

Ternäre intermetallische Phasen in der Katalyse

Über die Herstellung und Verwendung von SiO_2 geträgerten Heusler-Phasen als neue
Materialien in der heterogenen Katalyse

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

Dissertation

(D386)

Vorgelegt von

Oliver Malter, M.Sc. Chemie

geboren in Mainz

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst (+28.01.2019)

Übernahme durch: Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 23.01.2020

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. H. Sitzmann

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. M. Hartmann

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 diese Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat. Außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden habe ich keine weiteren akademischen Grade erworben oder versucht zu erwerben.

Kaiserslautern, den

Oliver Malter

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst[†] und wurde übernommen von Prof. Dr. rer. nat. W. R. Thiel. Sie entstand in der Zeit von April 2014 bis einschließlich Juni 2017 in der Fachrichtung Technische Chemie im Fachbereich Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern, sowie in Kooperation mit der BASF SE.

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen und in Patenten veröffentlicht:

- 2018 S. Ernst, O. Malter, A. Schüßler, K. Braunsmann, N. Trukhan, U. Müller
Supported Intermetallic Compounds and use as Catalyst
WO 2018/162710 A1 [Patent]
- 2017 U. Müller, A. Sundermann, N. Trukhan, S. Maurer, S. Ernst, N. Paluch, O. Malter, A. Schüßler
Ternary Intermetallic X₂YZ Compound Catalyst
WO 2017/029165 A1 [Patent]
- A. Schüßler, O. Malter, U. Müller, N. Trukhan, S. Ernst
Novel intermetallic compounds as catalysts for the oxidation of cyclohexane
50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker. [Konferenz-Beitrag]
- O. Malter, A. Schüßler, U. Müller, N. Trukhan, S. Ernst
Cu₂NiSn supported on SiO₂ - a wet chemical approach to Heusler Compounds
50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker. [Konferenz-Beitrag]
- 2016 O. Malter, N. Paluch, A. Schüßler, U. Müller, N. Trukhan
First studies on the catalytic activity of novel ternary intermetallic compounds
16th International Congress on Catalysis. [Konferenz-Beitrag]
- O. Malter, A. Schüßler, N. Paluch, N. Trukhan, S. Ernst
Novel ternary intermetallic compounds as catalysts for the dehydrogenation of propane
49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker. [Konferenz-Beitrag]

Danksagung

Zum Gelingen meiner Arbeit haben einige Personen beigetragen, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Stefan Ernst danken, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und mir das Vertrauen entgegenbrachte, dieses spannende Thema zu bearbeiten, mich unterstützte und dabei immer den nötigen Optimismus behielt.

Für die Unterstützung der Arbeitsgruppe und die Übernahme mehrerer Promovierender inklusive meines Promotionsverfahrens gilt Prof. Dr. Werner Thiel größter Dank.

Prof. Dr. Martin Hartmann möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Weiterer Dank gilt dem Kooperationspartner, der BASF SE. Insbesondere danke ich Dr. Ulrich Müller, Dr. Kirsten Braunsman, Dr. Natalia Trukhan und Dr. Andrei Nicolae Parvulescu für die kooperative Zusammenarbeit und für die angenehme Atmosphäre während der Projekttreffen. Auch bei Matthias Werner möchte ich mich für die Charakterisierung meiner Katalysatoren mittels TEM/EDX bedanken.

Dank gilt auch der gesamten Arbeitsgruppe, für die zahlreichen Diskussionen und den regen Ideenaustausch, genauso wie für die freundschaftliche Atmosphäre und die prägenden Jahre im Herzen der Pfalz.

Überdies möchte ich mich bei Prof. Dr. Peter Claus und seiner Arbeitsgruppe für den kurzen aber intensiven Forschungsaufenthalt in Darmstadt bedanken. Maßgeblich zum Erfolg dieser Phase hat Dipl.-Ing. Martin Lucas beigetragen.

Weiter danke ich meinen Forschungspraktikanten Adolphe Mundere, Marie-Brigitte Ewen, Johannes Schaumlöffel, Philip Scherer, Josef Weisbeck, Andrea Lösch und Angelika Streich für ihr Engagement und die Mithilfe im Labor.

Meiner Familie und meinen Freunden und insbesondere meinen Eltern möchte ich danken. Sie haben mir nicht nur diese Promotion, sondern auch mein ganzes Studium ermöglicht und immer hinter mir gestanden.

Mein mit Abstand größter Dank gilt Jutta. Deine Geduld und Unterstützung während all unserer gemeinsamen Jahre haben mir immer die nötige Zuversicht und Stärke gegeben.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung und Motivation | 1 |
| 2. Theorie und Literaturübersicht | 4 |
| 2.1.1. Herstellungsmethoden intermetallischer Katalysatoren | 6 |
| 2.2. Heusler-Verbindungen | 8 |
| 2.2.1. Kristallsystem | 8 |
| 2.2.2. Gitterunordnung der Heusler-Verbindung | 10 |
| 2.2.3. Das System Cu_2NiSn | 12 |
| 2.3. Intermetallische Verbindungen als Katalysatoren | 14 |
| 2.3.1. Einflussfaktoren auf die Katalyse | 15 |
| 2.3.2. Reaktionen an intermetallischen Verbindungen | 19 |
| 2.4. Katalyse an Heusler-Phasen | 28 |
| 3. Experimenteller Teil | 31 |
| 3.1. Synthese der Katalysatoren | 31 |
| 3.1.1. Synthese über Co-Imprägnierung | 31 |
| 3.1.2. Reduktionsapparatur | 33 |
| 3.2. Katalytische Testreaktionen | 35 |
| 3.2.1. Multibatch (Fünffach Parallelreaktor) | 35 |
| 3.2.2. Batchautoklav | 38 |
| 3.3. Charakterisierungsmethoden | 41 |
| 3.3.1. Rasterelektronenmikroskop (REM) | 41 |
| 3.3.2. Differenzielle Thermoanalyse (DTA) | 42 |
| 3.3.3. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) | 42 |
| 3.3.4. N_2 -Physisorption | 43 |
| 3.3.5. Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie | 44 |
| 3.3.6. Atomabsorptionsspektroskopie | 44 |
| 3.3.7. Temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (TPR/O) | 45 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion | 46 |
| 4.1. Bildung von Heusler-Phasen aus ternären Kombinationen vom Typ Cu_2YZ | 46 |
| 4.1.1. Synthesescreening einer Matrix aus Elementkombinationen | 46 |
| 4.1.2. Charakteristika der Materialien mit Indizien einer Heusler-Phase | 54 |
| 4.2. Einsatz potentieller Heusler-Phasen in katalytischen Modellreaktionen | 58 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.1. Hydrierung von 2-Hexin | 58 |
| 4.2.2. Hydrierung von Benzol | 59 |
| 4.2.3. Hydrierung von Aceton | 60 |
| 4.2.4. Hydrierung von Zimtaldehyd | 60 |
| 4.2.5. Hydrierung von Citral und Citronellal | 61 |
| 4.2.6. Hydrierung von Furfural | 64 |
| 4.2.7. Katalytische Aktivität von $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ | 64 |
| 4.3.1. Charakterisierung des Ursprungsmaterials 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ | 66 |
| 4.3.2. Einfluss des Temperaturprogramms | 70 |
| 4.3.3. Charakteristika des optimierten Materials | 75 |
| 4.3.4. Erhöhung der Dispersität durch Variation des Metallgehalts | 77 |
| 4.4.1. Charakteristika mono- und bimetallischer Katalysatoren basierend auf Cu, Ni und Sn | 84 |
| 4.4.2. Katalytische Aktivität von Cu_2NiSn auf SiO_2 | 85 |
| 4.4.3. Aktivität der monometallischen Materialien | 87 |
| 4.4.4. Aktivität der bimetallischen Materialien | 90 |
| 5. Zusammenfassung | 95 |
| 6. Anhang | 101 |
| 6.1. Charakterisierung mittels ^{119}Sn MAS NMR-Spektroskopie | 101 |
| 6.1.1. Magnetische Waage | 101 |
| 6.1.2. MAS NMR-Spektroskopie | 103 |
| 6.2. Cu_2NiSn Sol-Gel Synthese (Zitronensäure-Methode) | 104 |
| 6.2.1. Charakterisierung von Cu_2NiSn Sol-Gel | 105 |
| 6.3. AAS-Kalibrierung und Rohdaten | 106 |
| 6.4. Gas Chromatographie-Methoden und Kalibrierfaktoren | 108 |
| 6.4.1. GC Methoden Multibatch (Abschnitt 4.2) | 108 |
| 6.4.2. GC Methode Batchautoklav (Abschnitt 4.4) | 113 |
| 6.5. Zusammenstellung der Ergebnisse des Einsatzes der Materialien in der Katalyse | 116 |
| 6.6. Abkürzungsverzeichnis | 122 |
| 6.7. Abbildungsverzeichnis | 124 |
| 6.8. Tabellenverzeichnis | 130 |
| 6.9. Literaturverzeichnis | 133 |

1. Einleitung und Motivation

Heterogene Katalysatoren werden schon seit dem frühen 20ten Jahrhundert industriell eingesetzt und haben seitdem eine nach wie vor anhaltende Erfolgsgeschichte geschrieben. Beginnend mit den fundamentalen Aussagen von Berzelius [1] und Ostwald [2] über die bahnbrechende Entwicklung der Ammoniaksynthese von Haber, Bosch und Mittasch [3] bis hin zu den gegenwärtigen Verfahren mit Produktionskapazitäten von mehreren Millionen Tonnen pro Jahr sowie Abgaskatalysatoren, wie sie heute in jedem Fahrzeug verbaut werden, sind heterogene Katalysatoren ein fester Bestandteil unseres Alltags geworden.

Die (Weiter-)Entwicklung von Katalysatoren ist jetzt wie damals von großer Bedeutung. Moderne kombinatorische Methoden und High-Throughput-Experimente ermöglichen auch bei ausgereiften Systemen noch Effizienzsteigerungen. Große Durchbrüche, welche besonders im Hinblick auf die immer neuen Anforderungen von Feinchemie, Elektrokatalyse und der Umsetzung von Biomolekülen benötigt werden, können jedoch nur mit neuen Materialien erzielt werden.

Dabei geht es nicht nur um die eingesetzten Elemente, sondern auch um ihr Verhältnis und die Strukturen, die diese eingehen. Deutlich wird dies am Beispiel von Zeolithen, welche im Grunde auf Si und Al basieren und dabei die unterschiedlichsten Strukturen und Eigenschaften aufweisen, und damit über die Jahre zu einer wichtigen Klasse von Katalysatoren mit Anwendung im großtechnischen Maßstab geworden sind [4].

Während bei Zeolithen wichtige Effekte hauptsächlich auf der räumlichen Anordnung der Elemente beruhen, ist es bei Legierungen vor allem die elektronische Struktur des erhaltenen Materials. Das Prinzip von Sabatier besagt, dass die Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator weder zu stark noch zu schwach sein darf, um die optimale katalytische Aktivität zu erreichen. Dieses Prinzip wird im von Boudart geprägten Begriff des "Volcano-Plot" (Abbildung 1) verdeutlicht [5, 6]. Im Hinblick auf diese Überlegung könnten intermetallische Phasen aussichtsreiche Kandidaten für neue Katalysatoren sein. Durch die Bildung von Kristallstrukturen und der einhergehenden Änderung elektronischer Strukturen handelt es sich nicht einfach um Dotierungen von bestehenden Systemen, man kann viel mehr von "neuen Elementen" für die

Katalyse sprechen. Jede Kombination hat ihre eigenen elektronischen und geometrischen Eigenschaften und damit ungeahntes Potential für katalytische Anwendungen [7].

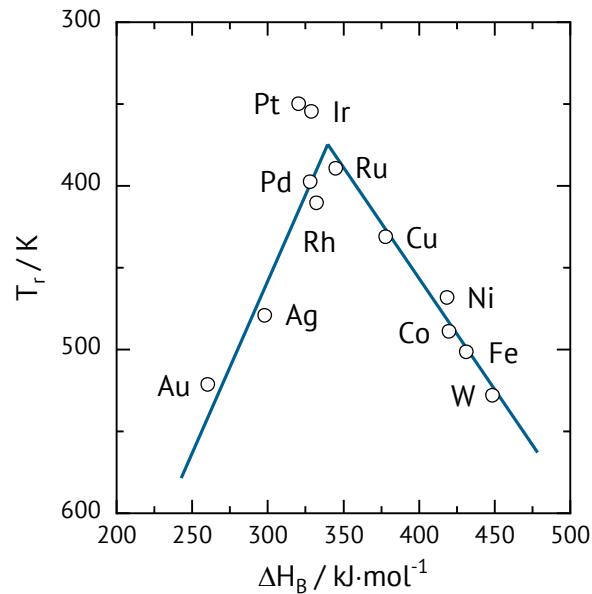


Abbildung 1: "Volcano-Plot" der Zersetzung von Ameisensäure an Übergangsmetallen nach [8].

In dieser Arbeit werden ternäre intermetallische Verbindungen mit dem Ziel synthetisiert, eine Heusler-Phase zu bilden. Diese Untergruppe der intermetallischen Phasen zeigt sich im Feld der Katalyse als unbeschriebenes Blatt, ist in Anwendungen der Physik aber schon ein etabliertes System. Heusler-Phasen sind benannt nach ihrem Entdecker Friedrich "Fritz" Heusler, der 1903 die nicht magnetischen Elemente Cu, Mn und Al in einer Legierung der Stöchiometrie 2:1:1 zusammenführte und ein magnetisches Material erhielt [9]. Aber nicht nur die Kombination Cu_2MnAl bildet eine Heusler-Phase, sondern eine große Varietät an Elementen, die in Abbildung 2 zusammengefasst werden.

Für die Untersuchungen wurde vor allem mit den Kombinationen, die Cu als zentrales Element verwenden, gearbeitet. Bei der Suche nach dem richtigen Material sind zwei wichtige Ziele zu erreichen:

1. Katalyse benötigt hohe Oberflächen, daher muss ein nanopartikuläres oder hoch poröses Material erhalten werden.
2. Die Heusler-Phase sollte möglichst rein vorliegen, um die Beteiligung von Fremdphasen in den katalytischen Experimenten zu verhindern.

Dabei wird schnell deutlich, dass bei der Heusler-Synthese, Punkt eins und Punkt zwei kaum voneinander trennbar sind und zum Teil gegeneinander arbeiten. Nanopartikel benötigen niedrige Temperaturen, um ein Sintern und Verlust von Oberfläche zu vermeiden. Für Phasenreinheit werden hingegen eine hohe Teilchenmobilität und damit hohe Temperaturen benötigt.

Heusler-Verbindungen
 X_2YZ

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|--|
| H 2,20 | | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li 0,96 | 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 1,51 | 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 1,55 | Ga 1,81 | Ge 2,01 | As 2,18 | Se 2,55 | Br 2,95 | 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 1,95 | 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: Periodensystem mit möglichen Heusler Kombinationen nach [10].

Aus diesem Grund teilen sich die Ergebnisse dieser Arbeit in vier Teile:

1. Suche nach geeigneten Elementkombinationen zur Ausbildung einer Heusler-Phase
2. Einsatz der aus Punkt eins resultierenden Kombinationen in Modellreaktionen
3. Syntheseoptimierung einer ausgewählten Elementkombination
4. Untersuchung der katalytischen Eigenschaften des ausgewählten Materials

Aufgrund der Komplexität der unterschiedlichen Punkte soll im Folgenden zunächst auf Eigenschaften, Herstellung, Verwendung sowie Einsatz in der Katalyse von intermetallischen sowie Heusler-Phasen eingegangen werden. Außerdem werden die katalytischen Testreaktionen kurz vorgestellt.

2. Theorie und Literaturübersicht

Es wird zunächst auf intermetallische Verbindungen im Allgemeinen eingegangen, bevor die Heusler-Phase im Detail betrachtet wird. Auch die Katalyse lässt sich in diese zwei Kompartimente aufteilen. Es werden zunächst die allgemeinen mit intermetallischen Verbindungen zu erreichenden Effekte in der Katalyse vorgestellt und auf eine Auswahl von Modellreaktionen eingegangen. Schlussendlich wird der Einsatz von Heusler-Phasen in der Katalyse beleuchtet.

2.1. Intermetallische Verbindungen

Intermetallische Verbindungen sind Kombinationen aus zwei oder mehr Elementen, die nicht nur eine Mischung (bei Metallen spricht man von einer Legierung) sondern eine Kristallstruktur eingehen [7]. Die Legierungen können wie in Abbildung 3 gezeigt in drei verschiedene Typen gruppiert werden.

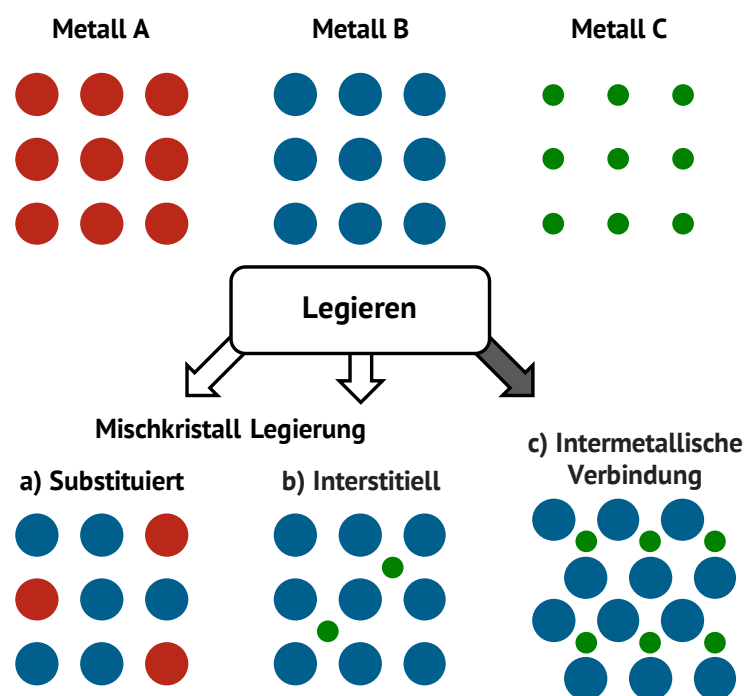


Abbildung 3: Typen von Legierungen nach [11].

Bei der Mischkristall-Legierung bleibt das Kristallsystem des Hauptlegierungselements erhalten (in diesem Fall Metall B). Man unterscheidet zwischen der a) Substitution, also dem Ersetzen einiger Elemente durch ein ähnlich großes Element, oder der b) interstitiellen Legierung, dem

Einlagern von Fremdatomen. Für den Fall b) müssen die Fremdatome deutlich kleiner als das Hauptlegierungselement sein. Die intermetallische Verbindung besitzt ihr eigenes Kristallsystem, welches eine definierte Stöchiometrie vorweist und stark von dem der Legierungselemente abweichen kann. Durch die Bildung eines neuen Kristallsystems können völlig neue Effekte und Eigenschaften auftreten, die von denen der Einzelemente abweichen.

Es können Kombinationen aus metallischer, ionischer und kovalenter Bindung entstehen, in Abbildung 4 am Beispiel von Heusler-Verbindungen gezeigt.

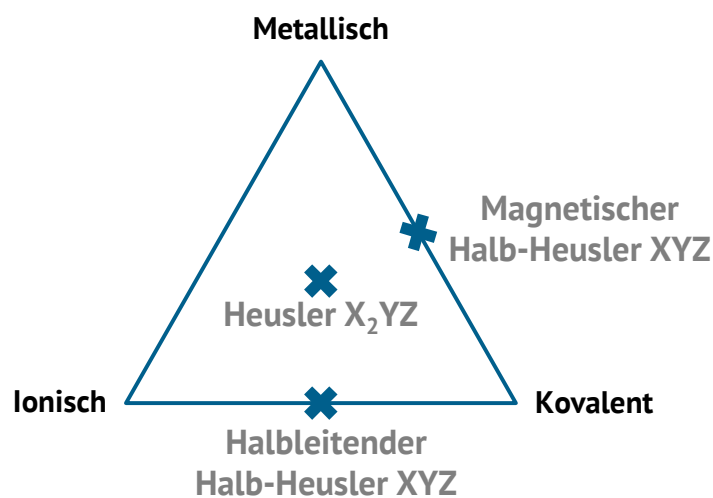


Abbildung 4: Darstellung der Bindungsverhältnisse in Heuslern und Halb-Heuslern nach [10].

Durch die besondere Bindung ergeben sich Änderungen der mechanischen und physikalischen Eigenschaften im Vergleich zu den einzelnen Elementen oder den Mischkristalllegierungen. In der Grundlagenforschung werden intermetallische Verbindungen als Supraleiter [12], thermoelektrische Elemente [13], magnetische Materialien [14] oder in der Magnetoelektronik [15, 16] und Optoelektronik [17] untersucht. Es werden zudem auch Anwendungen als Wasserstoffspeicher [18], korrosionsstabile Materialien [19] und Batterien [20] erforscht. Auch das Anwendungsfeld dieser Arbeit, die heterogene Katalyse, ist bereits Teil der Forschung an intermetallischen Verbindungen und wird in Kapitel 2.3 genauer beschrieben. Für die Katalyse werden im folgenden Abschnitt gängige Synthesemethoden vorgestellt.

2.1.1. Herstellungsmethoden intermetallischer Katalysatoren

Die gängigen Methoden zur Herstellung von Katalysatoren sind bezugnehmend auf bimetallische Systeme in Abbildung 5 dargestellt. Hierbei ist es essentiell, dass bei der Synthese sowohl die richtige Stöchiometrie als auch eine homogene Verteilung der Elemente erreicht wird.

Gewünschte intermetallische Verbindungen sollten phasenrein vorliegen, inhomogene Bereiche oder Fremdphasen erschweren die Aussagen über katalytische Aktivität und weitere Eigenschaften der intermetallischen Phase.

