz X von Benzaldehyd (gefüllte Balken) und Selektivität S zu Benzylidenmalonsäuredinitril (gestreifte Balken) an $\text{Fe}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2) nach 96 h. Reaktionsbedingungen: $m_{\text{BA}} = 0,42 \text{ g}$, $m_{\text{MSDN}} = 0,26 \text{ g}$, $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$, $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ ml}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl Co_2FeZ -Verbindungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen als auch Fe_2CoZ -Materialien ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$) in den durchgeführten Knoevenagel-Kondensationen katalytische Aktivität aufweisen. Verschiedene Effekte können die Aktivität und die Selektivität beeinflussen. So können Morphologie (Form und Größe) eines Partikels, struktureller Aufbau (geordnet, ungeordnet) und die Zusammensetzung (verschiedene Elemente, Gewichtsanteile) einer Verbindung sowie Wechselwirkungen zwischen den Metallpartikeln und dem Träger einen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften ausüben.

4.3.2. Katalytische Hydrierung

Bei Hydrierreaktionen werden meist teure Pd-, Pt-, Rh- und Ni-haltigen Katalysatoren eingesetzt [152]. Auf der Suche nach neuen wirksamen und kostengünstigen Verbindungen für die hydrierende Umsetzung von ungesättigten Substanzen (z. B. Alkenen, Aromaten) wurden schon viele Studien durchgeführt [153 - 155]. Monometallische Ni-, Co-Katalysatoren und deren Kombinationen mit Eisen (FeNi, FeCo) wiesen katalytische Aktivität bei Hydrierversuchen auf. In Hydrierreaktionen wurden die katalytischen Eigenschaften der hergestellten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien ($X = \text{Co}$; $Y = \text{Fe}$; $Z = \text{Ga, Al, Si, In}$; zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2) untersucht. Als Testreaktion wurde die Umsetzung von Alkenen und Ketonen mit Wasserstoff ausgewählt. Der Einfluss einiger Reaktionsparameter (Temperatur, Druck, Reaktionsdauer) wurden untersucht. In Tabelle 4.6 sind die Reaktionsbedingungen der katalytischen Hydrierung von Alkenen und Ketonen mit den in dieser Arbeit synthetisierten ternären intermetallischen Verbindungen zusammengefasst.

Die katalytische Hydrierung der linearen (1-Hexen, 1-Octen) und cyclischen Alkene (Cyclohexen) sowie der Ketone mit den synthetisierten Katalysatoren zeigten in allen Fällen keine Umsätze. Im Vergleich dazu wurden Reaktionen von 1-Hexen, Cyclohexen und 2-Cyclohexen-1-on mit Pd/ γ - Al_2O_3 (5 Gew.-% Pd, Merck) bei 70 °C und 20 bar H_2 durchgeführt. Nach 4 h wurden alle untersuchten Substanzen vollständig hydriert.

Die Wahl des Lösungsmittels kann das katalytische Verhalten der Katalysatoren ebenfalls beeinflussen [176]. Anhand einer Modellreaktion (Cyclohexen zu Cyclohexan) wurde der Einfluss des Lösungsmittels untersucht. Hierfür wurden verschiedene Lösungsmittel (Acetonitril, Isopropanol, Tetrahydrofuran) zuerst in Reaktionen ohne Katalysator getestet, wobei keine Umsetzung festgestellt wurde. Für die anschließenden katalytischen Experimente wurden jeweils 6 ml Edukt in 10 ml Lösungsmittel gelöst und mit 0,2 g Katalysator versetzt. Die Versuche wurden bei 60 °C für 6 h und einem Wasserstoffdruck von 10 bar durchgeführt. Eine Hydrierung der Doppelbindung wurde in keinem Fall beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass bei den ausgewählten Reaktionsbedingungen die eingesetzten intermetallischen Verbindungen keine Aktivität aufweisen.

Tabelle 4.6: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Hydrierversuche, $V_{\text{Edukt}} = 6 \text{ ml}$, $V_{\text{Toluol}} = 10 \text{ ml}$, $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$.

Reaktion	Katalysator	$T / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2} / \text{bar}$	t / h
1-Hexen \rightarrow Hexan	$\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$	40, 60	5, 10	4, 6
	$\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$			
Cyclohexen \rightarrow Cyclohexan	$\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$	40, 60	5, 10	4, 6
	$\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$			
1-Octen \rightarrow <i>n</i> -Octan	$\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$	70	20	16
	$\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$			
Cyclohexanon \rightarrow Cyclohexanol	$\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$	100	30	16
	$\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$			
2-Cyclohexen-1-on \rightarrow Cyclohexanon	$\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$	70	20	4, 16
	$\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$			
	$\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$			

Des Weiteren könnte die Aktivität des ursprünglichen Katalysators durch den Einsatz bzw. die Kombinationen weiterer Metalle beeinflusst werden. *Rangheard et al.* [155] untersuchten mono- und bimetallische Nanopartikel aus Cobalt, Nickel, Eisen und Kupfer in der Hydrierung von 1-Octin bei 5 bar Wasserstoffdruck und Raumtemperatur. Die monometallischen Nanopartikel aus Cobalt und Nickel wiesen in den durchgeführten Experimenten eine vergleichbare Aktivität auf. Der monometallische Eisen-Katalysator war im Vergleich dazu weniger aktiv. Demgegenüber zeigten bimetallische FeNi-Materialien eine Aktivität, die zwischen dem Verhalten der beiden monometallischen Nanopartikel (Fe und Ni) lag. Die

synthetisierten Cu- und FeCu-Katalysatoren wiesen in den untersuchten Reaktionen keine Aktivität auf. Die Selektivität (Verhältnis von 1-Octen/*n*-Octan) wurde durch die Zugabe des zweiten Metalls ebenfalls geändert. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass in den für diese Arbeit synthetisierten X_2YZ -Materialien die Hydriereigenschaften der einzelnen Metalle durch ihre Kombination zum Mehrkomponentenkatalysator möglicherweise unterdrückt werden. Aus diesem Grund sollte dieser Effekt an weiteren ternären intermetallischen Verbindungen in weiterführenden Arbeiten untersucht werden. Der Einfluss der verschiedenen Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck und Polarität des Lösungsmittels sollte ebenfalls untersucht werden.

4.3.3. Phenoloxidation

Die katalytischen Eigenschaften der hergestellten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Verbindungen wurden auch in der Oxidation von Phenol untersucht. Die Bildung der gewünschten Produkte und Zwischenprodukte kann durch die Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionsdauer) gelenkt werden. Ein vereinfachtes Reaktionsschema mit möglichen Produkten wurde von *Fortuny et al.* [150] vorgeschlagen und ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Nach diesem Modell entstehen im ersten Schritt Phenolderivate, die dann zu organischen Carbonsäuren weiter reagieren. Die zweite Route führt direkt zur Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser.

Bei den durchgeführten Versuchen wurden nur die flüssigen Produktgemische mittels Gaschromatographie untersucht. Anhand der Analyse von Kalibrierungslösungen erfolgte die Zuordnung der Signale von 1,2-, 1,4-Dihydroxybenzol und den verschiedenen Carbonsäuren. Die gebildeten organischen Säuren konnten in der Reaktionslösung einzeln nicht identifiziert werden, weil einige von ihnen die gleichen Retentionszeiten aufwiesen. Die Entstehung von *o*- und *p*-Benzochinonen wurde nicht beobachtet. Die Ketoform ist bei Phenol aufgrund der Aufhebung des aromatischen Charakters instabiler als die Enolform [177]. Deswegen ist zu vermuten, dass die beiden Benzochinone nur eine geringe Lebensdauer besitzen und sich schnell zersetzen. Das gebildete Kohlenstoffdioxid wurde nicht aufgefangen und analysiert. Im Folgenden wird deshalb hauptsächlich auf den Umsatz von Phenol (X_{Phenol}) Bezug genommen. Die Ausbeuten von 1,2-Dihydroxybenzol (Y_{ortho}) und

1,4-Dihydroxybenzol (Y_{para}) werden für die entsprechenden Reaktionszeiten berechnet. Die organischen Carbonsäuren und Kohlenstoffdioxid werden bei den Berechnungen als sonstige Produkte ($Y_{sonstige}$) bezeichnet.

Die Reaktionen am reinen Träger (Siliziumdioxid) bzw. ohne Katalysator zeigten bei allen ausgewählten Reaktionsbedingungen keinen Umsatz. Die ersten Experimente erfolgten mit einer wässrigen Phenollösung und einer ein- oder zehnmolaren Wasserstoffperoxidlösung. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Bei der Analyse der Proben aus den Reaktionsgemischen nach 1 h, 2 h, 4 h und 5 h wurden keine Hydroxybenzole, Benzochinone oder Carbonsäuren detektiert. Der Umsatz an Phenol nahm jedoch im Verlaufe der Reaktion zu. Aus diesem Grund sind zwei mögliche Reaktionswege denkbar: Eine direkte Ringöffnung oder eine schnelle Umsetzung der Edukte über die Phenolderivate bis zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Eine eindeutige Aussage konnte an dieser Stelle nicht getroffen werden.

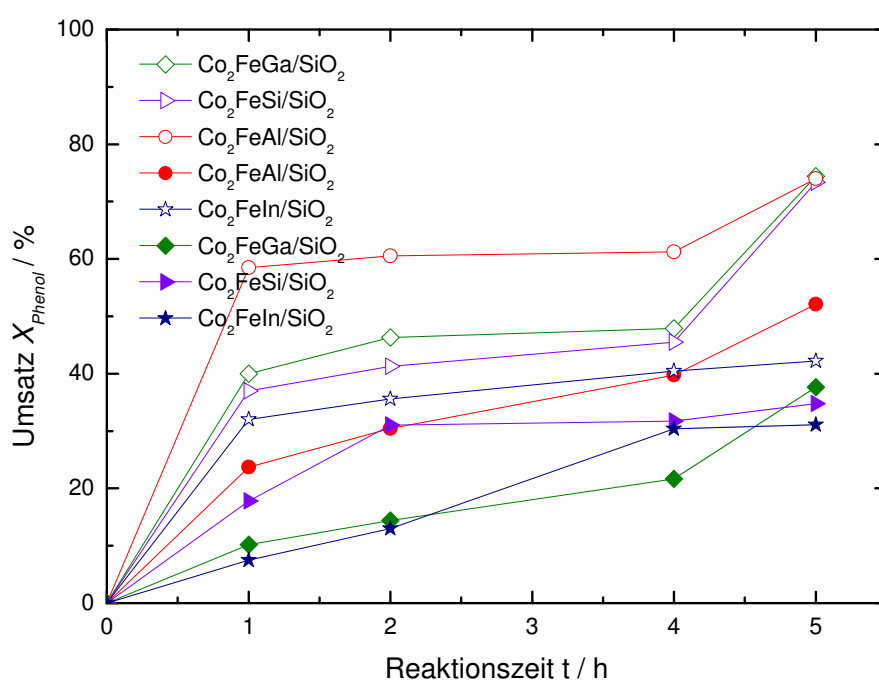


Abbildung 4.39: Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionszeit in einer wässrigen Phenollösung an den hergestellten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Verbindungen bei RT. Reaktionen mit 1 M H_2O_2 (gefüllte Zeichen) und 10 M H_2O_2 (leere Zeichen). Reaktionsbedingungen: $V_{Phenollösung} = 20$ ml (1,25 M), $m_{Kat} = 0,2$ g, $V_{H_2O_2}$: jeweils 11 ml (1M) bzw. 11 ml (10 M).

Bei den Reaktionen mit 10 M H_2O_2 und an $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ -, $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ - oder $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ -Katalysatoren sind Umsätze von etwa 75 % zu verzeichnen. Am Indium-haltigen Katalysator sinkt der Phenolumsatz auf 42 %. Für $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ (38 %), $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ (35 %) und $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ (31 %) mit 1 M H_2O_2 liegt der Umsatz etwas darunter. An $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ werden 52 % des Eduktes umgesetzt. Daraus folgt, dass bei den Versuchen mit einer 10 M Wasserstoffperoxidlösung höhere Umsätze von Phenol erzielt werden können.

Eine direkte Zersetzung der eingesetzten Substanzen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser ist in der Abwasserreinigung von großer Bedeutung [135]. Eine Anwendung der hergestellten intermetallischen Verbindungen bei der Entfernung von Phenolverunreinigungen aus Wasser ist somit denkbar. Allerdings sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden mit dem Ziel, eine schnellere Umwandlung des Phenols zu erreichen. Dies lässt sich durch die Optimierung verschiedener Einflussfaktoren (z. B. pH-Wert, Temperatur) steuern.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels auf das Produktspektrum in der Oxidation von Phenol untersucht. Hierzu wurden je eine Phenollösung in Wasser und eine in Acetonitril hergestellt. Die Umsetzung des Eduktes an den synthetisierten $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ -Materialien erfolgte mit 10 M H_2O_2 bei 40 °C für 5 h.