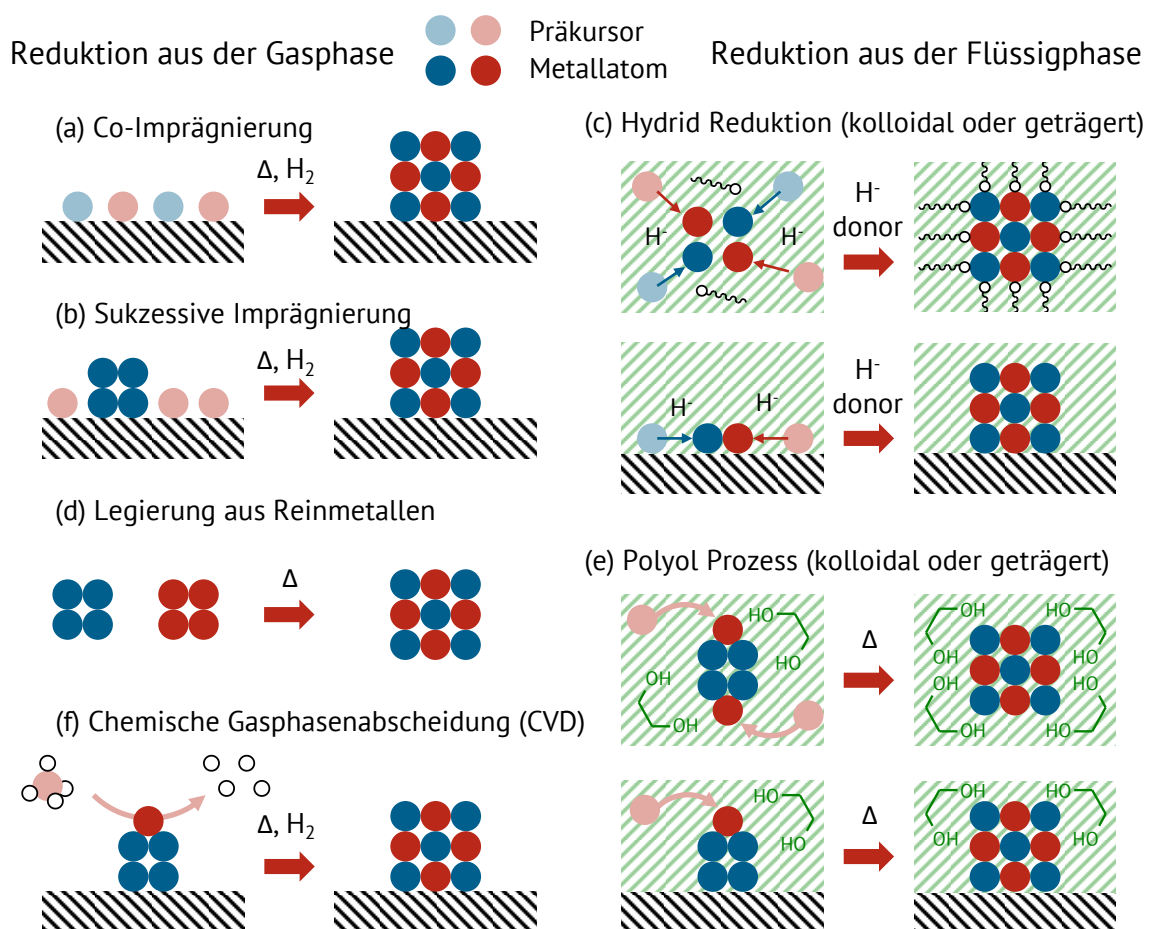


Abbildung 5: Schematische Darstellung verschiedener Herstellungsmethoden für intermetallische Verbindungen nach [11].

Klassisch werden Katalysatoren durch Imprägnierungsmethoden hergestellt. Dabei wird ein Präkursor in Lösung auf ein Trägermaterial gebracht und mit H_2 reduziert, um hoch disperse Nanopartikel zu erhalten. Bei dieser Methode kann zwischen der simultanen Imprägnierung mit den gewünschten Präkursoren, genannt Co-Imprägnierung (Abbildung 5a), und der sukzessiven

Imprägnierung (Abbildung 5b) unterschieden werden. Bei der sukzessiven Imprägnierung wird zunächst ein Metall aufgebracht und reduziert, danach folgt ein zweiter Imprägnierungs-/Reduktions-Zyklus. Auch die Wahl des Trägers hat einen Einfluss, während sich SiO_2 meist inert verhält, kann ein Al_2O_3 -Träger die Mobilität der Metalle beeinflussen und eigene Wechselwirkungen hervorrufen. Diese Effekte können umgangen werden, indem die Reduktion bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt wird. Dies ist zum Beispiel bei der Reduktion mit Hydriden (Abbildung 5c) der Fall [21]. Auch der völlige Verzicht auf ein Trägermaterial ist durch Kolloid-Synthesen über die Hydridreduktion möglich [22].

Natürlich ist auch der Weg über das Mischen und Schmelzen der Reinmetalle (Abbildung 5d), wie er für Legierungen als Werkstoff typisch ist, möglich. Diese Vollmaterialien haben aber prinzipbedingt eine niedrige Oberfläche. Zudem konnte gezeigt werden, dass sie anfälliger für Oxidation sind [23]. Die erhaltenen Materialien können jedoch als Targets für Laser-Ablation verwendet werden, um daraus Nanopartikel zu erzeugen [24]. Um Vollmaterialien zu erhalten, die dennoch eine ausreichend hohe Oberfläche besitzen, kann es sinnvoll sein, Synthesen basierend auf Polyolen (Abbildung 5e) zu verwenden. Hierbei kann das Polyol als Lösungsmittel, Reduktionsmittel und Stabilisator für die gebildeten Nanopartikel in einem dienen [25]. Der Einsatz eines Trägermaterials ist weiterhin möglich, auch das spätere Ausbrennen des Polyols, um ein Material ohne Kohlenstoff Verunreinigungen zu erhalten, ist möglich, bringt aber den Nachteil von eventuell unerwünschten Metalloxidationen mit sich.

Eine weitere Synthesemethode für intermetallische Phasen ist die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), bei der eines der Metalle auf dem Träger vorgelegt und das zweite als Präkursor über die Gasphase aufgebracht wird (Abbildung 5f). Die CVD ermöglicht gut steuerbare Partikelgrößen und ein selektives Abscheiden des Zweitmetalls auf dem vorgelegten Metall. Diese Methode erfordert für jede Metallkombination intensive Anpassungen der Syntheseparameter, verhindert aber Sintern und die Bildung von Agglomeraten und kann damit eine hohe Phasenreinheit ermöglichen [26].

2.2. Heusler-Verbindungen

Ziel dieser Arbeit ist es, eine bestimmte Klasse der intermetallischen Verbindungen herzustellen, die Heusler-Verbindungen. Diese Verbindung wurde erstmals 1903 von Karl Ludwig David Friedrich "Fritz" Heusler entdeckt, als er die nichtmagnetischen Elemente Cu, Mn und Al zusammenbrachte und ein magnetisches Material erhielt [9]. Diese Materialien sind heute ein wichtiger Teil in der Forschung auf dem Gebiet der Quantenphysik und Materialwissenschaften, welche eingehend in dem 2016 erschienenen Band "Heusler Alloys" aus der Springer Materials Science Serie behandelt werden [27]. Im Folgenden soll zunächst das Kristallsystem von Heusler-Verbindungen sowie deren Gitterunordnungen vorgestellt werden. Abschließend soll das System Cu_2NiSn , welches eine bedeutende Rolle in dieser Arbeit einnimmt, näher beleuchtet werden.

2.2.1. Kristallsystem

Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen Halb-Heusler- (Abbildung 6a) und Heusler-Verbindungen (Abbildung 6b). Halb-Heusler-Verbindungen sind nach der Formel XYZ zusammengesetzt, während Heusler-Verbindungen die Zusammensetzung X_2YZ aufweisen.

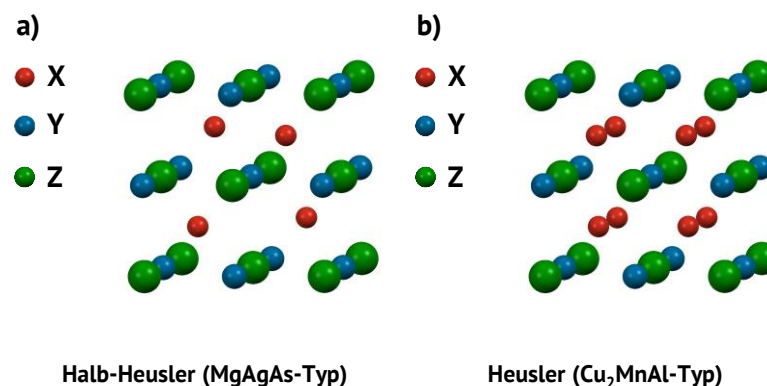


Abbildung 6: Darstellung der Kristallstruktur von a) Halb-Heusler und b) Heusler.

Die Elemente X und Y sind in der Regel Übergangsmetalle, das Z-Element stammt aus der III. - V. Hauptgruppe (Abbildung 2) [10]. Nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Nomenklatur wird immer das elektropositivste Element an erster Stelle der Formel geschrieben, mit dem Ergebnis, dass sich zum Beispiel die Schreibweise LiCu_2Sb ergibt [28]. Die häufigere und auch für diese Arbeit gewählte Variante ist es, das X-Element mit dem Stöchiometriefaktor zwei immer an erster Stelle zu schreiben.

Die Heusler-Struktur lässt sich am besten verstehen, indem ein Natriumchlorid-Gitter (Abbildung 7a) und die Zinkblende-Struktur (Abbildung 7b) nebeneinander dargestellt werden.

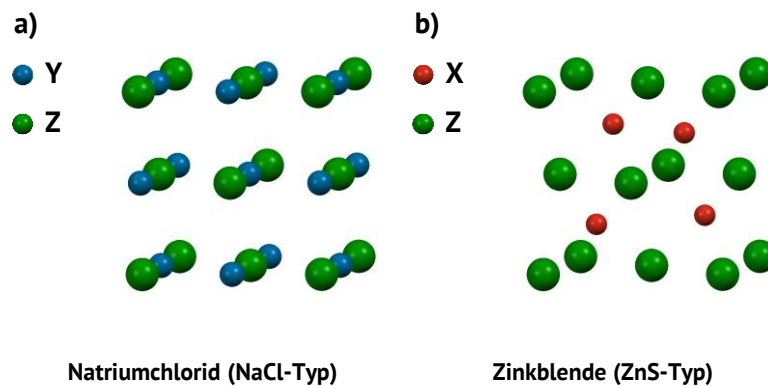


Abbildung 7: Darstellung der Kristallstruktur von a) Natriumchlorid und b) Zinkblende.

Füllt man die Oktaederlücken der Zinkblende mit dem Y-Element der Natriumchlorid-Struktur, ergibt sich die in Abbildung 6a gezeigte Kristallstruktur. Dabei handelt es sich um einen Halb-Heusler der Formel XYZ. Werden die übrigen Tetraederlücken aufgefüllt, erhält man die Heusler-Struktur der Formel X_2YZ (Abbildung 6b). Umgekehrt lässt sich auch sagen, dass es sich um eine Natriumchlorid-Struktur handelt, in der alle Tetraederlücken gefüllt sind.

Bei der Heusler-Struktur handelt es sich um ein kubisches Gitter der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit Cu_2MnAl als Strukturtyp bestimmende Verbindung und der Strukturberichte Bezeichnung $L2_1$. Die X-Atome besetzen die Wyckoff Position 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), die Y und Z Atome befinden sich auf 4a (0, 0, 0) beziehungsweise 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [29, 30]. Des Weiteren gibt es noch die inverse Heusler-Struktur Abbildung 8a und die quartäre Heusler-Struktur Abbildung 8b.

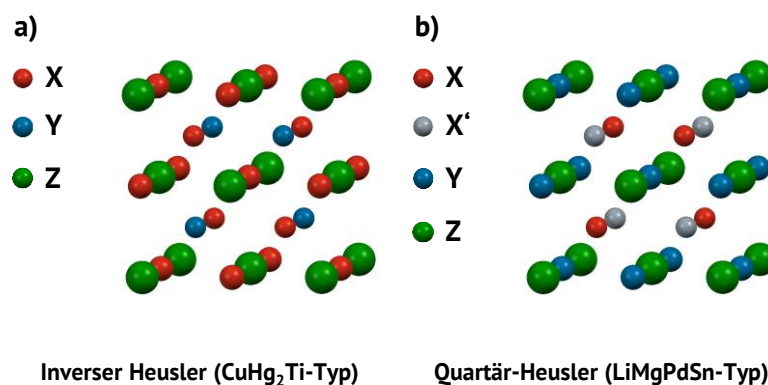


Abbildung 8: Darstellung der Kristallstruktur von a) inversem Heusler und b) quartärem Heusler.

Die inverse Heusler-Struktur kann beobachtet werden, wenn das Element X elektropositiver ist als Element Y. Die Elemente X und Z bilden dann eine Natriumchlorid-Struktur aus, deren Tetraederlücken mit den verbleibenden X und Y Elementen gefüllt werden. Eine literaturbekannte Verbindung von diesem Strukturtyp ist Mn_2CoSn [31, 32]. Der Quartär-Heusler wird erhalten, wenn vier Elemente zum Einsatz kommen. Die Elemente Y und Z nehmen dabei die gleiche Position ein wie bei der Heusler-Struktur. Neben dem Element X wird ein Element X' eingebaut, so dass sich die Formel $XX'YZ$ ergibt [33].

2.2.2. Gitterunordnung der Heusler-Verbindung

Neben den verschiedenen Heusler-Typen gibt es auch noch die Formen der Gitterunordnung. Wenn die Elemente in der richtigen Stöchiometrie (X_2YZ) eingesetzt wurden und auch das richtige Kristallgitter ausgebildet haben, ist es noch nicht gewährleistet, dass eine $L2_1$ -Struktur vorliegt. Erst wenn alle Elemente die richtige Position im Gitter einnehmen, ist die $L2_1$ -Struktur komplett. Anders ist es, wenn nur das X-Element die passende Position im Gitter findet, damit sind Y und Z zufällig auf die übrigen Plätze verteilt. Daraus ergibt sich, dass Y und Z kristallographisch nicht mehr unterscheidbar sind und formal ein CsCl-Gitter vorliegt, man spricht von der B2-Gitterunordnung (Abbildung 10b). Wenn zusätzlich eine zufällige Verteilung des X-Elements auf allen Gitterplätzen auftritt, ist nur noch ein Wolfram-Gitter detektierbar, die A2-Gitterunordnung (Abbildung 10c).

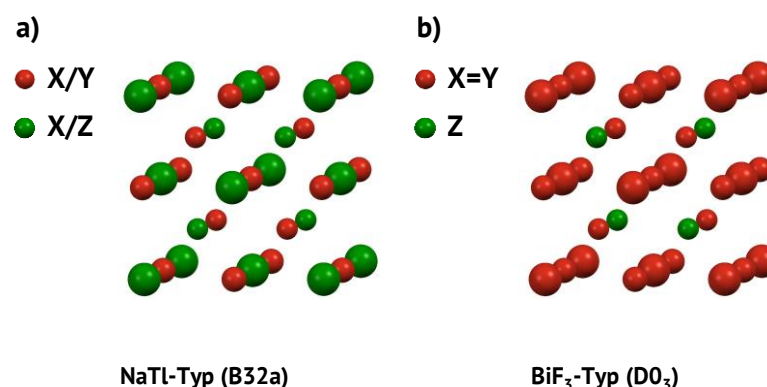


Abbildung 9: Darstellung der Kristallstruktur von a) NaTi-Typ und b) BiF₃-Typ.

Etwas komplizierter wird es bei dem B32a-Gitter, in dieser Anordnung können X/Y die gleichen Gitterplätze belegen und auch X/Z sind nicht unterscheidbar (siehe Abbildung 9a). Daneben gibt

es die DO_3 -Gitterunordnung (Abbildung 9b), bei dieser hat das Element Z einen festen Platz im Gitter, die Elemente X und Y liegen zufällig verteilt. Letztgenanntes ist nur schwer vom $L2_1$ -Gitter zu unterscheiden, da sich beide Gitter die gleiche Reflexlage im Röntgenpulverdiffraktogramm teilen. Die Informationen über die fünf genannten Kristallsysteme sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der auftretenden Formen der Gitterunordnung für eine Heusler-Struktur.

| Strukturtyp | Bezeichnung in den Strukturberichten | Raumgruppe |
|----------------------|--------------------------------------|--------------|
| W | A2 | $Im\bar{3}m$ |
| CsCl | B2 | $Pm\bar{3}m$ |
| NaTl | B32a | $Fd\bar{3}m$ |
| BiF_3 | DO_3 | $Fm\bar{3}m$ |
| Cu_2MnAl (Heusler) | $L2_1$ | $Fm\bar{3}m$ |

Eine hohe Gitterordnung zu erreichen ist wichtig, da die $L2_1$ -Struktur Eigenschaften aufweisen kann, die von denen der ungeordneten Gitter abweichen [34-36] (siehe auch Abschnitt 2.3.1). Im Vergleich zur ungeordneten Struktur, sollte eine hohe Gitterordnung nach den Gesetzen der Thermodynamik bei niedrigeren Temperaturen entstehen.

Die Kenntnis der Reflexlage, auch für ungeordnete Heusler-Strukturen, kann bei der Synthese von Heusler-Verbindungen hilfreich sein. Wenn Fremdphasen auftreten, kann durch Zuordnung einer A2-Gitterordnung bereits die Annahme getroffen werden, dass die eingesetzten Elemente grundsätzlich ein Heusler-Gitter ausbilden können. Eine Unterdrückung der Fremdphasen bzw. eine Steigerung der Gitterordnung könnte in diesem Fall durch Anpassen der Syntheseparameter erreicht werden und damit zu Heusler-Phasen führen. Es ist also von großem Interesse, mit Röntgenbeugung (XRD) unkompliziert Informationen darüber zu erhalten, ob ein Heusler gebildet werden kann.

Die Lage der Reflexe steht in direktem Zusammenhang mit der Bragg-Gleichung [37]:

$$B\lambda = 2 d \sin \theta$$

Der Term enthält die Wellenlänge (λ) der verwendeten Röntgenstrahlung, den Beugungswinkel (θ), die Beugungsordnung (B) sowie den Abstand (d) zwischen zwei parallelen Gitterebenen. Für ein kubisches Gitter lässt sich der Abstand aus Gitterkonstante (a_0) und den Laue-Indizes (hkl) berechnen:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad 2$$

Durch die Verknüpfung von Gleichung 1 und 2 erhält man Folgenden Ausdruck:

$$a_0 = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad 3$$

Die Wellenlänge der Strahlung ist ebenso bekannt wie die Laue-Indizes für das $L2_1$ -Gitter. Somit lässt sich aus der Lage eines Reflexes die Lage der übrigen vorhersagen.

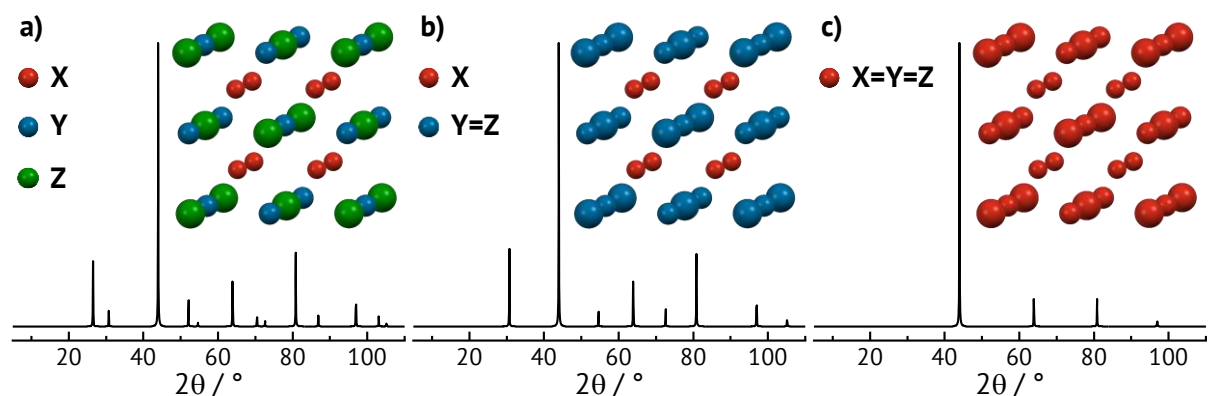


Abbildung 10: Beispiel für Formen der Gitterunordnung mit zugehörigem Diffraktogramm. a) Heusler-Typ ($L2_1$); b) CsCl-Typ (B2); c) W-Typ (A2).

Das Ergebnis ist in Abbildung 10 für a) die $L2_1$ -Struktur, b) die B2-Gitterunordnung und c) die A2-Gitterunordnung gezeigt. Durch eine steigende Gitterordnung von c) nach a) verschiebt sich die Lage der Reflexe nicht. Die Anzahl der Reflexe erhöht sich. Durch die vereinfachte Suche nach der A2-Gitterunordnung kann aus kristallographischen Messungen schnell eine erste Aussage über das mögliche Vorliegen eines Heusler-Gitters getroffen werden.

2.2.3. Das System Cu_2NiSn

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beinhaltet eine Legierung aus Cu, Ni und Sn entsprechend einer Heusler-Struktur im stöchiometrischen Verhältnis 2:1:1. Legierungen aus Cu, Ni und Sn wurden bereits 1937 von P. Rahlfs [38] mittels Röntgenbeugung auf die Bildung des CsCl-Gitters

untersucht. Während Kuz'min et al. [39] 1966 anhand von ^{119}Sn Mössbauer-Spektroskopie keine klare Aussage über die Struktur von Cu_2NiSn treffen konnten, konnten Dokuzoguz et al. [40] 1971 anhand ähnlicher Messungen mit höherer Auflösung die Struktur von Cu_2NiSn weitestgehend aufklären. Die durchgeführten Röntgenbeugungsexperimente wiesen zunächst auf eine L2_1 -Struktur hin, höherauflösende Mössbauerspektren zeigten eine Peakaufspaltung, welche die Autoren auf eine DO_3 -Gitterunordnung zurückführen. In der Legierung Cu_2NiSn weist Ni im Temperaturbereich von -263 °C bis 27 °C kein magnetisches Moment auf [41]. Röntgenbeugung kombiniert mit differentieller Thermoanalyse (DTA) führte zu dem Ergebnis, dass sich die Heusler-Phase bei Temperaturen oberhalb von 160 °C zersetzt und Cu-Cluster bildet. Abbildung 11 links zeigt, dass eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 500 °C zu einem Phasenübergang führt. Mit Hilfe von XRD konnten die Autoren zeigen, dass es sich um einen Übergang zum einphasigen Heusler handelt. Umgekehrt bleibt die Phase beim Kühlen von 700 °C bis zu einer Temperatur von 330 °C stabil [42].

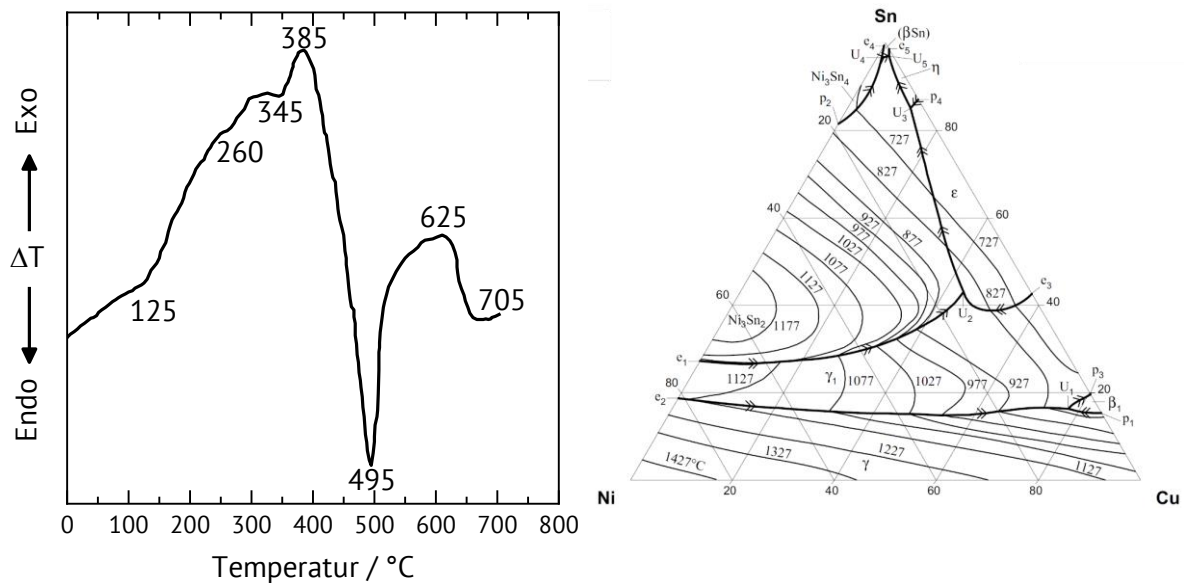


Abbildung 11: Links: Ergebnis der differentiellen Thermoanalyse von Cu_2NiSn entnommen aus [42].

Rechts: Schmelzgrenze für das Ternäre System Cu-Ni-Sn entnommen aus [43].

Der Schmelzpunkt für Cu_2NiSn befindet sich im ternären Diagramm (Abbildung 11 rechts) ungefähr an der 977 °C Linie [43]. Weitere Studien konzentrieren sich insbesondere auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Legierung [44-46].

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Heusler-Phase nur in einem schmalen Temperaturbereich und einem engen Verhältnis der drei Elemente erhalten wird. Es ist nicht abschließend geklärt, ob es möglich ist, die $L2_1$ -Struktur zu erhalten, oder ob die Heusler-Phase als ungeordnete DO_3 -Phase vorliegt. Dabei ist zu beachten, dass bei allen Arbeiten metallurgische Verfahren (Schmelzen, Quenchen und gegebenenfalls Pulverisieren) eingesetzt wurden.

2.3. Intermetallische Verbindungen als Katalysatoren

Bis vor Kurzem wurden intermetallische Verbindungen nur selten in Veröffentlichungen in Verbindung mit dem Thema Katalyse erwähnt. Abbildung 12 stellt die Anzahl jährlicher Publikationen zu dem Begriff "Katalysator" (engl. "catalyst"), jeweils in Verbindung mit dem Suchbegriff "Metall" (engl. "metal"), "Legierung" (engl. "alloy") oder "intermetallisch" (engl. "intermetallic") dar. Die Abbildung verdeutlicht, dass Publikationen über Metallkatalysatoren weiterhin den größten Anteil und auch einen starken Anstieg in der Zahl der jährlichen Publikationen aufweisen. Daneben gibt es Veröffentlichungen zum Thema "Legierungen in der Katalyse", durch deren Umsetzung signifikante Verbesserungen in den katalytischen Eigenschaften erzielt werden.

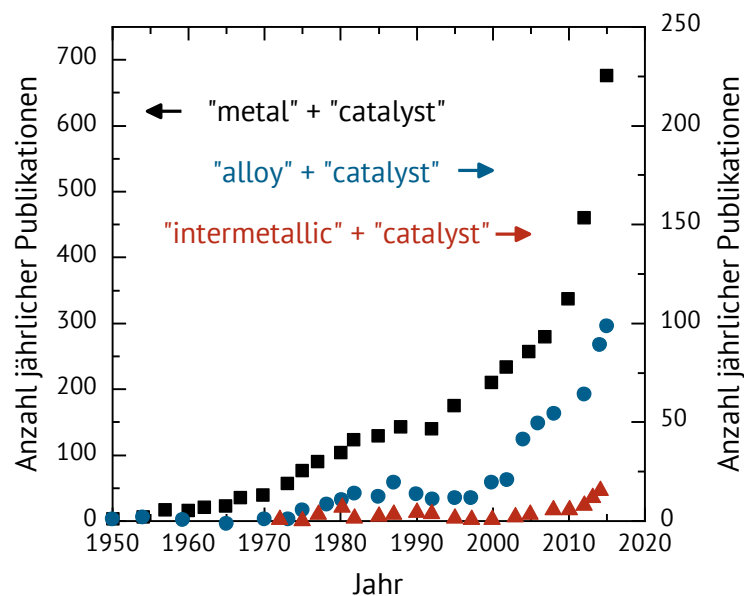


Abbildung 12: Anzahl jährlicher Veröffentlichungen zum Thema "catalyst" und dem Zusatzbegriff "metal", "alloy" oder "intermetallic" nach [11].

Ein Anstieg der Veröffentlichungen zu "Legierungen in der Katalyse" ist ab ca. 1970 zu beobachten. Diese Arbeiten haben es erst möglich gemacht, ein Verständnis für Legierungseffekte

zu entwickeln und damit überhaupt eine Unterscheidung zwischen ihnen und intermetallischen Verbindungen treffen zu können. Somit haben Untersuchungen auf dem Feld der intermetallischen Verbindungen in der Katalyse erst um 2010 einen Anstieg erfahren. Damit wird zum einen das in den letzten Jahren bedeutend gestiegene Interesse an diesen Verbindungen deutlich. Zum anderen wird aber auch klar, dass es noch große unbekannte Bereiche in der Katalyse mit intermetallischen Verbindungen gibt, deren Lückenschluss für ein tieferes Verständnis der Katalyse im Allgemeinen und der damit verbundenen Steigerung des ökonomischen und ökologischen Potentials dieser chemischen Kerndisziplin von großer Bedeutung ist. Somit soll im Folgenden zunächst ein Überblick über Faktoren, welche die heterogene Katalyse beeinflussenden gegeben werden. Es folgt eine kurze Literaturübersicht über den Einsatz von intermetallischen Verbindungen in der Katalyse sowie abschließend ein Einblick in den Einsatz von Heusler-Verbindungen in der Katalyse.

2.3.1. Einflussfaktoren auf die Katalyse

Betrachtet man die Mikrokinetik einer heterogenen Reaktion, läuft diese im einfachsten Fall in drei Schritten ab: Die Adsorption der Reaktanden an einer Oberfläche, die Reaktion der Reaktanden und die Desorption des Produkts. Die Oberfläche des Katalysators spielt also eine entscheidende Rolle [47]. Um die Adsorptionseigenschaften einer Oberfläche zu verstehen, kann man den Einfluss in elektronische und geometrische Effekt unterteilen, wobei unter anderem Marek et al. [48] mit DFT-Rechnungen gezeigt haben, dass die elektronischen Effekte üblicherweise einen höheren Einfluss haben und die geometrischen Effekte für die Feinabstimmung genutzt werden können. Eine exakte Differenzierung beider Effekte ist aber häufig schwierig.

2.3.1.1. Liganden-Effekt

Die Adsorptionsstärke der Reaktanden ist für die Aktivität von Metallkatalysatoren von entscheidender Bedeutung und wird maßgeblich von der elektronischen Struktur der Aktivmetalle bestimmt. Um eine Reaktion zu ermöglichen, müssen die Reaktanden am Aktivmetall adsorbieren, ist die Adsorption jedoch zu stark, findet keine Reaktion statt. Ausschlaggebend für die Stärke der Adsorption ist zum einen ein schmales d-Valenz-Elektronenband mit Elektronenbesetzungen

zwischen sechs und zehn Elektronen pro Atom sowie ein überlappendes breites s-p-Valenzband, das etwa ein Elektron pro Atom enthält. Obwohl p-Orbitale wesentlich zur chemischen Bindung an der Oberfläche beitragen, kann näherungsweise angenommen werden, dass dieses Band hauptsächlich aus s-Orbitalen aufgebaut ist. Das d-Band hat einen schwächeren Einfluss, kann aber für ein Feintuning von entscheidender Bedeutung sein [49]. An dieser Stelle setzen die Legierungen an. Werden zwei oder mehr Elemente in der richtigen Kombination zusammengebracht, können Liganden-Effekte entstehen, dabei handelt es sich um die Verschiebung der elektronischen Struktur des Hauptelements [50]. Durch den Liganden-Effekt wird die Adsorptionenthalpie der Oberfläche gegenüber der monometallischen Oberfläche verändert. Die Adsorptionenthalpie steht im direkten Zusammenhang zur Aktivierungsenergie und damit entsteht ein großer Einfluss auf die katalytische Aktivität und Selektivität der behandelten Oberfläche. Intermetallische Verbindungen heben sich dabei signifikant von Legierungen ab, da durch die Änderung der Kristallstruktur ein deutlich größerer Einfluss auf die elektronische Struktur der Oberfläche erzielt wird.

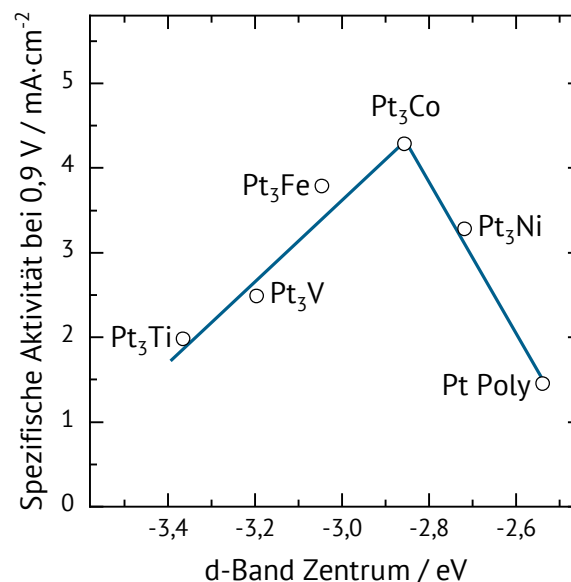


Abbildung 13: Zusammenhang zwischen d-Band Zentrum und katalytischer Aktivität von Pt₃M (M = Ti, V, Fe, Co, Ni) Oberflächen in der Sauerstoffreduktionsreaktion nach [51].

Nikolla et al. [52] zeigten an einem NiSn-System mit Hilfe von Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS), dass die Zugabe von Sn

zu Ni die Adsorption von verschiedenen Spezies wie CH, CO, C und O schwächt und führen dies auf eine Verschiebung des d-Band-Zentrums zurück.

Bei Versuchen zur Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an verschiedenen intermetallischen Pt-Phasen haben Stamenkovic et al. [51] Aktivitätsänderungen in Bezug auf die Lage des d-Band-Zentrums beobachtet. Setzt man die katalytische Aktivität mit dem Zentrum des d-Bandes in Korrelation, ergibt dies einen typischen Volcano-Plot (Abbildung 13). Ist das d-Band-Zentrum zu weit vom Fermi-Niveau entfernt, wird die Aktivität durch die zu schwache Adsorption von Sauerstoff und seinen Intermediaten bestimmt. Befindet sich das d-Band-Zentrum zu nah am Fermi-Niveau, ist die Adsorption zu stark und die Aktivität wird durch fehlende Reaktionsplätze kontrolliert.

2.3.1.2. Ensemble-Effekt

Ein Reaktand kann entweder direkt auf einem Oberflächenatom adsorbieren oder an einem Zwischenraum, an dem er mit mehr als einem Oberflächenatom in Kontakt steht. Ist Letzteres der Fall, kann ein Ensemble-Effekt auftreten. De Koster und van Santen [53] haben an einer Rh(111)-Oberfläche beobachtet, dass für die Dissoziation von CO fünf Rh-Atome als Umgebung notwendig sind. Das Erzeugen von Legierungen kann veranlassen, dass eine bestimmte Kristalloberfläche bevorzugt gebildet wird, in Konkurrenz stehende Ensembles unterdrückt oder Atomabstände optimiert werden. Es gilt zu beachten, dass Liganden-Effekt und Ensemble-Effekt eng verknüpft sind und dass es für Legierungen und intermetallische Phasen häufig nicht möglich ist, diese getrennt zu betrachten. Liu und Nørskov [54] haben am Beispiel der CO-Adsorption an Au/Pd(111)-Oberflächen mit unterschiedlicher Zusammensetzung gezeigt, dass beide Effekte vorliegen, in diesem Fall aber der Ensemble-Effekt überwiegt.

Ergänzt man die zuvor genannten Effekte um die Dispersität auf einer Oberfläche und die daraus resultierenden Ecken und Kanten als geometrische Effekte, wird auch der Begriff der Struktursensitivität verwendet. Ein Beispiel für Struktursensitivität ist die Gasphasenhydrierung von Prenal. Pradier et al. [55] konnten an Pt(111) eine verstärkte Bildung des ungesättigten Alkohols beobachten, während an Pt(110) eine verstärkte Bildung des gesättigten Aldehyds stattgefunden hat. Das bekannteste Beispiel für Struktursensitivität ist wohl der Lindlar-

Katalysator, welcher bereits 1952 entwickelt wurde und aus einem mit Pb vergifteten Pd besteht [56, 57].

2.3.1.3. Sterische Effekte

Sterische Effekte sind vor allem aus der Biokatalyse bekannt. Einige Proteine sind hoch spezifisch für ein bestimmtes Molekül geformt, man spricht vom "Schlüssel-Schloss" Prinzip. Ähnliches kann aber auch für die Oberflächenbeschaffenheit eines Katalysators und die damit verbundene Adsorptionsfähigkeit des Reaktanden gelten. Furukawa et al. [58] zeigten an Rh- und Ru-basierten intermetallischen Verbindungen, dass die Selektivität der Isomerisierung verschiedener Alkene zum trans-Alken vom Kristallgitter abhängt. Sie beobachteten eine deutlich gesteigerte Selektivität der orthorhombischen Pnma-Raumgruppe gegenüber der kubischen $Pm\bar{3}m$ Raumgruppe. Dabei ist auch die sterische Hinderung durch die Restgruppen des Alkens von Bedeutung. Die Gruppe untersuchte ebenso die Selektivhydrierung von Nitroaromaten und konnte am Beispiel der Hydrierung von Nitrostyrol zeigen, dass die Adsorption der Vinylgruppe durch die Wahl des passenden Kristallgitters stark unterdrückt und somit die Selektivität zum Amin signifikant gesteigert werden kann [59].

2.3.1.4. Effekt der Gitterordnung

Das Prinzip der Gitterunordnung wurde bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben. Der Effekt der Gitterordnung zeigt, dass bei gleicher Stöchiometrie und gleichem Kristallgitter nur durch Gitterunordnung Unterschiede in Aktivität und Selektivität eines Katalysators auftreten können. Der Effekt der Gitterordnung kann auch ein sterischer Effekt sein, da durch die höhere Ordnung die idealen Flächen für selektive Katalyse gesteigert werden.

Arbeiten zum Effekt der Gitterordnung kommen bis jetzt ausschließlich aus der Elektrokatalyse. Ein wichtiges Beispiel ist die Sauerstoffreduktionsreaktion an verschiedenen Pt-Verbindungen. Watanabe et al. [60] konnten an intermetallischem PtCo zeigen, dass bei hoher Gitterordnung im Vergleich zum ungeordneten Gitter eine 1,35-fach höhere Aktivität in der ORR erzielt wird. Hodnik et al. [61] konnten auch an der intermetallischen Verbindung PtCu₃ eine gesteigerte Aktivität in der ORR durch eine höhere Gitterordnung nachweisen. In diesem Fall ist das Material durch die höhere Ordnung stabiler gegenüber Korrosion.

2.3.1.5. Oberflächenstabilisierung

Anknüpfend an die Aussagen über den Effekt der Gitterordnung kann davon ausgegangen werden, dass eine intermetallische Phase grundsätzlich stabiler ist als eine Legierung. Unter Reaktionsbedingungen können einzelne Elemente innerhalb der Legierung wandern (Segregation) und damit die Adsorptionseigenschaften des Katalysators dauerhaft verändern, ein Beispiel ist die Clusterbildung von Ni und Cu [62]. In der intermetallischen Phase kann dieses Phänomen nicht auftreten, da die Elemente in der Kristallstruktur fixiert sind. Es müsste eine abweichende Kristallstruktur thermodynamisch begünstigt sein, um größere Änderungen der Anordnung zu beobachten. Auch Korrosion kann, wie in Abschnitt 2.3.1.4 beschrieben, verhindert werden, ein weiteres Beispiel hierfür ist die Verbindung FeSn_2 [19].

Es sind bereits über 6000 binäre intermetallische Verbindungen bekannt. Diese hohe Zahl beinhaltet nicht die ternären und weitere Verbindungen. Die Änderung der elektronischen Struktur, die Stabilisierung von geometrischen Effekten und das Verhindern von Segregation bei wechselnden Temperaturen macht intermetallische Verbindungen zu einem komplexen System, in dem die Effekte häufig nicht klar voneinander trennbar sind. Gleichzeitig zeigen sie das Potential dieser Materialien als neue Elemente für die heterogene Katalyse [7].

2.3.2. Reaktionen an intermetallischen Verbindungen

Durch die in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Effekte können intermetallische Verbindungen eine große Bandbreite an unterschiedlichen Reaktionen katalysieren. Die Fachliteratur behandelt vor allem die Themenschwerpunkte Hydrierung/Dehydrierung [63-65], Oxidation [66, 67], Dampfreformierung [68, 69], Elektrokatalyse [70, 71] und edelmetallfreie Katalyse [72]. Eine Übersicht bieten die Review Artikel von Furukawa und Komatsu [11], beziehungsweise Armbrüster et al. [7]. Die besonderen katalytischen Effekte von intermetallischen Verbindungen können durch Veränderungen der Oberfläche und Kristallstruktur, wie sie beispielsweise bei Oxidationen auftreten, massiv gestört werden. Für eine grundlegende Untersuchung kann es somit hilfreich sein, sauerstofffrei zu arbeiten. Aus diesem Grund werden im Folgenden einige Reaktionen aus dem Bereich der Hydrierung detailliert beleuchtet.

2.3.2.1. Selektivhydrierung von Alkinen

Die Selektivhydrierung von Alkinen zu Alkenen, insbesondere die Hydrierung von Acetylen zu Ethen, gehört zu den Reaktionen, die in der Grundlagenforschung am intensivsten untersucht worden sind. Der wohl bekannteste Katalysator für Selektivhydrierungen ist der Lindlar-Katalysator [56]. Des Weiteren ist die Hydrierung von aliphatischen Alkinen von Bedeutung, in diesem Fall auch unter Berücksichtigung der Stereoselektivität [73].

Hydrierung von Acetylen

Die Acetylenhydrierung ist vor allem in der Produktion von Polyethylen von großem Interesse, da Acetylen in dieser Reaktion als Katalysatorgift wirkt und möglichst reines Ethen benötigt wird. Bei der katalytischen Reinigung von Ethen befindet sich der Katalysator in einer ethenreichen Umgebung und muss das Alkin mit hoher Selektivität hydrieren, da eine Hydrierung des Ethens Verlust an Edukt für die Polymerisation bedeutet. Industriell werden typischerweise Pd-basierte Katalysatoren für die Acetylenhydrierung verwendet [74-76].

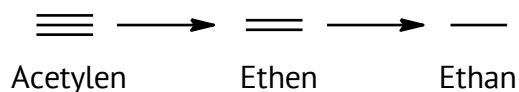


Abbildung 14: Reaktionsweg der Hydrierung von Acetylen.

Bei Experimenten mit verschiedenen intermetallischen Ni_xSn_y -Verbindungen wurde von Onda et al. [77] eine steigende Aktivität mit zunehmendem Ni-Anteil nachgewiesen. Für Ni_3Sn_2 konnte dabei nicht die höchste Aktivität, aber nahezu 100 % Selektivität zum Ethen nachgewiesen werden. Ni_3Sn_4 ist in der Lage, Wasserstoff zu dissoziieren, es findet somit keine Aktivierung von Acetylen oder Ethen statt. Die Autoren führen die Inhibierung der Ethenhydrierung an Ni_3Sn_2 auf eine geometrische Restriktion der Carbinspezies zurück. Kovnir et al. [78] verwendeten einen intermetallischen PdGa-Katalysator in der Acetylenhydrierung und erhielten hohe Selektivitäten und Langzeitstabilität gegenüber dem monometallischen System. Es wird vermutet, dass die starke Isolierung von Pd in PdGa gegenüber monometallischem Pd, aber auch gegenüber GaPd_2 , zu den signifikanten Veränderungen in der Katalyse führt. Die hohe Langzeitstabilität könnte auf kovalente Bindungseigenschaften innerhalb des PdGa-Gitters zurückzuführen sein [79]. Gesteigerte Selektivität zeigten außerdem AuPd [80], Ni_3Ge [81] und $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}$ [82], Letzteres

wurde von den Autoren durch theoretische Vorhersagen entdeckt. Armbrüster et al. [83] stellten $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ her, das Edelmetall und Ni-freie Material weist ähnlich hohe Aktivität wie Pd auf. Eine hohe Ausbeute von 96 % konnte mit PdZn erzielt werden [84].