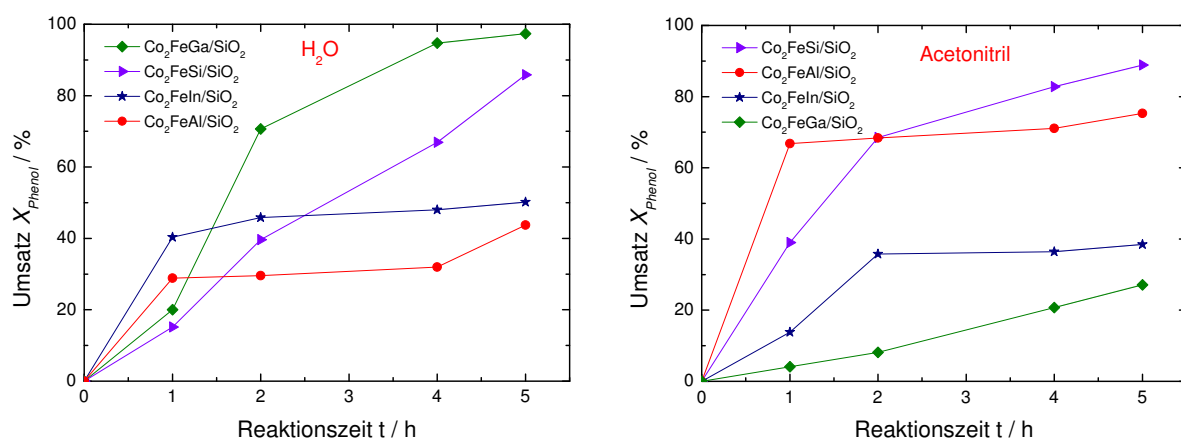


Abbildung 4.40: Umsatz von Phenol an $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ mit 10 M H_2O_2 in Wasser (links) oder Acetonitril (rechts). Reaktionsbedingungen: $V_{\text{Phénollösung}} = 20 \text{ ml}$ (1,25 M), $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 11 \text{ ml}$ (10 M), $T = 40 \text{ °C}$.

Aus Abbildung 4.40 ist ersichtlich, dass die Umsätze an Phenol beim Einsatz beider Lösungsmittel mit zunehmender Reaktionszeit ansteigen. Der Phenol-Umsatz in wässriger Lösung fällt in der Reihenfolge Co_2FeGa (97 %) > Co_2FeSi (86 %) > Co_2FeIn (50 %) > Co_2FeAl (44 %) ab. Im Vergleich dazu besitzt $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ (89 %) die höchste und $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ (27 %) die niedrigste Aktivität bei den Reaktionen in Acetonitril. Der Umsatz von Phenol an Aluminium- und Indium-haltigen Verbindungen steigt innerhalb der ersten Stunden an und nimmt dann nur sehr langsam zu. Die Werte liegen entsprechend bei etwa 75 % und 39 % nach 5 h.

In den Produktgemischen wurden 1,2- und 1,4-Dihydroxybenzol sowie unterschiedliche Carbonsäuren detektiert. Die Ausbeuten wurden wie oben beschrieben ermittelt und in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Bei der Umsetzung der wässrigen Phenollösung an $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ konnte die höchste katalytische Aktivität beobachtet werden. Die beiden Hauptprodukte wurden schon nach einer Stunde Reaktionszeit gebildet. Die Ausbeuten liegen bei 50,2 % für 1,2-Dihydroxybenzol und bei 11 % für 1,4-Dihydroxybenzol nach 5 h. An Aluminium- und Indium-haltigen Katalysatoren entstehen bevorzugt Carbonsäuren und Kohlenstoffdioxid. Mit $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ als Katalysator werden Ausbeuten von 48,9 % an 1,2-Dihydroxybenzol und von 7,9 % an 1,4-Dihydroxybenzol erzielt.

Mit Acetonitril als Lösungsmittel werden an den untersuchten $\text{X}_{0,60}\text{Y}_{0,22}\text{Z}_{0,18}$ -basierten Katalysatoren hauptsächlich Folgeprodukte gebildet. Im Verlauf der Reaktionen an $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ und $\text{Co}_2\text{FeIn/SiO}_2$ ist eine Zunahme der Ausbeuten an Folgeprodukten zu beobachten, während diese an $\text{Co}_2\text{FeAl/SiO}_2$ fast unverändert bleiben (Tabelle 4.7). Gleichzeitig wird die Bildung von 1,4-Dihydroxybenzol ganz unterdrückt und 1,2-Dihydroxybenzol entsteht nur in geringen Mengen. Nach 5 h liegen die Ausbeuten bei 8% (Ga), 8,6 % (Al) und 1,3 % (In). Eine Ausnahme stellt der $\text{Co}_2\text{FeSi/SiO}_2$ -Katalysator dar. Zu Beginn der Umsetzungen werden die beiden Hauptprodukte nicht detektiert. Im Gegensatz dazu wird mehr an sonstigen Produkten produziert. Nach vier Stunden Reaktionszeit werden hauptsächlich die Dihydroxybenzole gebildet. Dies ist aus zunehmenden Ausbeuten von 1,2- und 1,4-Dihydroxybenzol und abnehmenden Werten an sonstigen Produkten ersichtlich (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Produktausbeuten bei der Oxidation von Phenol an $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -basierten Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: $V_{\text{Phenollösung}} = 20 \text{ ml (1,25 M)}$, $m_{\text{Kat}} = 0,2 \text{ g}$, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 11 \text{ ml (10 M)}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Katalysator	t / h	H_2O			MeCN		
		$Y_{ortho} / \%$	$Y_{para} / \%$	$Y_{sonstige} / \%$	$Y_{ortho} / \%$	$Y_{para} / \%$	$Y_{sonstige} / \%$
$\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$	1	13,7	3,7	2,6	0	0	4,1
	2	30,3	5,6	34,8	0	0	8,1
	4	34,3	6,5	53,9	3,0	0	17,7
	5	50,2	11,0	36,2	8,0	0	19,1
$\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$	1	0	0	28,8	0	0	66,8
	2	0	0	29,5	0	0	68,4
	4	3,6	0	28,4	3,7	0	67,4
	5	18,2	3,2	22,3	8,6	0	66,7
$\text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2$	1	0	0	15,2	0	0	39,0
	2	0	0	39,7	0	0	68,5
	4	14,5	1,8	50,6	45,5	33,0	4,3
	5	48,9	7,9	29,0	49,1	36,9	2,8
$\text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$	1	0	0	40,3	0	0	13,8
	2	0	0	45,8	0	0	35,8
	4	0	0	48,0	0	0	36,4
	5	3,3	0	46,9	1,3	0	37,2

Die Oxidation von Phenol an ternären intermetallischen Verbindungen stellt somit eine alternative Synthese der *ortho*- und *para*-substituierten Phenole dar. 1,4-Dihydroxybenzol wirkt als Reduktionsmittel und findet eine Anwendung als fotografischer Entwickler, als Polymerisationsinhibitor und als Antioxidans [178]. 1,2-Dihydroxybenzol wird bei der Herstellung von Arzneimitteln, wie z. B. L-DOPA für die Behandlung der Hypertonie, eingesetzt [145].

Die Ergebnisse bestätigen, dass das Produktspektrum (Abbildung 2.11) durch die Auswahl der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden kann. Die Umsetzungen in wässriger Phenollösung bei Raumtemperatur führen zur Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser. Mit höherer Temperatur beginnt die Konkurrenzreaktion, bei der die Dihydroxybenzole entstehen, zu dominieren. Beim Einsatz von Acetonitril als Lösungsmittel in der Oxidation von Phenol werden bevorzugt organische Carbonsäuren und Kohlenstoffdioxid erhalten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Seit der Entdeckung von ternären intermetallischen Verbindungen im Jahr 1903 weckt diese Materialklasse ein stetiges wachsendes wissenschaftliches Interesse. In den vergangenen Jahren wurden die Strukturordnung sowie die magnetischen und die elektronischen Eigenschaften solcher Heusler-Verbindungen intensiv erforscht und beschrieben [21]. Halbleiter [11], Supraleiter [12], topologische Isolatoren [13] oder Formgedächtnislegierungen [14] sind in dieser Materialklasse vertreten. Das Besondere an diesen Verbindungen sind die Eigenschaften der Materialien, die durch Kombinationen verschiedenen Elemente beeinflusst werden können [21]. In der Literatur sind nahezu keine Veröffentlichungen über die katalytischen Untersuchungen von Heusler-Verbindungen bekannt. Lediglich eine Studie von *Hedvall und Hedin* [34], die im Jahr 1935 publiziert wurde, beschäftigte sich mit der Oxidation von CO an Cu_2MgAl . Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine neue, wichtige Entwicklung und Anwendung der ternären intermetallischen Verbindungen in der heterogenen Katalyse vorgestellt werden.

Zunächst wurden verschiedene ternäre intermetallische Verbindungen nass-chemisch hergestellt. Neben Co_2FeZ -Materialien ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$) mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen wurden auch $\text{Fe}_2\text{CoZ/SiO}_2$ -Verbindungen synthetisiert. Bei den Präparationen wurden sowohl anorganische (Chloride, Nitrate) als auch organische (Acetate, Acetylacetonate) Salze verwendet. Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Stickstoffadsorption, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie. Die katalytischen Eigenschaften der hergestellten Materialien wurden in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril bzw. Cyanessigsäureethylester, in Hydrierversuchen sowie in der Oxidation von Phenol untersucht.

Eine 10-fache Vergrößerung des in der Literatur beschriebenen Syntheseansatzes [124] konnte am Beispiel der $\text{Co}_2\text{FeGa/SiO}_2$ -Verbindung erfolgreich durchgeführt werden. Als Ausgangsverbindungen wurden zunächst anorganische Substanzen (Chloride, Nitrate) eingesetzt. Die in Methanol bzw. in Wasser hergestellten und anschließend in einem Wasserstoff- oder einem Wasserstoff- / Stickstoffstrom reduzierten Materialien wiesen eine ungeordnete A2-Kristallstruktur auf. Die Herstellung der $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien mit Aluminium, Silizium und Indium als

Z-Komponente wurde in Anlehnung an die erarbeitete Synthesevorschrift von Co_2FeGa durchgeführt. Der Vergleich zwischen den experimentell detektierten und den theoretisch berechneten Reflexen in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Co_2FeAl -, Co_2FeSi - und Co_2FeIn -Verbindungen belegte die Bildung einer kristallinen A2-Struktur. Des Weiteren wurden die Proben auch mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen ($X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$; $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$; $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$; $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$) hergestellt. Die synthetisierten Verbindungen wiesen für die A2-Struktur charakteristische Signale auf. Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie konnten keine detektierbaren Unterschiede zwischen den verschiedenen möglichen Ordnungstypen wie z. B. $L2_1$, B2 oder A2 festgestellt werden. Der Einsatz von organischen Salzen (Acetate, Acetylacetonate) bei der Synthese von Co_2FeGa -Materialien mit der Zusammensetzung $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ führte ebenfalls zur Bildung von kristallinen Partikeln mit der A2-Struktur. Neben Co_2Fe -haltigen Verbindungen wurden auch Fe_2CoZ -Materialien ($Z = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Si}, \text{In}$) hergestellt und charakterisiert. Die XRD-Aufnahmen der $\text{Fe}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ -Verbindungen zeigten ebenfalls wie bei den $\text{Co}_2\text{FeZ}/\text{SiO}_2$ -Verbindungen eine ungeordnete A2-Kristallstruktur. Die gebildeten Kristallstrukturen konnten anhand der vorhandenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme nicht eindeutig zugeordnet werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden durch die Variation der Elemente und der stöchiometrischen Zusammensetzungen nicht nur unterschiedliche Partikelgrößen sondern auch unterschiedliche Partikelformen erhalten. So wurden beispielsweise bei den $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien überwiegend rundliche, regelmäßig geformte Partikel mit einer Größe von 0,5 - 4 μm beobachtet. Zum Vergleich wiesen die $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ -Verbindungen größere Kristallite (2 - 5 μm) auf. Bei den Synthesen der $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ -Materialien wurden unregelmäßig geformte Partikel mit einer Größe von 1,2 – 7 μm erzeugt. In den $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ -Proben ließen sich regelmäßig geformte Partikel, längliche Kristallite sowie geringe Mengen an Partikel mit abgestuften Kanten erkennen. Die Größe der Partikel betrug etwa 1 - 4 μm . Eine inhomogene Partikelgrößenverteilung wurde für alle Proben festgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von organischen Salzen in den Synthesen der Co_2FeZ -Verbindungen die Bildung von nanoskaligen (< 500 nm) Partikel begünstigt wird. Die Fe_2CoZ -Materialien wiesen ebenfalls kleine Kristallite in einem Größenbereich von 200 – 400 nm auf. Außerdem wurde eine einheitliche Partikelgrößenverteilung beobachtet.

Die katalytische Aktivität der hergestellten Verbindungen wurde zunächst in der Knoevenagel-Reaktion von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril untersucht. Aus den durchgeführten Experimenten ging hervor, dass alle Materialien in dieser Reaktion katalytisch aktiv sind. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen beeinflussten den Umsatz und die Selektivität zum Hauptprodukt. $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2$ wies mit einer Benzylidenmalonsäuredinitril-Ausbeute (BMDN) von über 90 % die höchste katalytische Aktivität auf. Bei den Reaktionen an den $X_{0,48}Y_{0,27}Z_{0,25}$ -Verbindungen wurden die höheren Selektivitäten zum Benzylidenmalonsäuredinitril im Vergleich zu den $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien erreicht. Dies konnte auf einen geringeren Massenanteil der X-Komponente sowie die höheren Anteile an Y- und Z-Komponenten zurückgeführt werden. Bei den Versuchen an den $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ - und $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ -Verbindungen konnte die Reihenfolge $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{SiO}_2 > \text{Co}_2\text{FeSi}/\text{SiO}_2 > \text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2 > \text{Co}_2\text{FeIn}/\text{SiO}_2$ für die katalytische Aktivität festgestellt werden. Allerdings wurden an den $X_{0,53}Y_{0,22}Z_{0,25}$ -Verbindungen ($Z = \text{Si}, \text{Ga}, \text{In}$) geringere Ausbeuten von BMDN, kleinere Umsätze von Benzaldehyd und eine niedrigere Selektivität zum gewünschten Produkt im Vergleich zu den $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Verbindungen erzielt. Bei den Reaktionen an $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ und an $X_{0,56}Y_{0,22}Z_{0,22}$ wurden nur geringe Unterschiede bezüglich des Umsatzes und der Selektivität beobachtet. Somit lässt sich vermuten, dass der strukturelle Aufbau der Verbindungen eine ungleichmäßige Verteilung der aktiven Komponenten verursacht und die katalytische Aktivität beeinflusst. Mit Fe_2CoZ als Katalysator konnten hohe Produktausbeuten (71 % - 86 %) und sehr hohen Selektivitäten von über 95 % zum Benzylidenmalonsäuredinitril erreicht werden.