Hydrierung von 2-Hexin

Um Feinchemikalien und Pharmazeutika zu erhalten, ist eine stereoselektive Hydrierung von Dreifachbindungen von großem Interesse, 2-Hexin eignet sich als Modellsubstanz zur Beurteilung der Stereoselektivität von Katalysatoren [85]. Abbildung 15 zeigt die Hydrierung von 2-Hexin zu cis-2-Hexen und trans-2-Hexen sowie zusätzlich die Vollhydrierung zum n-Hexan. Des Weiteren kann durch Isomerisierung auch 1-Hexen entstehen.

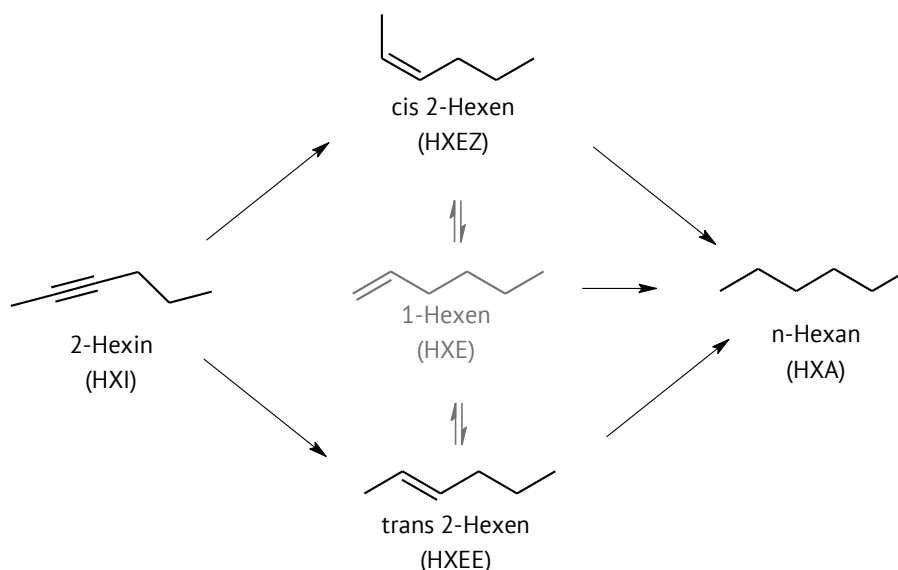


Abbildung 15: Reaktionsnetzwerk der Hydrierung von 2-Hexin.

Die Literatur behandelt grundlegend die Frage der Hydrierung von endständigen und anderen Alkinen. Am Beispiel der Propinhydrierung konnten Bridier und Pérez-Ramírez [86] zeigen, dass ein System aus Cu, Ni und Fe Selektivitäten von bis zu 100 % zum Propen erreicht. Die Autoren schreiben Cu die hohe Selektivität zu, während sie Ni die Aufgabe des Wasserstoffdissoziierens zuschreiben. Fe erwies sich im Gegensatz zu Al als Phasenstabilisator während der Katalysatorsynthese. Es wird nicht näher auf mögliche intermetallische Phasen eingegangen. Liu et al. [87] konnten an verschiedenen Alkinen bei Flüssigphasenhydrierungen zeigen, dass mit Ni_3Ga , Ni_5Ga_3 , Ni_3Sn und Ni_3Sn_2 hohe Umsätze und Selektivitäten bis hin zu Ausbeuten von ca. 90 % möglich sind. Wie schon am Beispiel der Acetylenhydrierung gezeigt, führte ein höherer

Ni-Anteil zu höherer Aktivität bei sinkender Selektivität. Die intermetallischen Phasen konnten höhere Umsätze und Selektivitäten als industrielle Vergleichsmaterialien erreichen, wobei allerdings die Reaktionszeit bis zu 10-fach höher war. Furukawa und Komatsu [88] stellten im gleichen Jahr Ergebnisse mit einem Pd₃Pb-Katalysator vor. Es wurden hauptsächlich Phenylalkine verwendet, welche auch mit hoher Aktivität und hoher Alkenselektivität umgesetzt wurden. Das System erzielte zudem in vielen Fällen ein cis zu trans-Verhältnis von 1:99 und höher und erweist sich somit als hoch stereoselektiver Katalysator.

2.3.2.2. Selektivhydrierung von Benzol

Die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan ist ein etabliertes Industrieverfahren [89]. Um selektiv die Zwischenstufe Cyclohexen zu bilden, werden hohe Anforderungen an den Katalysator und die Reaktionstechnik gestellt [90]. Die selektive Umsetzung zum Cyclohexen ist als Zwischenstufe zum Beispiel für die Herstellung von Carpolactam interessant.

Hierbei wird ein vier Phasen-System aus festem Katalysator, zwei Flüssigphasen und dem gasförmigen Wasserstoff verwendet [91, 92]. Mono- sowie bitmetallische Systeme basieren meist auf Ru als Aktivmetall [90, 93].

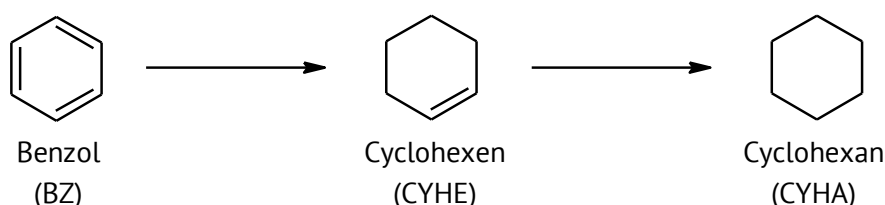


Abbildung 16: Reaktionsweg der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen und Cyclohexan.

Chettibi et al. [94] konnten feststellen, dass Ni auf CeO₂ eine intermetallische NiCe- bzw. Ni₂Ce-Phase bildet, welche die Aktivität der Hydrierung signifikant steigert. Es findet jedoch keine selektive Hydrierung zum Cyclohexen statt. Sun et al. [95] konnten mit einer Ru-Zn-Legierung die bisher höchste Cyclohexenausbeute von 65 % erzielen. Dabei ist neben dem Katalysator auch die Wahl von Additiven und Reaktionssystem entscheidend. Kürzlich haben Miyazaki et al. [96] einen intermetallischen RhBi-Katalysator vorgestellt, der selektiv nur endständige Alkene hydriert und damit Diene regioselektiv zum Monoen umsetzt. Ähnliche Ergebnisse könnten eventuell auch an cyclischen Verbindungen erzielt werden.

2.3.2.3. Selektivhydrierung von α , β -ungesättigten Aldehyden

Die Selektivhydrierung von α , β -ungesättigten Aldehyden stellt eine wichtige Herausforderung im Bereich der Feinchemikalien dar. Hierbei handelt es sich um eine chemoselektive Hydrierung. Es soll entweder die C=C-Bindung oder die C=O-Bindung hydriert werden. Typische monometallische Katalysatoren auf Pt-, Ni- oder Ru-Basis hydrieren selektiv die C=C-Bindung [97]. Interessant ist also eine selektive Hydrierung des Aldehyds zum Alkohol.

Hydrierung von Aceton

Die Hydrierung von Aceton ist keine Reaktion aus dem Bereich der chemoselektiven Katalyse, es kann lediglich eine funktionelle Gruppe hydriert werden (Abbildung 17). Unter hydrierenden Bedingungen reagiert Aceton zu Isopropanol, damit kann grundlegend die Hydrieraktivität an der C=O-Bindung eines Ketons untersucht werden. Von industrieller Bedeutung ist die Rückreaktion, die Dehydrierung von Isopropanol zu Aceton [98].

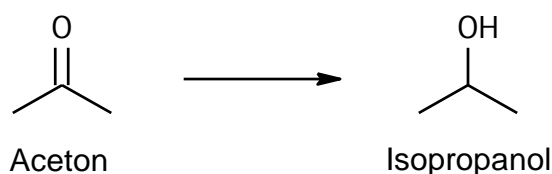


Abbildung 17: Reaktion von Aceton zu Isopropanol.

Hydrierung von Zimtaldehyd

Zimtaldehyd und seine Produkte sind wichtige Substanzen in der Riechstoff-Industrie [99]. Durch seine simple Molekülstruktur eignet sich Zimtaldehyd sehr gut als Modellsubstanz für Experimente an chemoselektiven Katalysatoren. Wie in Abbildung 18 gezeigt, kann sowohl die C=C-Bindung zu Hydrozimtaldehyd (HZAH) als auch die C=O-Bindung zu Zimtalkohol (ZAO) hydriert werden. Durch Hydrierung beider Bindungen erhält man Hydrozimtalkohol [99, 100]. Die C=C-Bindungen des Phenylrings werden aufgrund ihrer hohen Stabilität normalerweise nicht hydriert. An Pt-, Ni- und Ru-Katalysatoren wird in der Regel die C=C-Bindung zum Hydrozimtaldehyd hydriert, dieses gilt auch als das thermodynamisch begünstigte Produkt. Entsprechend ist die Hydrierung des Aldehyds zum Hydrozimtalkohol sowohl als Modellreaktion als auch industriell von Interesse. Eine Auswahl über den Einsatz von intermetallischen

Verbindungen in der Hydrierung von Zimtaldehyd findet sich in Tabelle 2. Bereits 1986 haben Poltarzewski et al. [101] demonstrieren können, dass die Selektivität zum Zimtalkohol gesteigert werden kann, indem Pt in eine Pt-Sn-Legierung überführt wird, welche seitdem immer wieder große Beachtung gefunden hat.

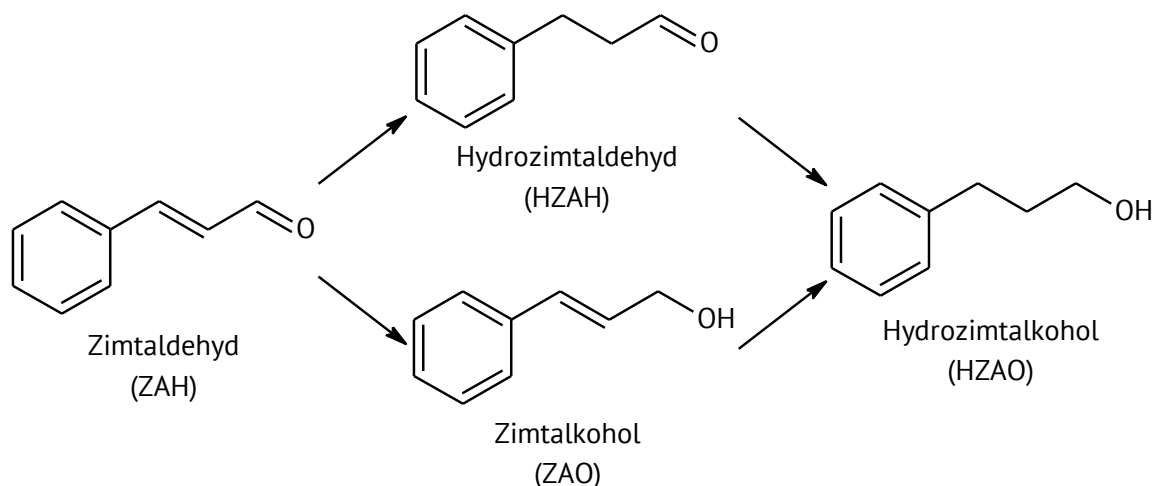


Abbildung 18: Reaktionsnetzwerk der Zimtaldehyd-Hydrierung.

Während anfangs dem sauren Charakter von Sn ein großer Einfluss zugeschrieben wurde, konnten Shi et al. [102] mittlerweile beachtliche Ergebnisse mit intermetallischen Phasen erreichen.

Tabelle 2: Einsatz intermetallischer Verbindungen in der Hydrierung von Zimtaldehyd.

| Intermetallische Verbindung | T / °C | p _{H2} / MPa | X _{ZAH} / % | S _{ZAO} / % | S _{HZAH} / % | S _{HZA0} / % | Quelle |
|--|--------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| Co-Pt/SiO ₂ ^{a)} | 80 | 4 | 28,6 | 78 | 8,8 | 14 | Zheng [103] |
| Cu-Pt/SiO ₂ ^{a)} | 80 | 4 | 10,7 | 35,0 | 60 | 5,2 | Zheng [103] |
| NiSi _x ^{b)} | 80 | 3 | 45,6 | 0,2 | 54,8 | 45 | Chen [63] |
| Pt ₃ Sn/SnO ₂ /rGO ^{c)} | 70 | 2 | 93,9 | 92,5 | 2,1 | 5,4 | Shi [102] |
| Ni ₂ Si/C ^{d)} | 40 | 1 | 97,5 | 1,3 | 87,9 | 10,8 | Zhang [104] |
| Co ₂ Si/C ^{d)} | 60 | 1 | >99 | 59,6 | 11,8 | 27,6 | Zhang [104] |

a) 0,88 mol·l⁻¹ ZAH in Isopropanol, 3,7 g·l⁻¹ Kat., 120 min; b) 0,80 mol·l⁻¹ ZAH in Ethanol, 16 g·l⁻¹ Kat., 120 min;

c) 0,4 mol·l⁻¹ ZAH in Ethanol, 0,0015 g·l⁻¹ Kat., 30 min; d) 0,15 mol·l⁻¹ ZAH in Ethanol, 3,1 g·l⁻¹ Kat., 120 min;

Sie verwendeten intermetallisches Pt₃Sn, welches auf SnO₂-Inseln auf reduziertem Graphenoxid synthetisiert wurde, und konnten nachweisen, dass es vor allem die intermetallische Verbindung ist, die eine gesteigerte Selektivität erzielt. Zheng et al. [103] konnten an Cu-Pt-Legierungen eine

gesteigerte Aktivität und an Co-Pt-Legierungen zusätzlich eine gesteigerte Selektivität gegenüber einem monometallischen Pt-Katalysator beobachten. Auch Pt-freie Systeme wurden bereits veröffentlicht. Chen et. al. [63] konnten die Selektivität von NiSi_x -Katalysatoren verbessern und erreichten nach zwei Stunden Vollumsatz. Kürzlich haben Zhang et al. [104] Ergebnisse mit Silicid-Katalysatoren, die über einen CVD-Prozess hergestellt wurden, veröffentlicht. Es wurde gezeigt, dass ein Co-Silicid ($\text{Co}_2\text{Si}/\text{C}$) ca. 60 % Selektivität zum Zimtalkohol erreicht, während mit Ni ($\text{Ni}_2\text{Si}/\text{C}$) eine C=C-Hydrierselektivität von 90 % erreicht werden konnte.

Hydrierung von Citral und Citronellal

Abbildung 19 zeigt das komplexe Reaktionsnetzwerk von Citral und Citronellal, ausgehend vom Citral.

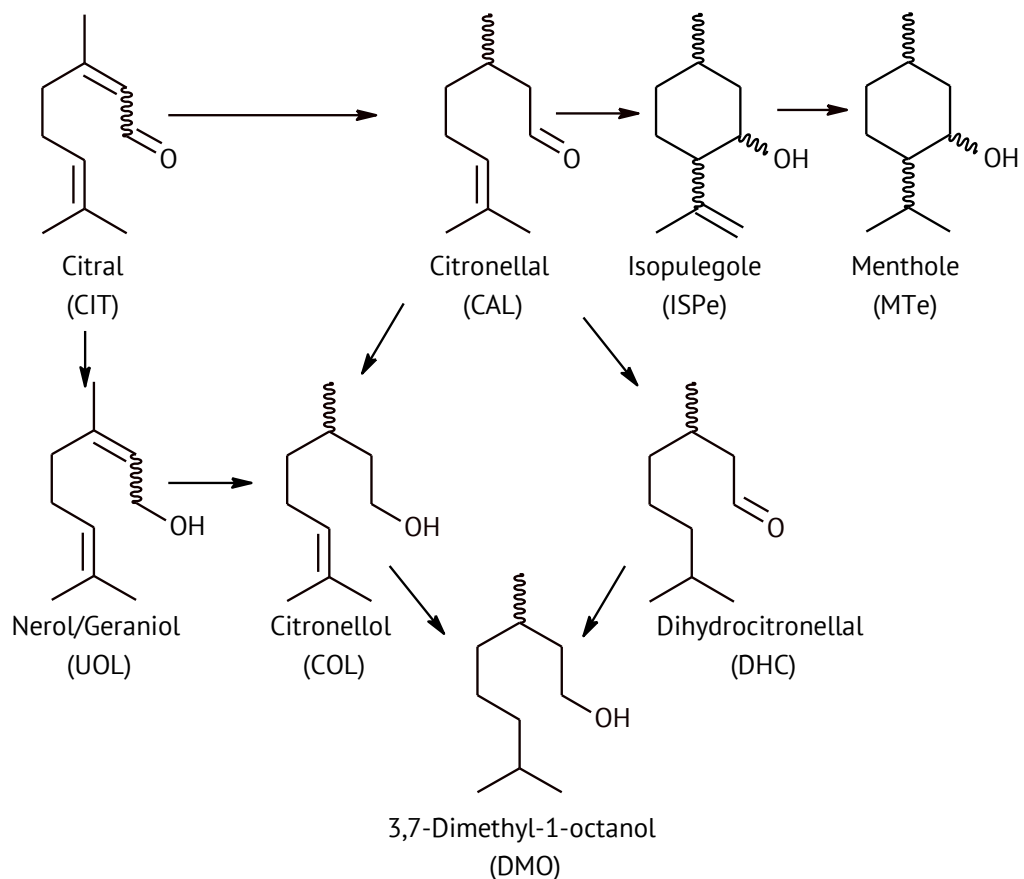


Abbildung 19: Reaktionsnetzwerk von Citral und Citronellal nach [105].

Citral und Citronellal gehören zu einem Stamm wichtiger Aromachemikalien, welche großtechnisch hergestellt werden [106]. Aufgrund ihrer Komplexität eignen sich die beiden auch als Modellsubstanzen für eine Vielzahl von Reaktionen. Es können chemo-, regio- und enantioselektive Hydrierungen, genauso wie Cyclisierungen und Isomerisierungen auftreten [107]. In diesem Abschnitt wird nur die Chemo-selektivität in Bezug auf die Selektivhydrierung von α, β -ungesättigten Aldehyden behandelt. Für den Fall der intermetallischen Verbindungen existiert eine Zusammenfassung von Stolle et al. [108], welche in Tabelle 3 mit Ergänzungen dargestellt wird.

Tabelle 3: Einsatz intermetallischer Verbindungen in der Hydrierung von Citral [108].

| Intermetallische Verbindung | T / °C | p_{H2} / MPa | X_{Citral} / % | S_{Citronellal} / % | S_{Geraniol/Nerol} / % | S_{Citronellol} / % | Quelle |
|---|---------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------|
| Mg ₂ Sn ^{a)} | 140 | 7,5 | 1 | 8 | 61 | 9 | Claus [64] |
| | 175 | 7,5 | 20 | 6 | 68 | 11 | Claus [64] |
| Ru ₃ Sn ^{a)} | | | 8 | 2 | 54 | 9 | Claus [64] |
| Ni ₃ Sn ^{a)} | 180 | 9 | 38 | 37 | 9 | 50 | Hlukhyy [109] |
| Ni ₃ Sn ₂ ^{a)} | | | 13 | 15 | 71 | 14 | Hlukhyy [109] |
| CaNi ₄ Sn ₂ ^{a)} | | | 21 | 22 | 41 | 11 | Hlukhyy [109] |
| Ca _{0,5} Sr _{0,5} Ni ₄ Sn ₂ ^{a)} | | | 17 | 12 | 19 | 1 | Hlukhyy [109] |
| SrNi ₄ Sn ₂ ^{a)} | | | 10 | 2 | 19 | 16 | Hlukhyy [109] |
| MgCo ₆ Ge ₆ ^{a)} | 175 | 7,5 | 17 | 5 | 48 | 5 | Gieck [110] |
| MgCo ₄ Ge ₆ ^{a)} | 180 | 9 | 0 | - | - | - | Gieck [111] |
| SrCo _{4,6} ^{a)} | | | 3 | - | - | - | Hlukhyy [112] |
| Rh-Sn/SiO ₂ ^{b)} | 175 | 8,5 | 48 | 9 | 72 | 9 | Gieck [110] |
| Co ₂ B ^{c)} | 150 | 5 | 97 | 2 | 42 | 48 | Kalyon [113] |
| Ni ₇ B ₃ ^{c)} | | | 100 | 11 | 2 | 68 | Kalyon [113] |
| Ni ₇ B ₃ ^{d)} | 80 | 5 | 94 | 79 | 1 | 12 | Kalyon [113] |

a) 0,58 mol·l⁻¹ Citral in n-Hexan, 100 mg Kat., 150 min; b) 1,11 mol·l⁻¹ Citral in n-Hexan, 465 mg Kat., 100 min;

c) 0,53 mol·l⁻¹ Citral in n-Hexan, 250 mg Kat., 90 min; d) 0,53 mol·l⁻¹ Citral in n-Hexan, 250 mg Kat., 240 min.

Die Reihe beginnt mit der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn von Claus et al. [64], welche gegenüber Ru_3Sn_7 eine gesteigerte Hydrieraktivität und höhere Selektivität zum Geraniol/Nerol aufweist. Gieck et al. [110] konnten im gleichen Jahr eine katalytische Aktivität an der ternären intermetallischen Verbindung $MgCo_6Ge_6$ nachweisen. Spannend wird dieses Ergebnis durch eine weitere Veröffentlichung [111], in der die Verbindung $MgCo_4Ge_6$ im Gegensatz zu $MgCo_6Ge_6$ keine katalytische Aktivität aufwies. Die Autoren schließen daraus, dass die Katalyse nicht nur von den eingesetzten Elementen, sondern auch von der Kristallstruktur und der elektronischen Umgebung abhängt. Hlukhyy et al. [109] konnten an binären und ternären Phasen, welche alle Ni und Sn enthalten, feststellen, dass der Citralumsatz in folgender Reihenfolge steigt: $SrNi_4Sn_2 < Ni_3Sn_2 < Ca_{0,5}Sr_{0,5}Ni_4Sn_2 < CaNi_4Sn_2 < Ni_3Sn$. Die Autoren schließen daraus, dass die Aktivität nicht von der Polarität des Ni abhängt, sondern von der Zusammensetzung und Kristallphase. Kürzlich haben Kalyon et al. [113] mit den Boriden Co_2B und Ni_7B_3 hohe Aktivitäten und Selektivitäten in der Citralhydrierung erreicht. Während an Co_2B bei 97 % Umsatz, Geraniol/Nerol mit einer Selektivität von 42 % erhalten wird, weist Ni_7B_3 eine Citronellal-Selektivität von 79 % (94 % Umsatz) auf. Bei höherem Druck und Temperatur werden sowohl C=O- als auch C=C-Bindung hydriert und es wird Citronellol mit 68 % Ausbeute erhalten.

Hydrierung von Furfural

Es ist ein aktueller Trend, Basischemikalien und Polymere aus Biomasse zu erzeugen, um diese in bestehende Kreisläufe aufzunehmen oder um petrochemische Produkte zu substituieren. Als Beispielsubstanz aus dieser ausgedehnten Gruppe kann Furfural eingesetzt werden. Dieses wird durch Spaltung von Hemicellulose und einer darauffolgenden Dehydratisierung von D-Xylose erhalten. In Abbildung 20 wird dieser Prozess verkürzt dargestellt. Unerwünscht ist die auftretende Acetalisierung mit dem Lösungsmittel Ethanol. Die Reaktion von Furfural zum Furfurylalkohol kann in Grenzen auch als Beispiel für die Selektivhydrierung von α , β -ungesättigten Aldehyden angesehen werden. Für tiefere Einblicke in dieses Themenfeld bietet sich Beispielsweise der Übersichtsartikel von Gandini an [114].

Maligal-Ganesh et al. [115] führten Experimente mit Pt-basierten Nanopartikeln in einer mesoporösen Si-Hülle durch. Dabei verwendeten sie intermetallische Pt_xSn und Pt_xZn Phasen und erzielten 99 % Umsatz bei 97 % Selektivität zum Furfurylalkohol mit $PtSn$ (1:1 Verhältnis). Mit der

gleichen Menge monometallischem Pt wird laut den Autoren ein Umsatz von 24 % erzielt. Durch Änderung des Lösungsmittels und der Reduktionstemperatur konnten Wu et al. [116] die Selektivität von CuNi-Legierungen hin zum Furfurylalkohol steuern und erhielten eine höhere Aktivität und Selektivität als mit den monometallischen Katalysatoren.

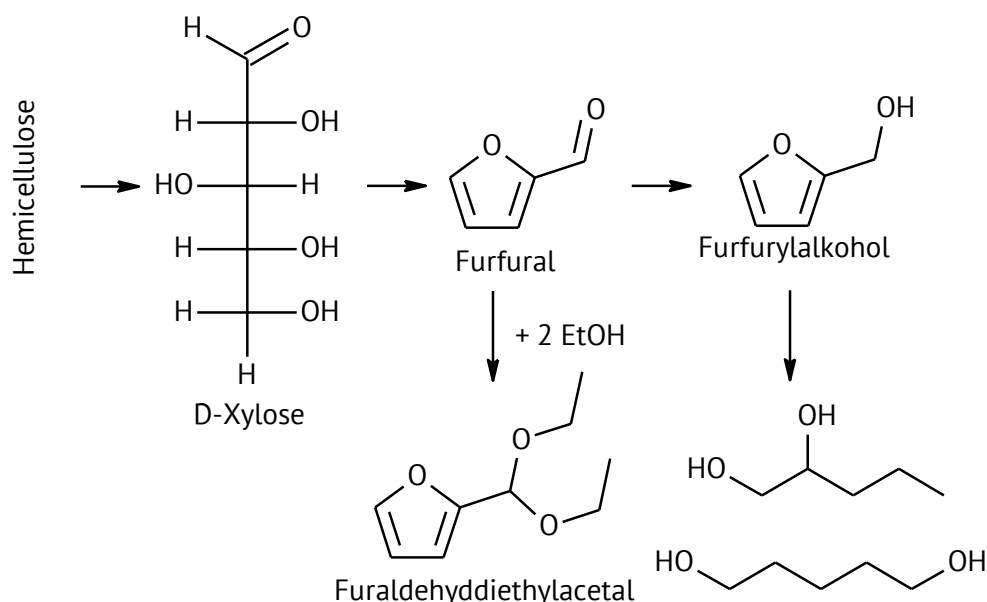


Abbildung 20: Ausschnitt aus dem Reaktionsnetzwerk der Biomasse basierten Furfural und Furfurylalkohol.

Li et al. [117] erreichten mit einem $\text{Ni}_2\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator 99 % Furfurylalkohol-Ausbeute nach 5 h Reaktionszeit (30 bar / 110 °C).

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Erkenntnisse lassen sich ebenso auf ternäre intermetallische Verbindungen übertragen. Die schiefe Komplexität eines solchen Systems spiegelt sich auch im Mangel an Fachliteratur zu ternären Systemen in der Katalyse wider. Der folgende Abschnitt behandelt ausschließlich den Einsatz von Heusler-Verbindungen in der Katalyse.

2.4. Katalyse an Heusler-Phasen

Der Einsatz von Heusler-Phasen in der heterogenen Katalyse ist in der Fachliteratur bis jetzt nur in wenigen Veröffentlichungen zu finden. Hedvall und Hedin [118] untersuchten im Jahr 1935 den Einfluss von Änderungen im Ferromagnetismus von Cu_2MnAl auf die katalytische Umwandlung von CO zu CO_2 . Dabei wurde ein Anstieg der CO_2 -Ausbeute oberhalb der Curie-

Temperatur beobachtet, wobei die Autoren anmerken, dass sie eine einhergehende Änderung der Kristallstruktur nicht ausschließen können. Den Grundstein für diese Arbeit und zwei Patente legte Paluch [119]. Es konnte gezeigt werden, dass SiO_2 -geträgerte Materialien der Zusammensetzung Co_2FeZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, In}$) bzw. Fe_2CoZ ($Z = \text{Al, Si, Ga, In}$) katalytische Aktivität in der Knoevenagel-Kondensation von Benzaldehyd mit Malonsäuredinitril aufweisen. Aber auch in der Oxidation von Phenol wurde eine Aktivität dieser Materialgruppe festgestellt. Das erste von unserer Gruppe veröffentlichte Patent [120] über den Einsatz von ternären intermetallischen Verbindungen vom Typ X_2YZ in der Knoevenagel-Kondensation und in der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) ist die erste Quelle seit den frühen Experimenten von Hedvall und Hedin. Neben den bereits beschriebenen Ergebnissen in der Knoevenagel-Kondensation konnte in den SCR Ergebnissen ein erhöhter N_2O -Umsatz für $\text{Cu}_2\text{FeZ/SiO}_2$ ($Z = \text{Al, Si}$) festgestellt werden. Außerdem zeigten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -geträgerte Zusammensetzungen vom Typ Fe_2MnGa , Fe_2MnSi , Co_2CuAl und Fe_2TiGa unerwartet hohe NO_x -Umsätze. Im zweiten Patent [121] wurden neben Teilen dieser Arbeit auch weitere Ergebnisse in der Knoevenagel-Kondensation und der partiellen Oxidation von Cyclohexan veröffentlicht. Alle Materialien der Zusammensetzung Cu_2NiZ ($Z = \text{Sn, Sb, Al, In, Si, Ga}$) auf SiO_2 zeigten Aktivität in der Knoevenagel-Kondensation. In der partiellen Oxidation von Cyclohexan wurde Zeolith ZMS-5 als Träger verwendet, die Materialien basierten auf den Zusammensetzungen Cu_2CoZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Zn}$) und Co_2CrZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Zn}$). Dabei wurden $\text{Co}_2\text{CrAl/ZSM-5}$ und $\text{Co}_2\text{CrGa/ZSM-5}$ als aktivste Materialien der Co-Reihe identifiziert, $\text{Cu}_2\text{CoAl/ZSM-5}$ und $\text{Cu}_2\text{CoZn/ZSM-5}$ waren die aktivsten Katalysatoren der Cu-Reihe.

Kurz nach Einreichung des ersten Patents [120] veröffentlichten Kojima, Kameoka und Tsai [122] Versuche an zwölf verschiedenen Heusler-Verbindungen. Sie konnten in der Hydrierung von Propin zeigen, dass Co_2FeGe eine gesteigerte Aktivität gegenüber reinem Co aufweist. Auch in der katalytischen Oxidation von CO sind Heusler mit $X = \text{Co}$ am aktivsten. Co_2TiSn erhält seine Aktivität auch nach einem Heiz-/Kühl-Zyklus, was die Autoren auf die hohe Oxidationsstabilität des Materials zurückführen. In einer weiteren Veröffentlichung der gleichen Gruppe [123] wurden Kombinationen vom Typ Co_2YZ ($Y = \text{Mn, Fe; Z = Ga, Ge}$) in der Selektivhydrierung von Alkinen eingesetzt und erreichten hohe Selektivitäten selbst bei 100 % Alkin Umsatz. Dabei konnten die Autoren an $\text{Co}_2\text{FeGa}_y\text{Ge}_{1-y}$ zeigen, dass die Substitution von Ge gegen Ga zwar die Reaktionsrate

steigert, aber die Selektivität bei höheren Temperaturen senkt. Dies führten sie auf einen Ensemble-Effekt zurück. Durch die partielle Substitution von Fe gegen Mn in $\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ge}$, konnte die Selektivität maximiert werden, in diesem Fall wird von einem Liganden-Effekt ausgegangen. Es ist somit möglich die separate Feinabstimmung von Ensemble-Effekt und Liganden-Effekt an einem Heusler Katalysator durchzuführen. Oliveira et al. [124] zeigten Ende 2017, dass die Kombination FeCoZ ($Z = \text{Mo}, \text{Cu}, \text{Sn}$) in verschiedenen Zusammensetzung Aktivität in der Styrol Oxidation aufweist. Insbesondere die Halb-Heusler-Verbindung FeCoSn weist einen Umsatz von über 70 % und eine Selektivität zum Wunschprodukt von mehr als 50 % auf.

High-Throughput-Experimente von Schwanke et al. [70] an einem System aus $\text{Ni}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{Cr}_z\text{O}_x$ für die elektrochemische Wasserspaltung zeigten, dass eine ungefähre 2:1:1 Stöchiometrie der drei Metalle die höchste elektrische Stromdichte erreicht und damit am besten als Katalysator geeignet sein sollte. Die Autoren sprechen jedoch nicht von intermetallischen Phasen oder Heusler-Phasen, es wurden keine Untersuchungen in dieser Hinsicht genannt.

3. Experimenteller Teil

3.1. Synthese der Katalysatoren

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von ternären Katalysatoren hergestellt mit dem Ziel, eine Heusler-Phase zu bilden. Die präparierten Katalysatoren wurden systematisch nach folgendem Schema benannt:

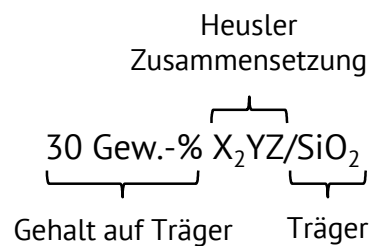


Abbildung 21: In dieser Arbeit verwendetes Schema der Materialbenennung.

Der Träger wird in diesem Fall also mit 70 Gew.-% veranschlagt, während die Summe aller weiteren Elemente einen Massenanteil (ω_{Heusler}) von 30 Gew.-% ergibt.

Die verwendeten Materialien wurden über Co-Imprägnierung hergestellt¹. Die Masse (m) des jeweils einzusetzenden Präkursors k für einen definierten Heusler Gehalt (ω_{Heusler}) ergibt sich nach Gleichung 4:

$$m_{\text{Präkursor},k} = \left(\frac{\omega_{\text{Heusler}}}{1-\omega_{\text{Heusler}}} \right) \frac{m_{\text{Träger}} \cdot M_{\text{Präkursor},k} \cdot \nu_{\text{Heusler},k}}{\sum (M_{\text{Element},i} \cdot \nu_{\text{Heusler},i}) \cdot \nu_{\text{EP},k}} \quad 4$$

Für die Gleichung ist somit die molare Masse (M) des Präkursors und die Stöchiometrie (ν) des für die Synthese entscheidenden Elementes im Präkursor (EP) genauso wichtig wie die molare Masse aller für den Heusler benötigten Elemente i und deren Stöchiometrie im Heusler.

3.1.1. Synthese über Co-Imprägnierung

Die Materialien wurden über eine Co-Imprägnierung (siehe Kapitel 2.1.1) orientiert an Wang et al. [125] synthetisiert. Alle Materialien in Kapitel 4.1 und 4.2 basieren auf dieser Route und

¹ Es wurde zudem versucht, ein Vollmaterial über eine Sol-Gel Route herzustellen. Eine Zusammenfassung hierzu findet sich im Anhang in Kapitel 6.2

wurden als 30 Gew.-% X_2YZ/SiO_2 hergestellt. Die Arbeitsschritte sind in Abbildung 22 vereinfacht dargestellt.

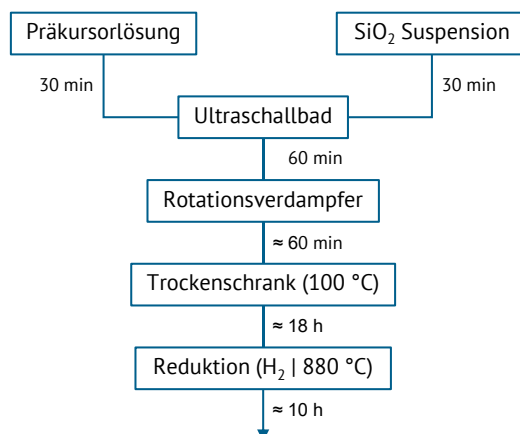


Abbildung 22: Arbeitsschritte der Synthese über Co-Imprägnierung.

In einem 250 ml Rundkolben wurden 5 g pyrogenes Siliziumdioxid (SiO_2 ; $d_p = 7$ nm) in 50 ml Methanol suspendiert und für 30 min im Ultraschallbad behandelt. In einem weiteren Rundkolben wurden verschiedene Präkursorsalze (in der Regel Nitrate; siehe Tabelle 4) in der Heuslerstöchiometrie (X_2YZ) in etwa 50 ml Methanol für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Als Beispiel dient 30 Gew.-% Cu_2CoSn/SiO_2 mit 14 mmol (3,27 g) Kupfer(II)-nitrat Pentahemihydrat, 7 mmol (2,05 g) Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat und 7 mmol (1,59 g) Zinn(II)-chlorid Dihydrat.

Tabelle 4: Liste der für die Synthese eingesetzten Präkursorsalze.

| Element | Salz | n H ₂ O | M / g·mol ⁻¹ | Element | Salz | n H ₂ O | M / g·mol ⁻¹ |
|---------|-----------------------------------|--------------------|----------------------------|---------|--|--------------------|----------------------------|
| Al | Al(NO ₃) ₃ | 9 | 375,13 | Mn | Mn(NO ₃) ₂ | 4 | 251,01 |
| Ce | Ce(NO ₃) ₃ | 6 | 434,22 | Ni | Ni(NO ₃) ₂ | 6 | 290,80 |
| Co | Co(NO ₃) ₂ | 6 | 291,04 | Sb | Sb(CH ₃ CO ₂) ₃ | 0 | 298,89 |
| Cu | Cu(NO ₃) ₂ | 2,5 | 232,59 | Si | Si(OC ₂ H ₅) ₄ | 0 | 208,33 |
| Fe | Fe(NO ₃) ₃ | 9 | 404,00 | Sn | SnCl ₂ | 2 | 225,64 |
| Ga | Ga(NO ₃) ₃ | 5,5 | 354,82 | Ti | (NH ₄) ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ | 1 | 294,00 |
| In | In(NO ₃) ₃ | 2 | 336,86 | Zn | Zn(NO ₃) ₂ | 4 | 261,45 |
| La | La(NO ₃) ₃ | 6 | 433,01 | | | | |

Die Salzlösung wurde zur SiO₂-Suspension gegeben und das Gemisch für eine weitere Stunde im Ultraschallbad behandelt. Das Lösungsmittel wurde destillativ bei 50 °C (Rotationsverdampfer) bis zur Trockne entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde bei 100 °C für 18 h getrocknet und anschließend in einem volumetrischen 1:1 Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff reduziert ($\dot{V}_{\text{Gesamt}} = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Im Laufe der Arbeit wurde die Synthese der Katalysatoren, insbesondere die Reduktion, optimiert. Hier wurde der nach der Co-Imprägnierung und Trocknung resultierende Feststoff für 18 h bei Raumtemperatur gelagert und anschließend in einem volumetrischen 1:1 Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff reduziert ($\dot{V}_{\text{Gesamt}} = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Dabei wurde der Ofen mit einer 10 K·min⁻¹-Rampe von Raumtemperatur auf 800 °C Schüttungstemperatur geheizt. Diese Syntheseroute wurde in Kapitel 4.3 entwickelt und für alle Materialien in Kapitel 4.4 verwendet. Das ursprüngliche sowie das optimierte Temperaturprogramm der Reduktion ist in Abbildung 23 vergleichend dargestellt, die verwendete Apparatur wird in Abschnitt 3.1.2 beschrieben.

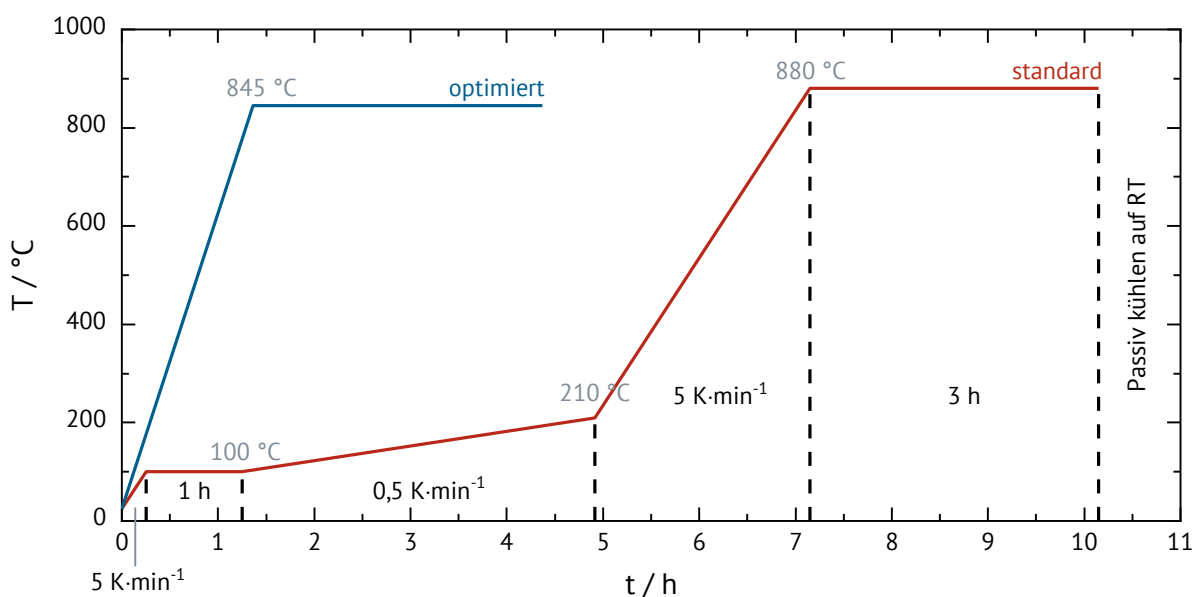


Abbildung 23: Programmieretes Temperaturprofil der ursprünglichen sowie der optimierten Reduktion.

3.1.2. Reduktionsapparatur

Zur Herstellung der Materialien wurde ein in der Arbeitsgruppe entwickelter und gebauter Festbettquarzrohr-Reaktor verwendet. Die Apparatur wurde in doppelter Ausführung gebaut und wird im Fließbild (Abbildung 24) dementsprechend dargestellt.