Weiterhin wurden Reaktionen von Benzaldehyd und Cyanessigsäureethylester an $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien (zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit synthetisierten intermetallischen Verbindungen bei den Umsetzungen nicht aktiv waren. Dies konnte auf die geringere Acidität der alpha-ständigen C-H-Bindung von Cyanessigsäureethylester gegenüber Malonsäuredinitril zurückgeführt werden.

Die Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften der $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Materialien (zehnfacher Ansatz, H_2O , H_2/N_2) erfolgten ebenfalls in typischen Hydrierreaktionen (Hydrierung von linearen (1-Hexen, 1-Octen) und cyclischen Alkene (Cyclohexen)). Es zeigte sich jedoch, dass die hergestellten Verbindungen bei den ausgewählten Reaktionsbedingungen keine Aktivität aufwiesen. Die Unterdrückung der

katalytischen Aktivität der einzelnen Metalle in einem Mehrkomponentenmaterial wird hier als Ursache vermutet.

Des Weiteren wurde die katalytischen Eigenschaften der hergestellten $X_{0,60}Y_{0,22}Z_{0,18}$ -Verbindungen in der Oxidation von Phenol untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das Produktspektrum durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst wird. Einerseits bewirkten die Reaktionen an Gallium-, Aluminium- und Silizium-haltigen Materialien in wässriger Phenollösung bei Raumtemperatur bevorzugt eine direkte Zersetzung zum Kohlenstoffdioxid. Andererseits nahm bei höheren Temperaturen die Ausbeute an 1,2- und 1,4-Dihydroxybenzol zu. Mit $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ als Katalysator konnte die höchste katalytische Aktivität zu den Dihydroxybenzolen beobachtet werden. Die Reaktionen an Gallium-, Aluminium- und Indium-haltigen Verbindungen in Acetonitril als Lösungsmittel führten zur Bildung von organischen Carbonsäuren und Kohlenstoffdioxid.

Die resultierenden Ergebnisse verdeutlichen einen weiteren möglichen Anwendungsbereich von Heusler-Verbindungen. Ein Vergleich der katalytischen Experimente deutet darauf hin, dass die Morphologie der Partikel und der strukturelle Aufbau der Metalle die katalytischen Eigenschaften eines Materials beeinflussen. In zukünftigen Arbeiten sollte die Auswirkung dieser Effekte gezielt untersucht werden. Dafür sollten zunächst Verbindungen mit geordneter Kristallstruktur und einer einheitlichen Partikelgrößenverteilung hergestellt werden. *Wang et al.* [123] beschreiben einen Mechanismus, bei dem sich $\text{Co}_2\text{FeGa}/\text{SiO}_2$ -Nanoteilchen während der nass-chemischen Synthese formieren. Nach diesem Verfahren könnten die Größe und die Form der synthetisierten Materialien über die Größe des verwendeten Trägers bestimmt werden. Eine genau einstellbare Reduktionsgaszusammensetzung sowie eine homogene Temperaturverteilung während des Herstellungsprozesses sollten ebenfalls berücksichtigt werden. Zusätzliche Charakterisierungsmethoden, wie z. B. Mössbauer-Spektroskopie, EXAFS oder Neutronendiffraktometrie, müssten zur detaillierten Strukturaufklärung herangezogen werden. Die weiteren Untersuchungen der katalytischen Aktivität der Cobalt- und Eisen-haltigen ternären intermetallischen Verbindungen sollten in Gasphasenreaktionen, wie z. B. der Fischer-Tropsch-Umsetzung oder der

Olefinmetathese, erfolgen. Die Untersuchung von Hydrierreaktionen an Edelmetallhaltigen Heusler-Verbindungen wäre ebenfalls von Interesse.

6. Anhang

6.1. Abkürzungsverzeichnis

BA	Benzaldehyd
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BMDN	Benzylidenmalonsäuredinitril
BS	Benzoessäure
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition)
CZSE	trans- α -Cyanzimtsäureethylester
E_F	Fermikante
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (Extended X-ray Absorption Fine Structure)
FID	Flammenionisationsdetektor
FGL	Formgedächtnislegierung
GC	Gaschromatograph
GMR	Riesenmagnetwiderstand (giant magnetoresistance)
H ₂	Wasserstoff
HAADF-STEM	High Angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy
Ln	Lanthanoide
MS	Massenspektroskopie
MSDN	Malonsäuredinitril
NSC	Nano Structuring Center
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning Electron Microscopy

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TMR	Tunnelmagnetwiderstand (tunnel magnetoresistance)
V	Vanadium
w. E.	willkürliche Einheiten
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (X-ray diffraction)

6.2. Formelverzeichnis

$A_{spez., BET}$	$m^2 \cdot g^{-1}$	Spezifische Oberfläche nach der BET-Methode
$A_{spez., LM}$	$m^2 \cdot g^{-1}$	Spezifische Oberfläche nach der Langmuir-Methode
m	μ_B	Magnetisches Moment
n	mol	Stoffmenge
N_V	-	Anzahl der Valenzelektronen
P	%	Spinpolarisation
p	bar	Partialdruck
S	%	Selektivität
T	$^{\circ}C$	Temperatur
T_C	K	Curie-Temperatur
t	h	Zeit
V_p	$cm^3 \cdot g^{-1}$	Spezifisches Porenvolumen
X	%	Umsatz
Y	%	Ausbeute
θ	$^{\circ}$	Winkel

7. Literaturverzeichnis

- [1] L. Basit, C. Wang, C. A. Jenkins, B. Balke, V. Ksenofontov, G. H. Fecher, C. Felser, E. Mugnaioli, U. Kolb, S. A. Nepijko, G. Schönhense, M. Klimenkov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42 (2009) 084018-084025.
- [2] S. C. Tsang, V. Capsi, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 5645-5649.
- [3] P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonzalez-Carreno, C. J. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36 (2003) R182-R197.
- [4] A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials*, 26 (2005) 3995-4021.
- [5] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angewandte Chemie*, 119 (2007) 1242-1266.
- [6] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Angewandte Chemie*, 122 (2010) 3504-3537.
- [7] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem*, 2 (2009) 18-45.
- [8] S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 5026.
- [9] W.-R. Lee, M. G. Kim, J.-R. Choi, J.-I. Park, S. J. Ko, S. J. Oh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16090-16097.
- [10] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M. E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, M. F. Doerner, *IEEE Transactions on Magnetics*, 36 (2000) 10-15.
- [11] J. Shi, S. Gider, K. Babcock, D. D. Awschalom, *Science*, 27 (1996) 1937-1941.
- [12] B. D. Cullity, C. D. Graham, in: *“Introduction to Magnetic Materials”*, 2. Aufl., Wiley, New Jersey (2009) S. 87-149.
- [13] W. F. Brown, *Physical Review*, 130 (1963) 1677-1686.
- [14] G. Reiss, A. Hütten, *Nature Materials*, 4 (2005) 725-726.
- [15] J. I. Martin, J. Nogues, K. Liu, J. L. Vicent, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.*, 256 (2003) 449-501.
- [16] C. Altavilla, E. Ciliberto, in: *“Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications and Perspectives”*, CRC Press, London, New York (2011).
- [17] S. Anders, M. F. Toney, T. Thomson, J. U. Thiele, B. D. Terris, S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 7343-7345.