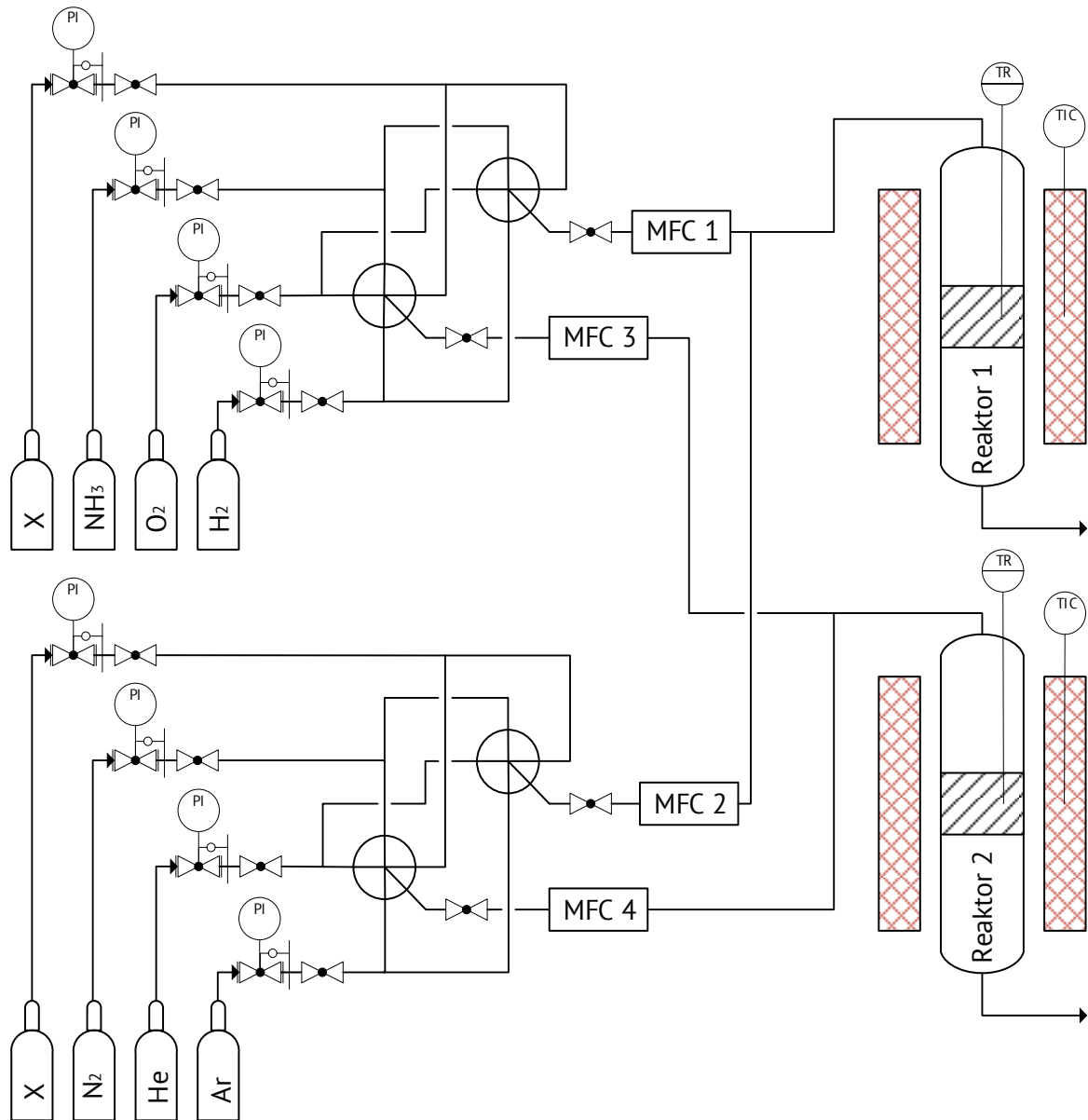


Abbildung 24: Fließbild der Reduktionsapparatur.

Für eine verständlichere Beschreibung wird von einem Reaktor ausgegangen. Kern der Apparatur ist ein vertikal aufgehängter 30 cm langer Rohrofen der Fa. Carbolite Gero mit einem Rohrinne Durchmesser von 3,8 cm. Die Maximaltemperatur liegt bei 1200 °C und ist in der Mitte des Ofens auf einer Länge von ca. 6 cm konstant. Das zu reduzierende Material wird als Schüttung in einem Quarzrohr ($\varnothing = 3$ cm) mit Fritte platziert, welches an den Enden mit Metallschraubverschlüssen und Vitonringen abgedichtet wird. Beide Schraubköpfe sind mit einer seitlichen Öffnung ausgestattet, über die Gase zu- und abgeführt werden. Der Kopf ist zudem mit einem Pt100-Widerstandsthermometer ausgestattet, welches zur Temperaturaufzeichnung in der Schüttung dient. Die Gase werden über zwei computergesteuerte Mass Flow Controller (MFC)

dosiert. Dabei wird ein MFC mit Reaktivgasen beschickt, welche über ein 4-Wege-Ventil ausgewählt werden können. Der zweite MFC wird ebenfalls über ein 4-Wege-Ventil beschickt, in diesem Fall mit Inertgasen. Die Separation in Reaktivgasen und Inertgasen bietet große sicherheitstechnische Vorteile, da es nicht möglich ist, zum Beispiel Sauerstoff und Wasserstoff gleichzeitig zu dosieren und damit explosive Gemische zu bilden.

3.2. Katalytische Testreaktionen

Diese Arbeit beinhaltet zum einen ein katalytisches Screening verschiedener Reaktionen aus dem Bereich der Hydrierung (siehe Kapitel 4.2), welches an der Multibatchapparatur durchgeführt wurde. Zum anderen wurde mit Hilfe eines 300 ml-Batchautoklaven eine intensivere Betrachtung der Hydrierung von Zimtaldehyd durchgeführt (siehe Kapitel 4.4).

3.2.1. Multibatch (Fünffach Parallelreaktor)

3.2.1.1. Aufbau

Abbildung 25 zeigt die verwendete fünffach Parallelreaktor (Multibatch) Apparatur, welche von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Claus an der TU Darmstadt zur Verfügung gestellt wurde.

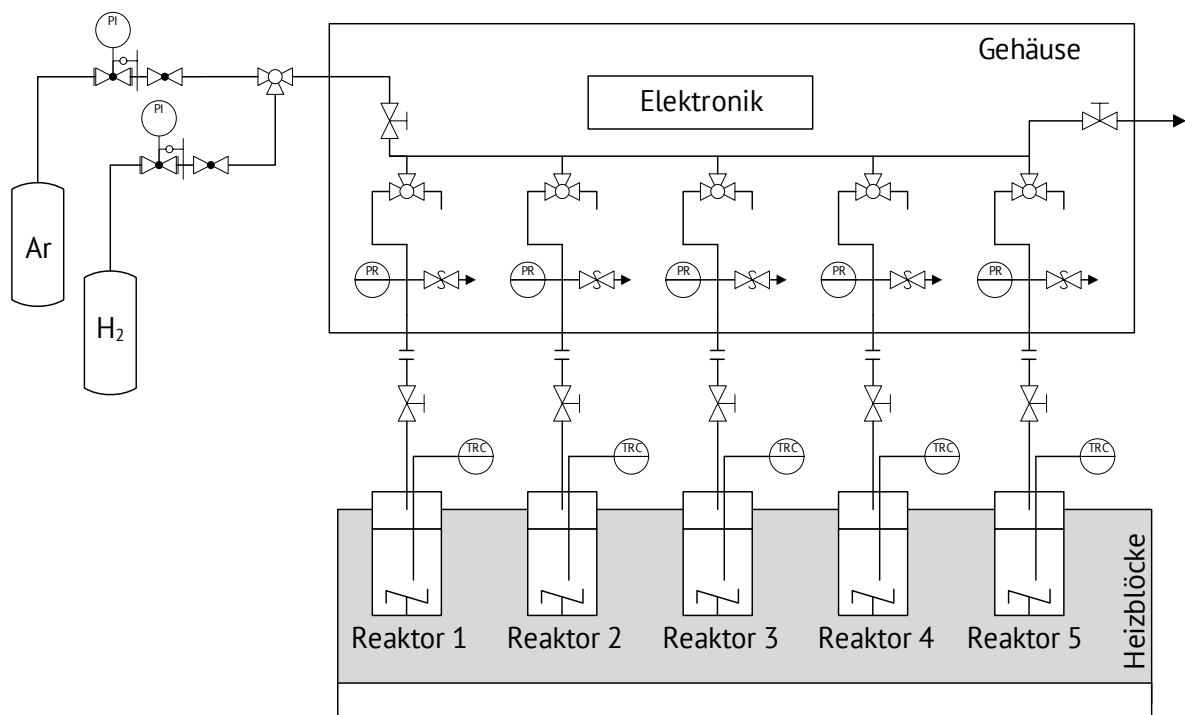


Abbildung 25: Fließbild der verwendeten Multibatchapparatur [126].

Diese besteht aus fünf gleichartigen Edelstahlautoklaven mit je einem Volumen von 50 ml. Die Gasversorgung kann über ein 3-Wege-Ventil zwischen Argon und Wasserstoff wechseln. Die Apparatur verfügt über einen Haupthahn für die Gasversorgung und einen Haupthahn zum Entgasen. Jeder der fünf Autoklaven kann über Schnellkupplungen in das System aufgenommen und wieder ausgebaut werden. Durchmischung in den Autoklaven erfolgt über Kreuzrührfische welche von einem Magnetrührer unter der Apparatur angetrieben werden. Die Autoklaven werden in individuell steuerbare Heizmäntel eingelassen. Die Temperatur in der Flüssigphase sowie der Druck werden für jeden Reaktor einzeln aufgezeichnet. Durch Gashähne für jeden Autoklav lässt sich der Druck einstellen. Die individuelle Steuerung und Aufzeichnung von Druck und Temperatur ermöglicht ein schnelles Screening von verschiedenen Katalysatoren oder Reaktionen.

Ein Nachteil der Anlage ist, dass während der Reaktion die Probeentnahme entfällt, sodass für einzelne Reaktoren kein Konzentrationsverlauf über die Zeit ermittelt werden kann.

3.2.1.2. Durchführung

Die fünf Reaktoren wurden mit 50 mg Katalysator, 1 ml Edukt, 0,1 ml internem Standard sowie 25 ml Lösungsmittel beladen und verschlossen (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Eingesetzte Mengen sowie Reaktionszeit der Experimente im Multibatchreaktor.

| | |
|--------------------------|--------|
| $m_{\text{Katalysator}}$ | 50 mg |
| V_{Edukt} | 1 ml |
| $V_{\text{Tetradecan}}$ | 0,1 ml |
| $V_{\text{n-Hexan}}$ | 25 ml |
| t_{Reaktion} | 2 h |

Durch Spülen mit Argon (3 · 20 bar) wurden die Reaktoren inertisiert und im Anschluss mit Wasserstoff (3 · 20 bar) gespült. Die Reaktoren wurden innerhalb von 20 min auf Reaktionstemperatur erhitzt, dann mit dem gewünschten H₂-Druck beaufschlagt und auf höchster Stufe gerührt. Nach 2 h wurden die Autoklaven zum Beenden der Reaktion im Wasserbad abgekühlt, entspannt und geöffnet. Dabei wurde eine Ausbauprobe entnommen.

Die eingesetzten Edukte und die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck) für alle Experimente werden in Tabelle 6 zusammengefasst, und basieren auf den Erfahrungen der AG Claus.

Tabelle 6: Verwendete Edukte mit zugehörigem Lösungsmittel und internem Standard sowie den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur.

| Edukt | Lösungsmittel | Interner Standard | Temperatur / °C | Druck / bar |
|--------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------|
| Citral | n-Hexan | n-Tetradecan | 200 | 30 |
| Citronellal | n-Hexan | n-Tetradecan | 200 | 30 |
| Zimtaldehyd | n-Hexan | n-Tetradecan | 150 | 50 |
| Aceton | n-Hexan | n-Tetradecan | 125 | 50 |
| Benzol | n-Hexan | - | 150 | 50 |
| Furfural | Ethanol | 1,2-Propandiol | 150 | 50 |
| 2-Hexin | n-Tetradecan | n-Decan | 150 | 50 |

3.2.1.3. Analytik

Die Untersuchung der Reaktionsproben wurde an einem Gaschromatographen (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID) vom Typ GC-2010 Plus der Fa. Shimadzu mit Autosampler und Injektorsystem durchgeführt. Im Anhang unter Abschnitt 6.4.1 sind die Charakteristika der Trennsäulen sowie die verwendeten Methoden für die Trennung der verschiedenen Stoffgemische aufgelistet.

Vorbereitung der Proben

Alle Proben wurden mit einem 0,45 µm Spritzenfilter von suspendiertem Feststoff befreit. GC-Vials mit einem Volumen von 2 ml wurden mit 50 µl der filtrierten Reaktionslösung und 1 ml Lösungsmittel (siehe Tabelle 6) befüllt.

Auswertung

Da es sich bei einigen der durchgeführten Reaktionen um etablierte Systeme der Arbeitsgruppe Claus handelt, wurden GC-Methoden und Retentionszeiten übernommen. Der molare relative Kalibrierfaktor (MRF) wurde nach de Saint Laumer et al. [127] über die Verbrennungsenthalpie

der Substanzen geschätzt. Bei der verwendeten Gleichung handelt es sich um die 2015 aktualisierte und vereinfachte Variante [128].

$$MRF_{Laumer,i} = 10^{-3} \cdot \begin{pmatrix} -61,3 + 88,8N_C + 18,7N_H - 41,3N_O + 6,4N_N + 64,0N_S \\ -20,2N_F - 23,5N_{Cl} - 10,2N_{Br} - 1,75N_I + 127N_{benz} \end{pmatrix} \quad 5$$

Eine Liste aller verwendeten Kalibrierfaktoren und Retentionszeiten findet sich im Anhang in Abschnitt 6.4.1.5. Die weitere Auswertung erfolgt mit den allgemein bekannten Gleichungen für Umsatz X und Selektivität S_i :

$$X = \frac{n_{Edukt,0} - n_{Edukt,t}}{n_{Edukt,0}} \quad 6$$

$$S_i = \frac{n_i - n_{i,0}}{n_{Edukt,0} - n_{Edukt,t}} \cdot \frac{v_{Edukt}}{v_i} \quad 7$$

Die Stoffmenge n an Edukt zum Startzeitpunkt wird über eine 100 %-Methode ermittelt. Für Gleichung 8 muss also gewährleistet sein, dass alle Komponenten bekannt und detektierbar sind.

$$n_{Edukt,0} = \sum_i (n_i \cdot v_i^{-1}) \cdot v_{Edukt} \quad 8$$

Dabei muss für jede Komponente auch die Stöchiometrie (v), mit der sie in die Reaktion eingeht, bekannt sein.

3.2.2. Batchautoklav

3.2.2.1. Aufbau

Die zeitlich aufgelösten Versuche an Zimtaldehyd wurden an einem 300 ml-Batchautoklav der Fa. Berghof durchgeführt. Abbildung 26 zeigt den Aufbau der verwendeten Flüssigphasenapparatur.

Der Reaktor ist in eine passend ummantelnde Heizung mit Magnetrührer eingelassen (kreuzförmiges Magnetrührstäbchen im Reaktor). Über ein Nadelventil wird wahlweise Argon oder Wasserstoff (3-Wege-Ventil) in den Reaktor dosiert, die Druckanzeige erfolgte direkt am Reaktorkopf. Über ein weiteres 3-Wege-Ventil ist die Entspannung des Autoklaven gewährleistet. Zudem ist über ein zweites Nadelventil die Entnahme von Flüssigproben möglich, welche durch einen Teflonfilter von Schwebstoffen befreit werden. Die Temperatur wird über die Heizung

eingestellt und angezeigt, des Weiteren wird mit einer separaten Einheit die Temperatur in der Flüssigphase gemessen.

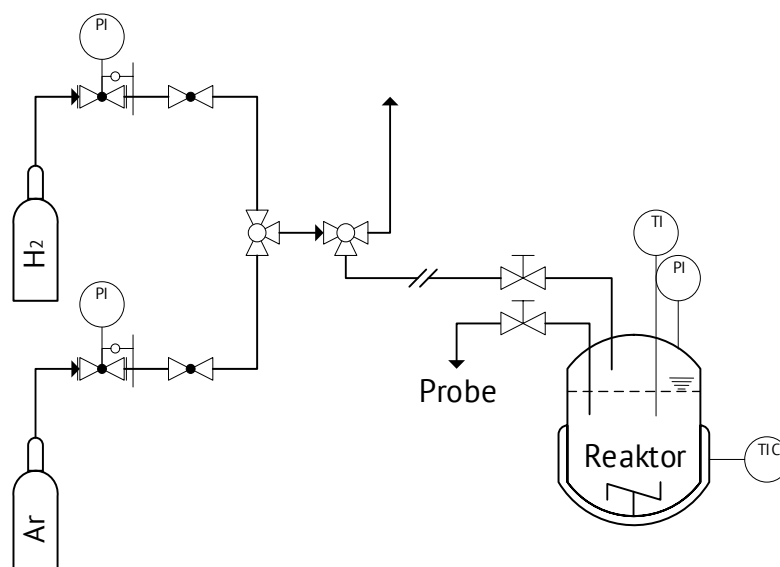


Abbildung 26: Fließbild der verwendeten Apparatur zur Flüssigphasenhydrierung.

3.2.2.2. Versuchsdurchführung

Der Reaktor wurde mit 150 ml Cyclohexan (Lösungsmittel), 1 ml n-Tetradecan (interner Standard), 5 ml trans-Zimtaldehyd² (Edukt), sowie 0,5 g Katalysator beladen und verschlossen. Durch Spülen mit Argon ($3 \cdot 7$ bar) wurde der Reaktor inertisiert und danach mit Wasserstoff ($3 \cdot 20$ bar) gespült. Es folgte die Entnahme einer Einbauprobe und das Beaufschlagen mit Wasserstoff auf 20 bar. Der Reaktor wurde innerhalb von 30 min auf 150 °C Flüssigphasentemperatur erhitzt und mit 300 U/min gerührt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Druck durch weitere Zugabe von Wasserstoff auf 50 bar erhöht und die Rührgeschwindigkeit auf 1000 U/min gesteigert. Diese Bedingungen wurden als Reaktionsstartbedingungen definiert.

Es wurden Proben (ca. 2 ml) in folgendem Intervall entnommen: 0 h, 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h. Nach Ablauf der 5 h wurde der Reaktor von der Gasversorgung getrennt und in einem Wasserbad für ca. 30 min gekühlt. Dem geöffneten Reaktor wurde eine Ausbauprobe entnommen.

² In allen Experimenten wurde trans-Zimtaldehyd verwendet. Zur Vereinfachung wird im weiteren Text immer nur von Zimtaldehyd gesprochen.

3.2.2.3. Analytik

Die Untersuchung der Reaktionsproben wurde an einem Gaschromatographen (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID) vom Typ 6890 der Fa. Hewlett Packard mit Autosampler und Injektorsystem durchgeführt. Im Anhang unter Abschnitt 6.4.2 sind die Charakteristika der Trennsäulen sowie die verwendeten Methoden für die Trennung des Stoffgemisches aufgelistet.

Vorbereitung der Proben

Alle Proben wurden mit einem 0,45 µm-Spritzenfilter von suspendiertem Feststoff befreit und in 1,5 ml GC-Vials gefüllt.

Auswertung

Die Auftrennung im Gaschromatographen ergibt abhängig von den gewählten Bedingungen eine substanzspezifische Zeit t_{Ret} (Retentionszeit), zu der die Substanz detektiert wird. In Abbildung 27 ist ein Beispielchromatogramm für die Experimente an Zimtaldehyd gezeigt, es sind alle detektierten Substanzen zu sehen (der Lösungsmittel Peak bei ≈ 2 min wurde abgeschnitten).

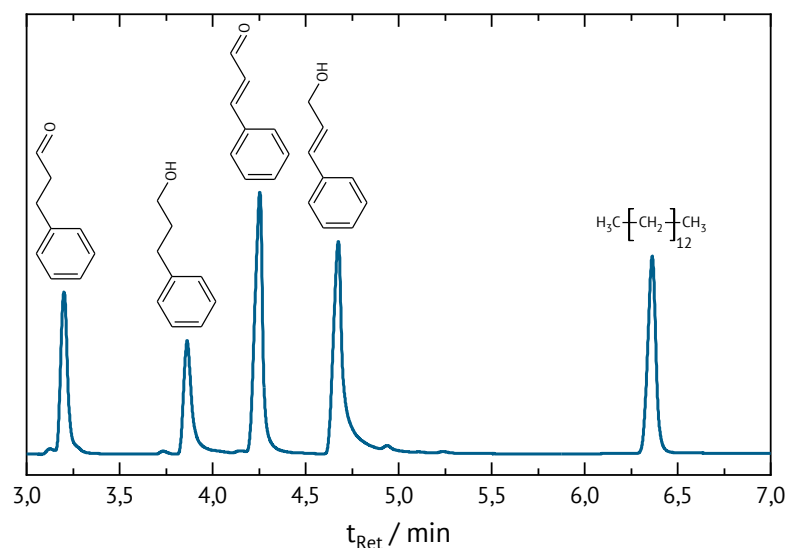


Abbildung 27: Beispielchromatogramm der Zimtaldehyd-Hydrierung mit Hydrozimtaldehyd (3,2 min), Hydrozimtalkohol (3,8 min), Zimtaldehyd (4,3 min), Zimtalkohol (4,7 min) und n-Tetradecan (6,4 min).

Für einen Flammenionisationsdetektor (FID) herrscht ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration (c) einer Substanz (i) und der detektierten Signalfläche (A) dieser Substanz.

$$f_i = \frac{c_i}{A_i}$$

Über diesen Zusammenhang erhält man den substanz- und gerätespezifischen Kalibrierfaktor (f_i). Dieser wurde für Zimtaldehyd (ZAH), Hydrozimtaldehyd (HZAH), Zimtalkohol (ZAO) und Hydrozimtalkohol (HZA0) bestimmt (siehe Anhang Abschnitt 6.4.2.1). Um Signalschwankungen auszugleichen, wurde der Reaktionslösung n-Tetradecan zugeführt. Dieses verhält sich unter den gegebenen Bedingungen inert und sollte seine Konzentration nicht verändern. Man spricht von einem internen Standard. Die Probe zum Zeitpunkt "0 h" jedes Versuchs wurde als Referenz verwendet, um für jede weitere Probe zum Zeitpunkt t einen individuellen Korrekturfaktor (f_{STD}) zu erhalten:

$$f_{STD,t} = \frac{A_{n-tetradecan,0h}}{A_{n-tetradecan,t}} \quad 10$$

Verbindet man Kalibrierfaktor und Korrekturfaktor, lässt sich aus der Signalfläche die tatsächliche Konzentration einer Substanz berechnen.

$$c_{i,t} = f_i \cdot f_{STD,t} \cdot A_{i,t} \quad 11$$

Der Umsatz X wird dann unter Annahme von Volumenkonstanz über die klassische Definition erhalten:

$$X_i = \frac{c_{Edukt,0} - c_{Edukt,t}}{c_{Edukt,0}} \quad 12$$

Dabei wird die Startkonzentration des Edukts $c_{Edukt,0}$ aus der Summe der Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Substanzen unter Berücksichtigung der Stöchiometrie berechnet:

$$c_{Edukt,0} = \sum_i (c_{i,t} \cdot \nu_i^{-1}) \cdot \nu_{Edukt} \quad 13$$

Auch die Selektivität S wird unter der Annahme von Volumenkonstanz klassisch erhalten:

$$S_{i,t} = \frac{c_{i,t} - c_{i,0}}{c_{Edukt,0} - c_{Edukt,t}} \cdot \frac{\nu_{Edukt}}{\nu_i} \quad 14$$

3.3. Charakterisierungsmethoden

3.3.1. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur Bestimmung der Partikelgröße und der Morphologie der verwendeten Materialien wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ JSM-6490LA der Fa. Jeol verwendet. Die Proben

wurden auf Kohlenstoff fixiert und die Oberfläche vor den Messungen in einem Sputter mit ca. 5 - 15 nm Au beschichtet.

3.3.2. Differenzielle Thermoanalyse (DTA)

Temperaturabhängige Phasenübergänge wurden mittels differenzieller Thermoanalyse (DTA) bestimmt. Die Messungen wurden an einem SETARAM-Setsys-16/MS der Fa. Setaram durchgeführt. In einem Fluss aus Stickstoff wurden die Proben mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf $1020 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Aufgezeichnet wurde der Temperaturbereich von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1010 \text{ }^\circ\text{C}$, das verwendete Temperaturprofil ist in Abbildung 28 dargestellt. Die erste Hälfte der Messung dient der Konditionierung.

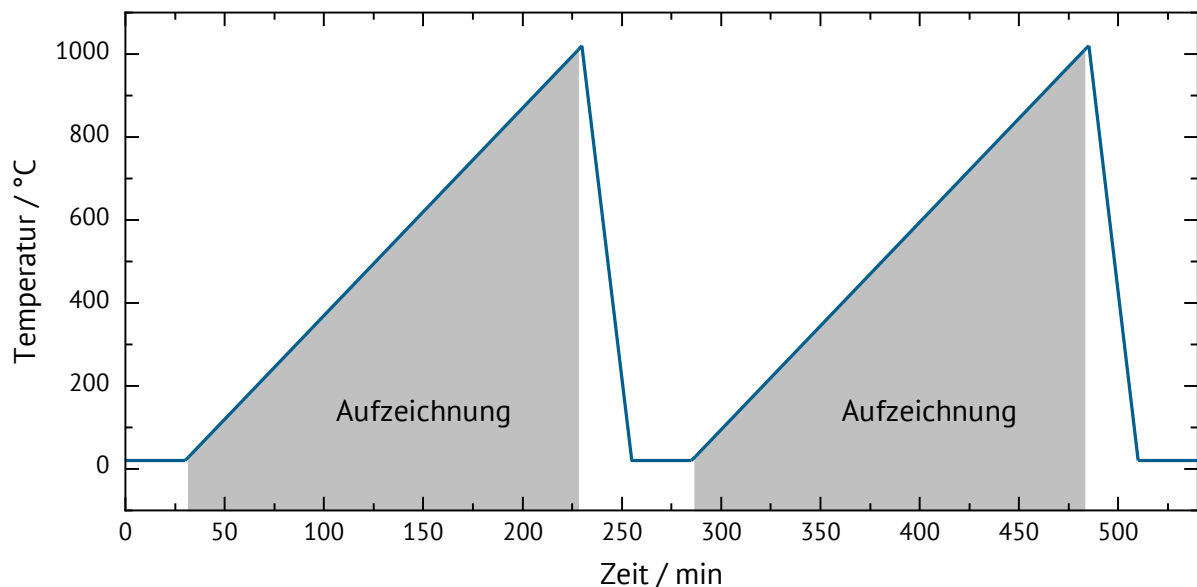


Abbildung 28: Temperaturprogramm der DTA Messungen.

3.3.3. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Phasenzusammensetzung der verwendeten Materialien wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an einem D5005-Diffraktometer der Fa. Siemens bestimmt. Die Messungen wurden mit CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1,540560 \text{ nm}$, $U = 35 \text{ kV}$, $I = 25 \text{ mA}$) in einem Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ und einer Schrittweite von $2\theta = 0,1^\circ \cdot (10 \text{ s pro Schritt})$ durchgeführt. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit der Software QUALX2.0 [129] unter Verwendung der offenen Datenbank "Crystallography Open Database" (COD) [130-134]. Literaturdiffraktogramme und Kristallgitter wurden mit "Mercury" der Fa. CCDC erstellt.

3.3.3.1. Bestimmung der Kristallitgrößen

Für eine höhere Auflösung wurde die Schrittweite auf $2\theta = 0,025^\circ$ (20 s pro Schritt) verringert. Die Kristallitgröße (D_K) der untersuchten Partikel wurde über die Scherrer Gleichung [135] bestimmt:

$$D_K = \frac{K_\beta \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad 15$$

Die Scherrer-Konstante (K_β) für die jeweilige Netzebene (Annahme eines kubischen Gitters) wurde der Arbeit von Langford und Wilson [136] entnommen³. Die Halbwertsbreite (β) wurde über eine Gaußfunktion (erstellt in Origin 2017 der Fa. OriginLab) an Reflexen der 400- und 422-Ebene bestimmt⁴.

3.3.4. N₂-Physisorption

Mittels N₂-Physisorption wurde die spezifische Oberfläche ($S_{\text{spez.}}$) der Materialien bestimmt. Die Messung erfolgte an einem Autosorb-1 der Fa. Quantachrome. Zur Vorbereitung wurden die Proben für 24 h bei 150 °C im Vakuum ($p \leq 10^{-2}$ mbar) getrocknet. Die Messung erfolgte bei 77 K mit Stickstoff als Adsorbat.

Die spezifische Oberfläche wurde durch Linearisieren des vorderen Abschnitts der Adsorptionsisotherme nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) bestimmt [137]. Dabei wurde zunächst über die BET Gleichung die Masse einer Monoschicht adsorbierten Gases (W_m) bestimmt:

$$\frac{1}{W \cdot ((p_0/p) - 1)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad 16$$

Die Gleichung enthält die BET-Konstante (C), welche für Stickstoff-Physisorption im Bereich von 50 bis 250 liegt [138], und das Gewicht des adsorbierten Gases (W) bei einem relativen Druck (p/p^0). Der Druckbereich für die Auswertung wurde nach Rouquerol et al. [139] im Bereich $W \cdot (1-p/p^0) =$ stetig steigend bestimmt.

³ $K_\beta(400) = 1 \mid K_\beta(422) = 1,1527$

⁴ Von der Halbwertsbreite muss der geräteeigene Fehler subtrahiert werden. Dieser wurde an einem Siliziumeinkristall (400) auf $\beta = 0,0596^\circ$ bestimmt.

Die spezifische Oberfläche wurde über Gleichung 17 unter der Verwendung der Avogadro-Konstante (N_A) und der molaren Masse von Stickstoff (M_{N_2}) erhalten.

$$S_{spez} = \frac{W_m \cdot N_A \cdot A_{cs}}{M_{N_2}} \quad 17$$

Als Querschnittfläche (A_{cs}) des Adsorbatmoleküls bei 77 K wurde $0,162 \text{ nm}^2$ verwendet.

3.3.5. Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Messungen wurden bei der BASF SE an einem Osiris-S/TEM der Fa. FEI durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden die pulverförmigen Proben in Ethanol dispergiert und auf Au-Netzen aufgefangen. Die Strahlintensität wurde mit 6 mA und 200 kV eingestellt.

Es wurden sowohl Bright Field (BF) als auch High Angle Anular Dark Field (HAADF)-Aufnahmen angefertigt. Des Weiteren wurde ein energiedispersives Röntgenspektrometer (EDX) verwendet, um die Elementverteilung in den Partikeln zu bestimmen.

3.3.6. Atomabsorptionsspektroskopie

Der Gehalt an verschiedenen Elementen wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) mit einem Gerät AAnalyst 400 der Fa. PerkinElmer bestimmt.

Tabelle 7: Verwendete Parameter für die AAS Messungen.

| Element | Wellenlänge / nm | Linearer Bereich bis / $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ | Flamme |
|---------|---------------------|---|---|
| Cu | 324,8 | 5 | $\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_2$ |
| Ni | 232,0 | 2 | $\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_2$ |
| Sn | 286,3 | 400 | $\text{N}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_2$ |
| Si | 251,6 | 150 | $\text{N}_2\text{O} / \text{C}_2\text{H}_2$ |

Es wurden etwa 20 mg Material nacheinander mit 3 ml konzentrierter Flusssäure, 10 ml Salzsäure und 10 ml Salpetersäure behandelt. Abschließend wurden die Lösungen auf den

elementspezifischen Messbereich (Tabelle 7) verdünnt. Die zugehörige Kalibrierung findet sich im Anhang in Abschnitt 6.3.

3.3.7. Temperaturprogrammierte Reduktion und Oxidation (TPR/O)

Die Versuche zur temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) und Reduktion (TPR) wurden an einem TPDRÖ 1100 der Fa. Thermo Fisher durchgeführt⁵. Die eingesetzte Katalysatormenge wurde so gewählt, dass etwa 5 bis 10 mg Aktivkomponente enthalten sind. Mit einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ wurden TPR Messungen bis 800 °C bzw. 1000 °C in einem Gasstrom aus 5 Vol.-% H_2 in Argon durchgeführt. TPO Messungen wurden mit der gleichen Heizrate aber bis 400 °C in einem Gasstrom aus 5 Vol.-% O_2 in Helium angefertigt. Vor jeder Messung wurde mit dem zugehörigen Inertgas gespült. Abbildung 29 zeigt einen kombinierten Programmablauf aus TPR und TPO.

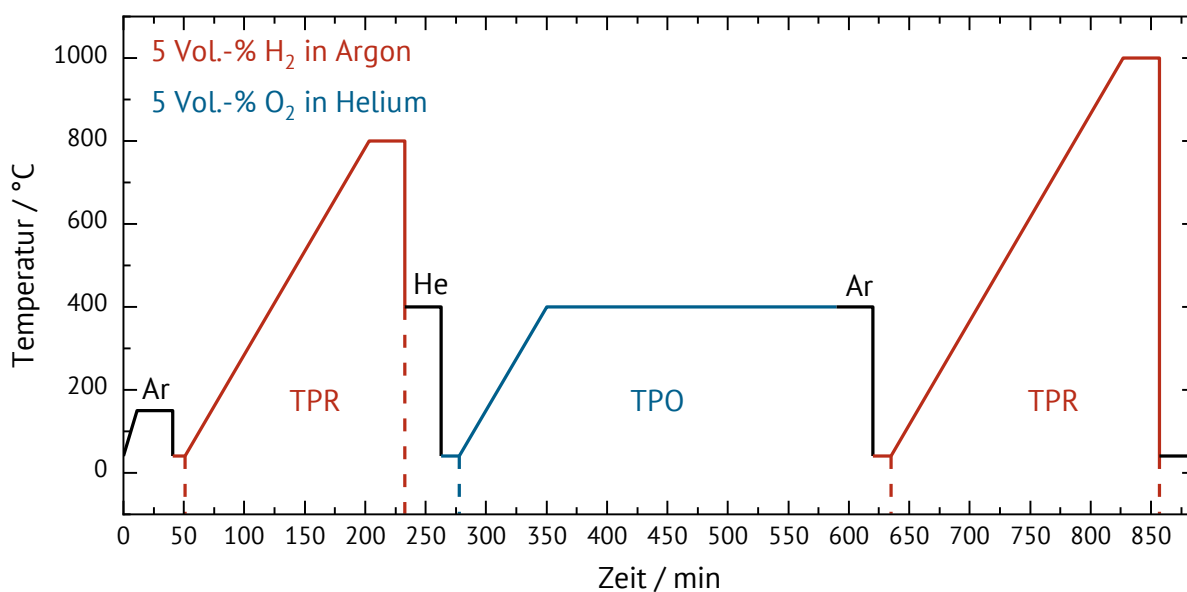


Abbildung 29: Temperaturprofil und Programmablauf der temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation.

⁵ Neben Oxidation und Reduktion wurden auch Versuche aus dem Bereich der temperaturprogrammierten Desorption und H_2 -Chemisorption angestrebt. Diese blieben aber ohne Ergebnis und sind somit nicht Teil dieser Arbeit.

4. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde eine Reihe von Verbindungen mit der Einsatzstöchiometrie Cu_2YZ hergestellt und kristallographisch auf das Vorhandensein einer Heusler-Phase untersucht. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4.1 vorgestellt. Eine Auswahl von fünf möglicherweise geeigneten Materialien wurde in katalytischen Testreaktionen eingesetzt, dies wird in Kapitel 4.2 näher beleuchtet. In Kapitel 4.3 wird dann die Optimierung der Synthese der Elementkombination Cu_2NiSn hinsichtlich der Heusler-Phase beschrieben. Die katalytischen Eigenschaften dieses Materials werden abschließend in Kapitel 4.4 in der Hydrierung von Zimtaldehyd untersucht.

4.1. Bildung von Heusler-Phasen aus ternären Kombinationen vom Typ Cu_2YZ

Eine Reihe von Verbindungen mit der Einsatzstöchiometrie X_2YZ wurde über Co-Imprägnierung nach der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Methode hergestellt. Aus dieser Reihe ergaben sich fünf Materialien, die Indizien zur Ausbildung einer Heusler-Struktur aufwiesen.

4.1.1. Synthesescreening einer Matrix aus Elementkombinationen

Bei allen Materialien wurde Cu als X Element gewählt. Die Positionen Y und Z wurden mit Elementen besetzt, die für die Ausbildung einer Heusler-Phase in Frage kommen [10]. Die Y-Position wurde mit den Elementen Ce, Co, Fe, La, Mn, Ni und Ti besetzt, während die Z-Position durch die Elemente Al, Ga, In, Sb, Si und Sn besetzt wurde. Aus den gewählten Zusammensetzungen ergeben sich 42 verschiedene Materialien, diese Kombinationen sind in Abbildung 30 dargestellt.

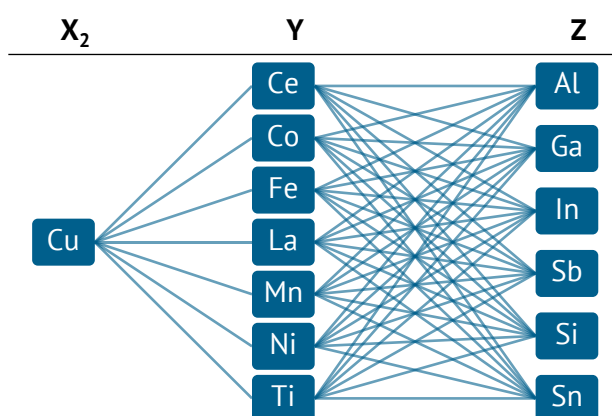


Abbildung 30: Matrix der verwendeten Elementkombinationen für das Synthescreening.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung lassen sich Indizien über die Legierbarkeit der unterschiedlichen Kombinationen ablesen. Umgekehrt lassen sich zudem Materialien identifizieren, die ungeeignet für eine weitere Syntheseoptimierung sind. Die Diffraktogramme der monometallischen und bimetalischen Kristalle wurden zur Interpretation der in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse herangezogen, werden aber zum Erhalt der Übersichtlichkeit nicht weiter aufgeführt. Da es sich um ein reines Screening zur Erkennung von potentiellen Heusler-Phasen handelt, wird in diesem Abschnitt auf eine detaillierte Zuordnung der Reflexe von Fremdphasen verzichtet.

Die in Abbildung 31 gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ weisen große Ähnlichkeiten auf, es handelt sich dabei wahrscheinlich um separierte Cu- bzw. Co-Phasen, welche sich nicht ineinander vermischt haben. Eine interessante Ausnahme bildet das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn}/\text{SiO}_2$, die Reflexe bei $2\theta = 30,2^\circ$ und $42,6^\circ$ deuten auf eine B2-Gitterunordnung hin. Auch bei $25,2^\circ$ lässt sich ein kleiner Reflex beobachten, damit könnte es sich um eine L_{21} -Struktur handeln. Ein anderes Bild zeigt sich durch den Einsatz von Mn als Y-Element (siehe Abbildung 31 rechts).

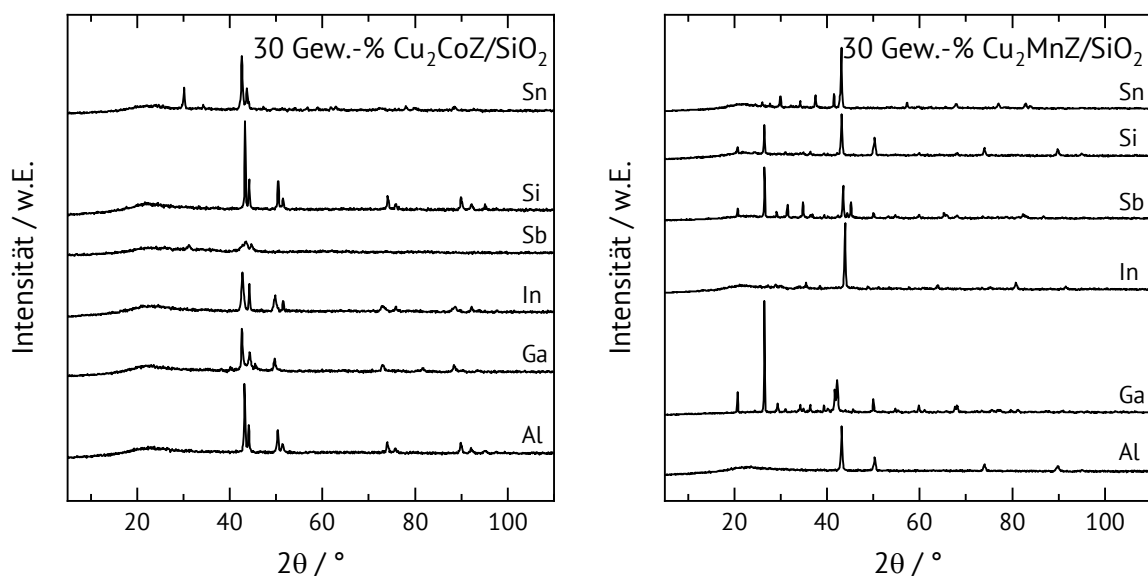


Abbildung 31: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{MnZ}/\text{SiO}_2$.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{MnZ}/\text{SiO}_2$ unterscheiden sich stärker voneinander. Allerdings zeigt keines der hergestellten Materialien aus dieser Reihe Anzeichen einer Heusler-Phase. Die Materialien aus 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CeZ}/\text{SiO}_2$ mit den Z-Elementen

Al, Ga und In ähneln sich in ihren Röntgenpulverdiffraktogrammen (siehe Abbildung 32 links), dies spricht für das Auftreten einer Ce- oder CuCe-Phase. Allerdings weist keines der Diffraktogramme der Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CeZ/SiO}_2$ auf eine Heusler-Struktur hin. In Abbildung 32 rechts sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Materialien aus der Reihe 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeZ/SiO}_2$ dargestellt.

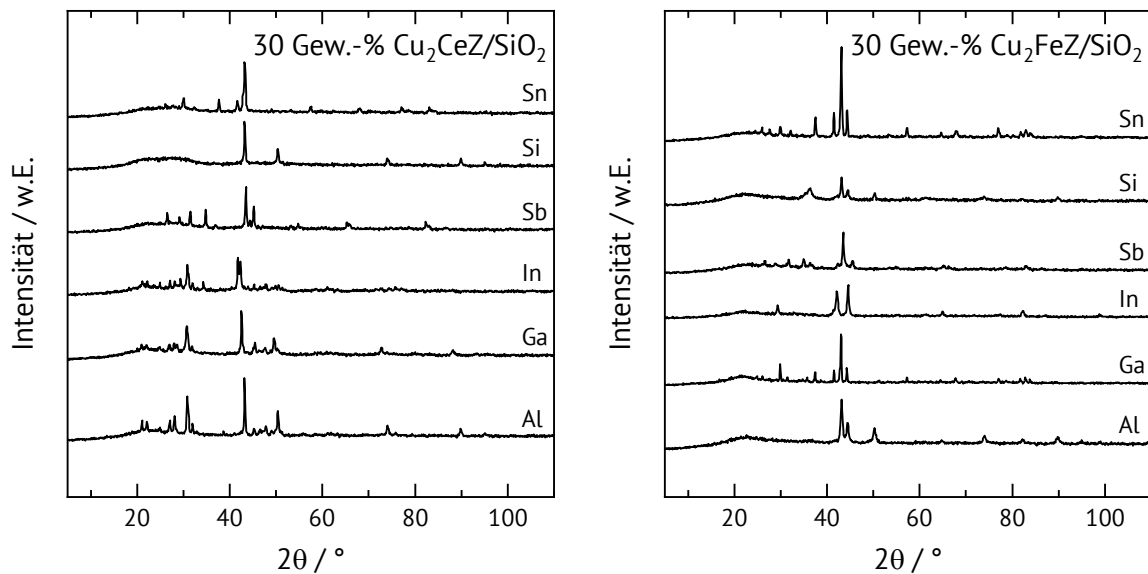


Abbildung 32: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CeZ/SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeZ/SiO}_2$.

Dabei fällt besonders der Doppelreflex bei $2\theta \approx 43^\circ$ und 44° auf. Vermutlich handelt es sich um Ferrosilit, eine Kristallphase aus Fe, Si und O. Das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeSn/SiO}_2$ könnte eine Heusler-Phase sein. Dabei ist zu beachten, dass auch in diesem Fall intensive Ferrosilit-Reflexe vorhanden sind und somit eine konkurrierende Mischphase in relevanter Menge auftritt.