- [18] S. Stappert, *“FePt-Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus”*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2003).
- [19] D. K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Klason, B. Bjelke, M. Muhammed, *J. Magn. Magn. Mater.*, 225 (2001) 256-261.
- [20] E.-M. Prinz, *“Multifunktionalisierte Magnetische Nanopartikel als Drug-Delivery Systeme”*, Dissertation, Saarbrücken (2011).
- [21] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, 39 (2011) 1-50.
- [22] J. Kübler, A. R. Williams, C. B. Sommers, *Phys. Rev. B*, 28 (1983) 1745-1755.
- [23] M. I. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, R. A. de Groot, *Reviews of Modern Physics*, 80 (2008) 315-378.
- [24] S. Wurmehl, H. C. Kandal, G. H. Fecher, C. Felser, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 18 (2006) 6171-6181.
- [25] T. Graf, S. S. P. Parkin, C. Felser, *Advances in Magnetism*, 47 (2011) 367-373.
- [26] J. Pierre, R. V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelievre-Berna, *J. Alloys Comp.*, 262-263 (1997) 101-107.
- [27] J. Winterlik, G. H. Fecher, A. Thomas, C. Felser, *Phys. Rev. B*, 79 (2009) 064508-064517.
- [28] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, R. Jongebreur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 38 (1983) 1-22.
- [29] H. D. Chopra, C. Ji, V. V. Kokorin, *Phys. Rev. B*, 61 (2000) R14913-R14915.
- [30] P. Qui, X. Huang, Y. Chen, L. Chen, *J. Appl. Phys.*, 106 (2009) 103703/0-103702/6.
- [31] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, M. Z. Hasan, *Nature Materials*, 9 (2010) 546-549.
- [32] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, Y. K. Takanashi, K. Hono, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 222504/0-222504/3.
- [33] J. Rogge, P. Hedwig, C. Sterwerf, A. Hütten, *IEEE Transactions on Magnetism*, 48 (2012) 3825-3828.
- [34] J. A. Hedvall, R. Hedin, *Zeitschrift für physikalische Chemie B*, 30 (1935) 280-288.

- [35] F. Heusler, in: "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft", Bd. 5, S. 219, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig (1903).
- [36] P. J. Webster, *Contemp. Phys.*, 10 (1969) 559-577.
- [37] D. Fick, in: "*Physikgeschichte, Marburger UniJournal*", Nr. 9, S. 43, Philipps-Universität Marburg (2001).
- [38] M. Morcrette, D. Larchera, J. M. Tarascona, K. Edstrom, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 5339-5345.
- [39] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, X. X. Zhang, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 104330/1-104330/6.
- [40] D. Jung, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 527 (2000) 113-119.
- [41] J. H. Wernick, G. W. Hull, T. H. Geballe, J. E. Bernadini, J. V. Waszczak, *Mater. Lett.*, 2 (1983) 90-92.
- [42] S. Chadov, X. L. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mater.*, 9 (2010) 541-545.
- [43] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kanter, V. V. Kokorin, R. C. O'Handley, *Appl. Phys. Lett.*, 69 (1996) 1966-1968.
- [44] T. Graf, F. Casper, J. Winterlick, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 635 (2009) 976-981.
- [45] G. E. Backon, J. S. Plant, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1 (1971) 524-532.
- [46] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, in: "*Landolt-Börnstein, Group III: Condensed Matter*", Bd. 19C, S. 75, Springer, Heidelberg (1988).
- [47] K. R. A. Ziebeck, K. U. Neumann, in: "*Landolt-Börnstein, Group III: Condensed Matter*", Bd. 32C, S. 64, Springer, Heidelberg (2001).
- [48] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Woycik, E. Jedryka, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39 (2006) 816-823.
- [49] M. Yin, S. Chen, P. Nash, *Journal of Alloys and Compounds*, 577 (2013) 49-56.
- [50] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (1983) 2024-2027.
- [51] S. Wurmel, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, J. Morais, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 184434/1-184434/9.
- [52] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 174429/1-174429/9.

- [53] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P. H. Dederichs, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39 (2006) 765-775.
- [54] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, B. Hillebrands, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43 (2010) 193001/1-193001/24.
- [55] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000) 1827-1835.
- [56] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 49 (1936) 537-545.
- [57] J. C. Slater, *J. Appl. Phys.*, 8 (1937) 385-390.
- [58] L. Pauling, *Phys. Rev.*, 54 (1938) 899-904.
- [59] J. Kübler, *Physica B*, 127 (1984) 257-263.
- [60] J. Kübler, in: "Theory of Itinerant Electron Magnetism", Calderon Press, New York (2000).
- [61] G. H. Fecher, S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. Schönhense, C. Felser, *J. Appl. Phys.*, 99 (2006) 08J106/1-08J106/3.
- [62] I. Galanakis, *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (2002) 6329-6340.
- [63] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 668-699.
- [64] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 25 (1981) 90-96.
- [65] P. A. Dowben, R. Skomski, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 7948-7950.
- [66] P. Mavropoulos, K. Sato, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. Popescu, H. Ebert, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) 054424/1-054424/5.
- [67] K. Kobayashi, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida, T. Oyamada, A. Fujita, K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 4684-4686.
- [68] Z. Gercsi, K. Hono, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 (2007) 326216/1-326216/14.
- [69] R. Skomski, P. A. Dowben, *Europhysics Letters*, 4 (2002) 544-548.
- [70] L. Chioncel, Y. Sakuraba, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, E. Burzo, A. I. Lichtenstein, *Phys. Rev. Lett.*, 100 (2008) 086402/1-086402/5.
- [71] V. Y. Irkhin, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 (2007) 315201/1-315201/19.
- [72] P. Mavropoulos, I. Galanakis, V. Popescu, P. H. Dederichs, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 5759-5762.

- [73] M. Sargolzaei, M. Richter, K. Koepernik, I. Opahle, H. C. I. Eschrig, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 224410/1-224410/9.
- [74] J. Barth, G. H. Fecher, B. Balke, T. Graf, C. Felser, A. Shkabko, A. Weidenkaff, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 064404/1-064404/20.
- [75] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 075208/1-075208/6.
- [76] G. A. Prinz, *Science*, 282 (1998) 1661/1-1661/3.
- [77] I. Žutić, J. Fabian, S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, 76 (2004) 323-410.
- [78] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988) 2472-2475.
- [79] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 4828-4830.
- [80] M. Julliere, *Physics Letters*, 54A (1975) 225-226.
- [81] DE Patent 3820475 C1, 21. Dezember 1988, Kernforschungsanlage Jülich GmbH. (Erf.: P. Grünberg).
- [82] T. Block, "Neue Materialien für die Magnetoelektronik: Heusler- und Halb-Heusler-Phasen", Dissertation, Mainz (2002).
- [83] Y. Sakuraba, T. Iwase, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009) 012511/1-012511/3.
- [84] T. Iwase, Y. Sakuraba, S. Bosu, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, *Applied Physics Express*, 2 (2009) 063003.
- [85] Y. Sakuraba, K. Izumi, T. Iwase, K. Bosu, K. Saito, K. Takanashi, Y. Miura, K. Futatsukawa, K. Shirai, K. Abe, M. Shirai, *Phys. Rev. B*, 82 (2010) 094444/0-094444/5.
- [86] P. M. Tedrow, R. Meservey, *Phys. Rev. B*, 7 (1973) 318-326.
- [87] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Tezuka, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (2003) L419-L422.
- [88] K. Inomata, N. Tezuka, S. Okamura, H. Kurebayashi, A. Hirohata, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 7234-7236.
- [89] S. Okamura, R. Goto, S. Sugimoto, N. Tezuka, K. Inomata, *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 6561-6564.
- [90] T. Marukame, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 262503/1-262503/3.

- [91] Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma, T. Miyazaki, H. Kubota, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 192508/1-195508/3.
- [92] S. Okamura, A. Miyazaki, S. Sugimoto, N. Tezuka, K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 232503/1-232503/3.
- [93] Z. Gercsi, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi, K. Hono, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 082512/1-082512/3.
- [94] L. MÜchler, H. J. Zhang, S. Chadov, B. Yan, F. Casper, J. Kübler, S. C. Zhang, C. Felser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 7221-7225.
- [95] S.-C. Zhang, B. A. Bernevig, T. L. Hughes, *Science*, 314 (2006) 1757-1761.
- [96] L. W. Molenkamp, M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *Science*, 318 (2007) 766-770.
- [97] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, S.-C. Zhang, *Science*, 318 (2007) 766-770.
- [98] G. Goll, M. Marz, A. Hamann, T. Tomanic, K. Grube, T. Yoshino, T. Takabatake, *Physica B*, 403 (2008) 1065-1067.
- [99] P. C. Canfield, J. D. Thompson, W. P. Beyermann, A. Lacerda, M. F. Hunley, E. Peterson, Z. Fisk, H. R. Ott, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 5800-5802.
- [100] I. Repins, A. Contreras, B. Egaas, J. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, *Prog. Photovol.*, 16 (2008) 235-239.
- [101] G. J. Snyder, E. S. Toberer, *Nature Materials*, 7 (2008) 105-114.
- [102] A. Vedyayev, N. Ryzhanova, R. Vlutters, B. Dieny, *Europhys. Lett.*, 46 (1999) 808-814.
- [103] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.*, 48 (2009) 8616-8639.
- [104] M. Schwall, B. Balke, *Appl. Phys. Lett.*, 98 (2011) 042106/1-042106/3.
- [105] DE Patent 102013216373 A1, 12. März 2015, Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden E.V. (Erf.: M. Haft, M. Gellesch, S. Hampel, S. Wurmehl, B. Büchner).
- [106] W. J. Buehler, J. W. Gilfrich, R. C. Wiley, *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 1475-1477.
- [107] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O'Handley, T. A. Lograsso, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 886-888.
- [108] P. Müllner, V. A. Chernenko, G. Kostorz, *Mater. Sci. Eng. A*, 387-389 (2004) 965-968.

- [109] U. B. Wolter, H. H. Klauss, F. J. Lifferst, C. Geibel, S. Sullow, *J. Magn. Magn. Mater.*, 242 (2002) 888-890.
- [110] W. Zhu, E. K. Liu, L. Feng, X. D. Tang, J. L. Chen, G. H. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, 95 (2009) 222512/-222512/3.
- [111] L. Manosa, A. Planes, E. Bonnot, M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.*, 272 (2004) 2090-2092.
- [112] Y. D. Wang, Y. Ren, Z. H. Nie, D. M. Liu, L. Zuo, H. Choo, H. Li, P. K. Liaw, J. Q. Yan, R. J. McQueeney, J. W. Richardson, A. Huq, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 063530/1-063530/6.
- [113] K. V. Peruman, M. Mahendran, S. Seenithurai, R. Chokkalingam, R. K. Singh, V. Chandrasekaran, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010) 1540-1544.
- [114] P. J. Martin, *Journal of Materials Science*, 21 (1986) 1-25.
- [115] U. Geiersbach, A. Bergmann, K. Westerholt, *Thin Solid Films*, 425 (2003) 225-232.
- [116] Z. Qin, X.-D. Liu, Z.-Q. Li, *J. Appl. Phys.*, 111 (2012) 083919/1-083919/7.
- [117] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühling, P. Gütlich, J. Cava, *J. Solid State Chem.*, 176 (2003) 646-651.
- [118] H. J. Elmers, G. H. Fecher, D. Valdaitsev, S. A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser, P.-C. Hsu, W.-L. Tsai, *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 104412/1-104412/8.
- [119] C. S. Birkel, W. G. Zeier, J. E. Douglas, B. R. Lettiere, C. E. Mills, G. Seward, A. Birkel, M. L. Snedaker, Y. Zhang, G. J. Snyder, T. M. Pollock, R. Seshadri, G. Stucky, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 2558-2565.
- [120] P. D. Ramesh, D. Brandon, L. Schächter, *Materials Science and Engineering A*, 266 (1999) 211-220.
- [121] W. S. Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura, H. Dai, *Nature Materials*, 5 (2006) 971-976.
- [122] W. S. Seo, S. M. Kim, Y.-M. Kim, X. Sun, H. Dai, *Small*, 4 (2008) 1968-1971.
- [123] C. Wang, L. Basit, Y. Khalavka, Y. Guo, F. Casper, T. Gasi, V. Ksenofontov, B. Balke, G. H. Fecher, C. Sönnichsen, Y.-K. Hwu, J.-J. Lee, C. Felser, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 6575-6582.

- [124] C. Wang, "A chemical approach to Heusler compounds and nanoparticles", Dissertaion, Mainz (2011).
- [125] M. Gellesch, M. Dimitrakopoulou, M. Scholz, C. G. F. Blum, M. Schulte, J. van den Brink, S. Hampel, S. Wurmehl, B. Büchner, *Crystal Growth and Design*, 13 (2013) 2707-2710.
- [126] W. Walter, W. Francke, in: "Lehrbuch der organischen Chemie", 23. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig (1998), S. 348-349.
- [127] B. List, *Angewandte Chemie*, 122 (2010) 1774-1779.
- [128] A. Massinon, J. A. Odriozole, P. Bastians, R. Conanec, R. Marchand, Y. Laurent, P. Grande, *Appl. Catal. A: Gen.*, 137 (1996) 9-23.
- [129] S. Sauerbeck, "Basische Feststoffkatalysatoren durch Nitridierung von mikro- und mesoporösen Aluminiumphosphaten: Herstellung und Eigenschaften", Dissertation, Kaiserslautern (2004).
- [130] M. Shamzhy, M. Opanasenko, O. Shvets, J. Cejka, *Frontiers in Chemistry*, 11 (2013) 1-11.
- [131] V. Calvino-Casilda, R. M. Martin-Aranda, A. J. Lopez-Peinado, I. Sobczak, M. Ziolk, *Catalysis Today*, 142 (2009) 278-282.
- [132] L. Muralidhar, C. R. Girija, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (2014) 541-544.
- [133] Y. Ogiwara, K. Takahashi, T. Kitazawa, N. Sakai, *The Journal of Organic Chemistry*, 80 (2015) 3101-3110.
- [134] A. Schejn, T. Mazet, V. Falk, L. Balan, L. Aranda, G. Medjahdi, R. Schneider, *Dalton Transaction*, 44 (2015) 10136-10140.
- [135] K. Fajerweg, H. Debellefontaine, *Applied Catalysis B: Enviromental*, 10 (1996) L229-L235.
- [136] N. Al-Hayek, M. Doré, *Rev. Fr. Eau*, 1 (1982) 185-196.
- [137] A. Sadana, J. R. Katzer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13 (1974) 127-134.
- [138] R. P. Kochetkova, A. F. Babikov, L. I. Shpilevskaja, I. P. Shiverskaja, S. A. Eppel, F. K. Shmidt, *Chem. Tech. Fuels Oils*, 28 (1992) 225-229.
- [139] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, *Applied Catalysis B: Enviromental*, 15 (1998) 269-274.
- [140] J. Barrault, J.-M. Tatibouet, N. Papayannakos, *Chemistry*, 3 (2000) 777-783.
- [141] J. G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouet, S. Moreno, *Applied Clay Science*, 22 (2003) 303-308.

- [142] J. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouet, R. Molina, S. Moreno, *Water Research*, 39 (2005) 3891-3899.
- [143] P. Shukla, S. Wang, K. Singh, H. M. Ang, M. O. Tade, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99 (2010) 163-169.
- [144] P. Shukla, H. Sun, S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tade, *Catalysis Today*, 175 (2011) 380-385.
- [145] D. X. M. Vargas, J. R. De La Rosa, S. A. Iyob, C. J. Lucio-Ortiz, F. J. C. Cordoba, C. D. Garcia, *Appl. Catal. A: Gen.*, 506 (2015) 44-56.
- [146] J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, J. J. Rodriguez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 261-268.
- [147] S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, G. Jiang, *Journal of Hazardous Materials*, 167 (2009) 560-566.
- [148] L. Luo, C. Dai, A. Zhang, J. Wang, M. Liu, C. Song, X. Guo, *RSC Advances*, 5 (2015) 29509-29512.
- [149] L. Luo, C. Dai, A. Zhang, J. Wang, M. Liu, C. Song, X. Guo, *Catalysis Science and Technology*, 5 (2015) 3159-3165.
- [150] A. Fortuny, C. Ferrer, C. Bengao, J. Font, A. Fabregat, *Catalysis Today*, 24 (1995) 79-83.
- [151] H. Devlin, I. J. Harris, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23 (1984) 387-392.
- [152] U. Dingerdissen, A. Martin, D. Herein, H. J. Wernicke in: "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., The Development of Industrial Heterogeneous Catalysis, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2008), S. 37-56.
- [153] V. M. Mokhov, Y. V. Popov, D. N. Nebykov, *Russian Journal of General Chemistry*, 84 (2014) 622-628.
- [154] P.-H. Phua, L. Lefort, J. A. F. Boogers, M. Tristany, J. G. de Vries, *Chem. Commun.*, 25 (2009) 3747-3749.
- [155] C. Rangheard, C. d. J. Fernandez, P.-H. Phua, J. Hoorn, L. Lefort, J. G. de Vries, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 8464-8471.
- [156] K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C. W. Abney, W. Lin, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 13182-13185.
- [157] H. Lei, Z. Song, D. Tan, X. Bao, X. Mu, B. Zong, E. Min, *Appl. Catal. A: Gen.*, 214 (2001). 69-76.
- [158] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.

- [159] [http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder cell.htm](http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder_cell.htm)
(Stand: 05.09.2015).
- [160] Y. Takamura, R. Nakane, S. Sugahara, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 1-16.
- [161] R. Ducher, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Ishida, *J. Alloys Comp.*, 437 (2007) 93-101.
- [162] T. Kozakai, R. Okamoto, T. Miyazaki, *Z. Metallkd.*, 90 (1999) 261-266.
- [163] B. Grushko, W. Kowalski, M. Surowiec, *J. Alloys Comp.*, 491 (2010) L5-L7.
- [164] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, J. Morais, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 172501/1-172501/3.
- [165] R. Y. Umetsu, A. Okubo, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida, R. Kainuma, *IEE Trans. Magn.*, 47 (2011) 2451-2454.
- [166] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser, J. Kübler, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9 (2008) 014102/1-014102/13.
- [167] <http://www.sigmaaldrich.com> (Stand:19.05.2014).
- [168] A. Cladera, B. Weber, C. Leinenbach, C. Czaderski, M. Shahverdi, M. Motavalli, *Construction and Building Materials*, 63 (2014) 281-293.
- [169] M. Yin, P. Nash, S. Chen, *Intermetallics*, 57 (2015) 34-40.
- [170] Z. Ren, S. T. Li, H. Z. Luo, *Phys. B*, 405 (2010) 2840-2843.
- [171] M. Gilleßen, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.*, 31 (2010) 612-619.
- [172] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, in: *“Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum”*, 19. Auflage, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Berlin, Heidelberg (1996) S.442.
- [173] M. Schmidt, K. Kovnir, J. Deichsel, M. Binnewies, Y. Grin, M. Armbrüster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 641 (2015) 1061-1068.
- [174] P. Claus, Y. Önal, in: *“Handbook of Heterogeneous Catalysis”*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Hrsg., Regioselective Hydrogenations, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2008), S. 3308-3329.
- [175] P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr, *Gold Bulletin*, 37/3-4 (2004) 181-186.
- [176] U. K. Singh, M. A. Vannice, *Appl. Catal. A: Gen.*, 213 (2001) 1-24.
- [177] W. Walter, W. Francke, in: *“Lehrbuch der Organischen Chemie”*, 23. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig (1998), S. 528-555.
- [178] J. Falbe, M. Regitz, in: *“Römpp Lexikon Chemie”*, 10. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1997), S. 1833-1834.

Lebenslauf

Natalja Paluch, geb. Gardt

Doktorarbeit

08/2011 – 06/2016 Promotion im Fachbereich Chemie, Fachrichtung
Technische Chemie (Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. S. Ernst)

Studium

04/2009 – 10/2009 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. S. Ernst,
Technische Chemie

Thema: „*Synthese und Charakterisierung von Zeolithen
mit unterschiedlichen Porenabmessungen*“

10/2004 – 11/2009 Chemiestudium an der TU Kaiserslautern,
Vertiefungsrichtung Katalyse

Schulbildung

10/2000 – 03/2004 Marion-Dönhoff-Gymnasium Lahnstein

09/1990 – 06/2000 Oberschule in Marjanowka/Russland