Es wird deutlich, dass sich Si und Al häufiger absetzen und somit nicht die gleiche Phase ausbilden wie die restlichen Z-Elemente. Aus diesem Grund bietet sich auch die in Abbildung 33 gezeigte vergleichende Darstellung der Materialreihen 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YAl/SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YSi/SiO}_2$ an. Dabei bestätigt sich der erste Eindruck, die Diffraktogramme der Materialien mit Si als Z-Element weisen eine hohe Ähnlichkeit auf, gleiches gilt für die Materialien mit Al als Z-Element. Daraus lässt sich schließen, dass diese Elemente unter den gewählten Synthesebedingungen keine Heusler-Phase eingehen. Es ist davon auszugehen, dass sich während der Synthese Aluminiumoxide beziehungsweise Siliziumoxide bilden, welche auch bei hohen Temperaturen

stabil gegenüber der Gasphasenhydrierung mit Wasserstoff sind. Das enthaltene Cu kann zwar die Reduktionstemperatur für das gesamte Material senken, der Effekt ist aber nicht ausreichend.

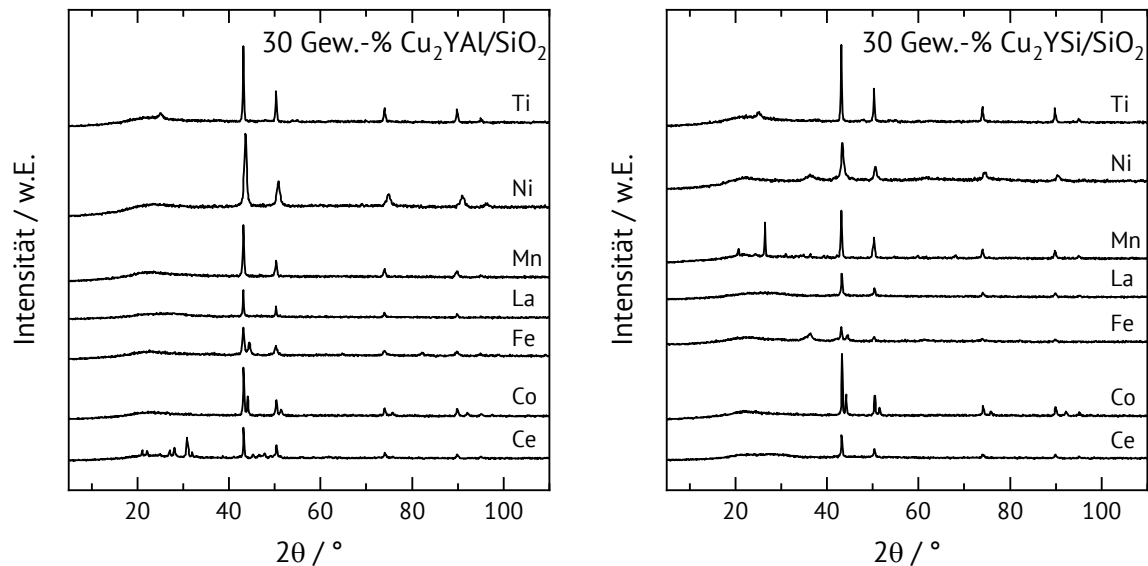


Abbildung 33: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YAl/SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YSi/SiO}_2$.

Ti als Y-Element zeigt sich als schwer reduzierbar. In Abbildung 34 links ist zu erkennen, dass Cu und TiO_2 häufig als separate Phasen vorliegen und das Drittmittel stark überlagern.

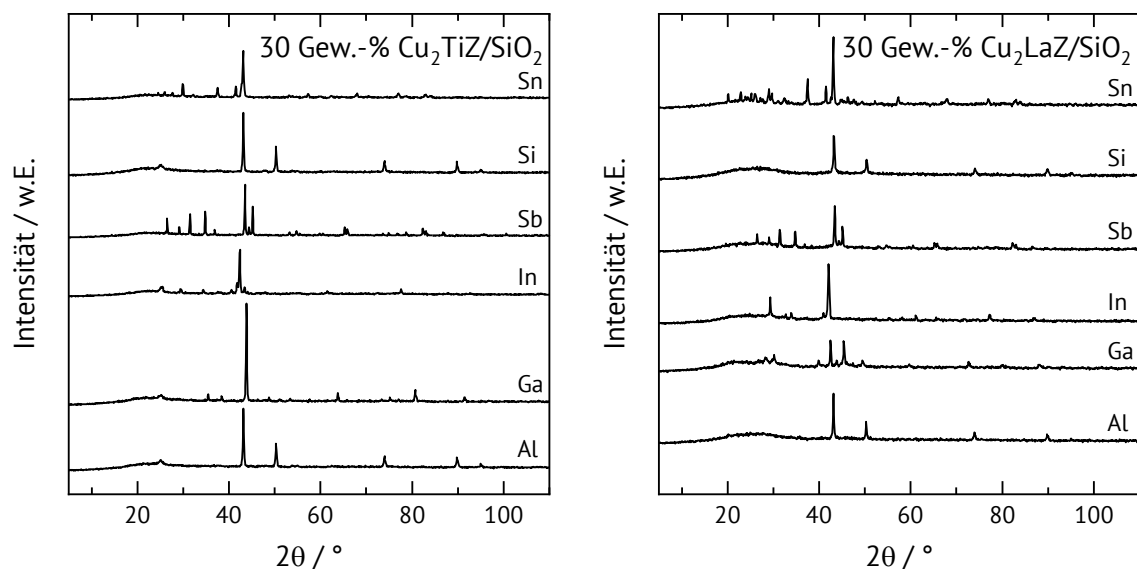


Abbildung 34: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TiZ/SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaZ/SiO}_2$.

In Verbindung mit Sn bilden sich neben TiO_2 auch CuSn-Phasen. In Verbindung mit In lassen sich Reflexe an den passenden Winkeln für Heusler identifizieren, aber auch in diesem Fall liegen Fremdphasen vor. Die CuSn-Phasen werden auch mit La als Y-Element beobachtet (Abbildung 34 rechts). Auch die weiteren Materialien mit La als Y-Element ähneln denen der Ti-Phasen. Es bildet sich dabei nicht TiO_2 , sondern eine $\text{Cu}_2\text{La}_2\text{O}_5$ -Phase. Eine Ausnahme bildet wieder das Material mit In, auch in diesem Fall könnte eine Heusler-Phase gebildet worden sein.

Die Materialien mit Ni als Y-Element sind in Abbildung 35 dargestellt. Die Diffraktogramme zeigen überwiegend Cu- und Ni- Reflexe, allerdings bildet das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ eine Heusler-Phase aus, diese ist von relativ schwachen Fremdphasen geprägt.

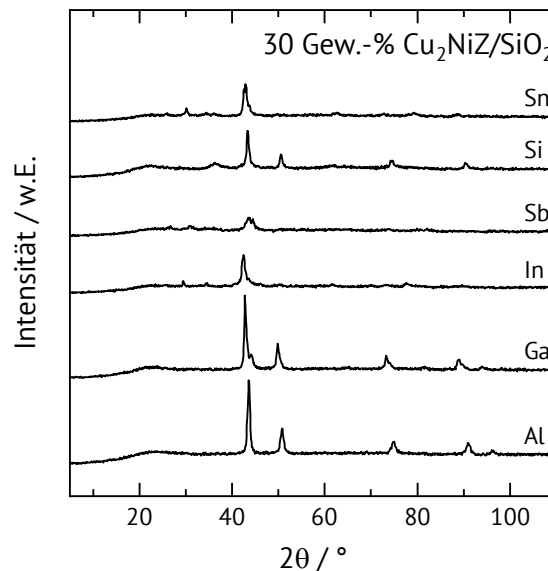


Abbildung 35: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiZ/SiO}_2$.

In Abbildung 36 wird zudem die über N_2 -Physisorption bestimmte Oberfläche von den Materialien mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoZ/SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiZ/SiO}_2$ gegen das Z-Element aufgetragen. Für Ga, Sb und Sn lassen sich gute Übereinstimmungen der Oberfläche beobachten, in diesen Fällen kann also davon ausgegangen werden, dass das Y-Element oberflächenbestimmend ist, bzw. Wechselwirkungen zwischen Co und Z sowie Ni und Z ähnlich sind. Im Fall von Al ist ein etwas größerer Unterschied der spezifischen Oberfläche von ca. $20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ zu beobachten. Die Oberfläche der Si- und In-Materialien unterscheidet sich stark von der jeweils anderen. 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiIn/SiO}_2$ hat eine Oberfläche von $175 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, während 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoIn/SiO}_2$

eine Oberfläche von $260 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufweist. Die Kombination von Co und In reagiert also anders als die von Ni und In. Ähnliches gilt für Si, in diesem Fall wird ein Unterschied von $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen, wobei 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSi}/\text{SiO}_2$ das Material mit der höheren spezifischen Oberfläche ist ($252 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

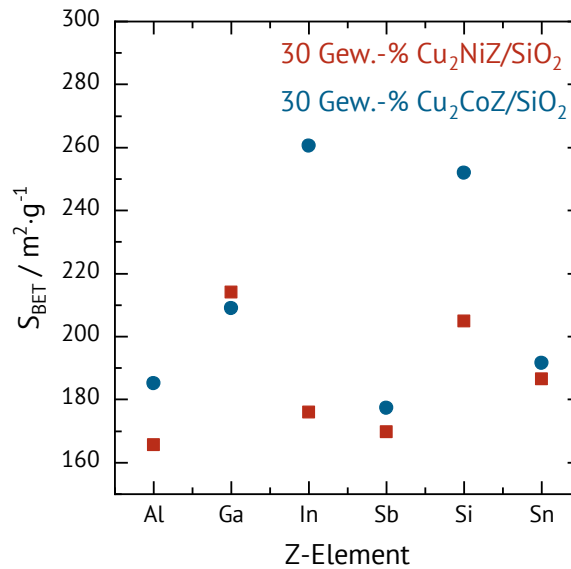


Abbildung 36: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche nach BET vom Z-Element für die Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoZ}/\text{SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiZ}/\text{SiO}_2$.

Es zeigt sich, dass diese drastischen Unterschiede auch in den Diffraktogrammen der jeweiligen Materialien zu erkennen sind (siehe Abbildung 37).

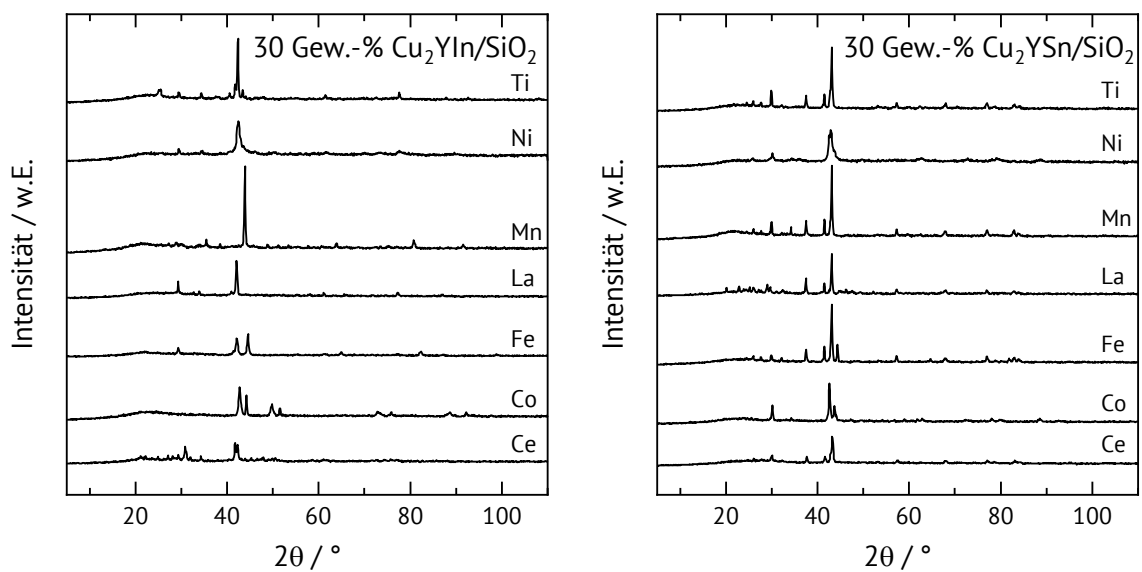


Abbildung 37: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YIn}/\text{SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YSn}/\text{SiO}_2$.

Aus den kristallographischen Messungen ergibt sich, dass die Materialien, welche Sn oder In als Z-Element beinhalten, eine höhere Wahrscheinlichkeit zur Ausprägung einer Heusler-Phase haben. Die Materialien weisen vergleichsweise wenige Reflexe in den höheren Winkelbereichen auf und haben geringere Fremdphasenanteile.

In Abbildung 38 wird eine andere Form der Darstellung gewählt. Die gezeigte Heatmap soll die Daten aus den insgesamt 42 Röntgenpulverdiffraktogrammen möglichst kompakt und damit übersichtlicher veranschaulichen. Dazu wurde zunächst die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall auf den Zentralreflex jedes Diffraktogramms angewendet. Darüber lassen sich eine A2-Gitterunordnung oder Materialien höherer Ordnung des Heusler-Gitters identifizieren (siehe Abschnitt 2.2.2). Es lässt sich eine erste Annahme treffen, wie gut das Heusler-Gitter bereits in der Screening-Synthese ausgebildet wurde. Aus den Daten kann eine semi-objektive Skala erstellt werden, die zu der gezeigten Heatmap führt. Dabei ist zu beachten, dass Intensität und Fremdphasen nicht in die Zuordnung einbezogen wurden.

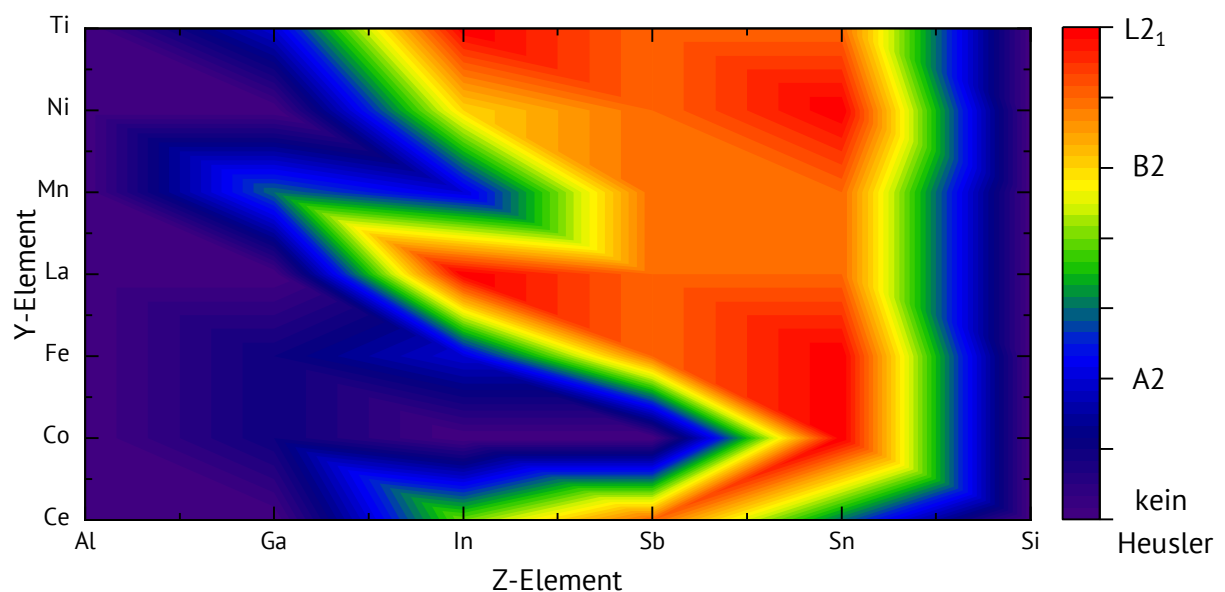


Abbildung 38: Heatmap des Synthese-Screenings Cu₂YZ mit Grad der Ausbildung einer Heusler-Struktur. Andere Kristallphasen wurden vernachlässigt.

Mit Abbildung 38 lassen sich die bereits getroffenen Aussagen weiter verdeutlichen. Al und Si als Z-Element sind nicht dafür geeignet, über den gewählten Syntheseweg, der nasschemischen Synthese, eine Heusler-Struktur zu erhalten. Auch Ga ist wenig geeignet. Materialien mit Sb als Z-Element zeigen sich als schwierig einzuordnen, einige nähern sich der L₂₁ Struktur, keines

bildet diese wirklich aus. Vielversprechend wirken hingegen die Materialien mit Ti, Ni und La als Y-Element, bzw. In und Sn als Z-Element.

Eine mögliche Erklärung für die Trends aus Abbildung 38 könnten die Schmelzpunkte der einzelnen Komponenten bieten, welche in Tabelle 8 zusammen mit den Siedepunkten der Reinkomponenten dargestellt sind. Zunächst kann festgehalten werden, dass der Siedepunkt aller eingesetzten Elemente oberhalb von 1000 °C liegt, wodurch ein Verdampfen der Reinmetalle weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Der Schmelzpunkt des nicht variierten Elementes Cu beträgt 1083 °C. Während der Synthese bei 800 °C kann somit von einer Legierbarkeit von Cu ausgegangen werden. Die Schmelzpunkte der Y-Elemente steigen in der Reihenfolge Ce < La < Mn < Ni < Co < Fe < Ti, vergleicht man diese mit der Heatmap, in der Ce, La und Ti die größten Felder einer möglichen Heusler-Phase zeigen, ist kein klarer Trend zu beobachten.

Tabelle 8: Schmelzpunkt und Siedepunkt der eingesetzten Metalle.

| Element | Symbol | Schmelzpunkt / °C | Siedepunkt / °C |
|----------------|---------------|------------------------------|----------------------------|
| Kupfer | Cu | 1083 | 2567 |
| Cer | Ce | 795 | 3257 |
| Cobalt | Co | 1495 | 2870 |
| Eisen | Fe | 1535 | 2750 |
| Lanthan | La | 920 | 3469 |
| Mangan | Mn | 1245 | 1962 |
| Nickel | Ni | 1453 | 2732 |
| Titan | Ti | 1660 | 3287 |
| Aluminium | Al | 660 | 2467 |
| Gallium | Ga | 30 | 2403 |
| Indium | In | 157 | 2000 |
| Antimon | Sb | 630 | 1750 |
| Silizium | Si | 1410 | 2355 |
| Zinn | Sn | 232 | 2270 |

Während Ce und La die Elemente mit den niedrigsten Siedepunkten aus der Reihe der Y-Elemente sind, hat Ti den höchsten Siedepunkt dieser Reihe. Da auch mit Ni und Co mögliche Elemente zur Ausbildung einer Heusler-Phase identifiziert wurden, ist kein klarer Trend auszumachen. Die Schmelzpunkte der Z-Elemente steigen in der Reihenfolge Ga < In < Sn < Sb < Al < Si und liegen mit Ausnahme von Si deutlich unter denen der Y-Elemente. Si und Al, die beiden Elemente mit den höchsten Schmelztemperaturen, haben keine Heusler-Phase gebildet, in diesem Fall könnte also ein Trend erkennbar sein. Allerdings wurde bereits angebracht, dass diese Elemente auch stabile Oxide bilden können und damit bereits aus der Reihe fallen. Ga als Metall, das bereits nahe der Raumtemperatur schmilzt, ist in der Heatmap nur schwach vertreten und bestätigt somit nicht die Tendenz der Reihe. In und Sn mit ihren vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkten von 157 °C bzw. 232 °C zeigen die höchste Affinität zur Ausbildung einer Heusler-Phase. Ein klarer Trend lässt sich nicht ablesen, selbst Ti mit einem Schmelzpunkt von 1660 °C hat möglicherweise eine Heusler-Phase gebildet. Die Mischung der Metalle kann durch die Ausbildung von Eutektika deutlich niedrigere Schmelzpunkte als die der Einzelmetalle aufweisen. So hat Cu₂NiSn einen Schmelzpunkt von ca. 970 °C. Es ist vorstellbar, dass die Einführung des niedrig schmelzenden Z-Elements hilft, die beiden umgebenden Elemente anzulösen, und damit die Mobilität drastisch zu erhöhen und die Ausbildung der Kristallphase bei niedrigeren Temperaturen zu begünstigen.

Die stark roten Inseln in Abbildung 38 sind die bereits zuvor in diesem Abschnitt identifizierten Materialien, bei denen es sich um 30 Gew.-% Cu₂CoSn/SiO₂, 30 Gew.-%Cu₂FeSn/SiO₂, 30 Gew.-% Cu₂LaIn/SiO₂, 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ und 30 Gew.-% Cu₂TiIn/SiO₂. Auf die kristallographischen Eigenschaften dieser Materialien soll im Folgenden näher eingegangen werden.

4.1.2. Charakteristika der Materialien mit Indizien einer Heusler-Phase

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der fünf Materialien, welche möglicherweise eine Heusler-Phase ausgebildet haben, sind nachfolgend zusammen mit der Zuordnung der Heusler-Phase über die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall dargestellt. Zusätzlich wurde eine Phasenzuordnung durchgeführt, welche der Identifizierung von Fremdphasen dienen soll.

Das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn}/\text{SiO}_2$ (Abbildung 39 links) weist alle nötigen Reflexe für die Ausbildung einer L2_1 -Phase auf, beginnend mit dem schwachen Reflex bei $2\theta = 25,7^\circ$ über den Reflex bei $39,8^\circ$ 2θ bis zu dem intensivsten Reflex bei $42,6^\circ$ 2θ . Auch in den höheren Winkelbereichen von $2\theta = 61,8^\circ$, $78,0^\circ$ und $93,2^\circ$ sind Reflexe für die A2-Phase zu erkennen. In den hohen Winkelbereichen ist die Intensität der B2- und L2_1 -Reflexe grundsätzlich niedriger und diese können nur schwer detektiert werden. Eine Phasenzuordnung zeigt, dass sich neben der Heusler-Phase auch eine Co_3Sn_2 -Phase und eine $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ -Phase gebildet haben. Folglich liegt eine Separation von Cu und Co vor. Die intensivsten Reflexe der Co_3Sn_2 -Phase liegen bei $2\theta = 30,1^\circ$, $42,7^\circ$ und $43,4^\circ$ und überlagern damit zum Teil die für Heusler-Phasen charakteristischen Reflexe. Die $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ -Phase weist insgesamt eine schwächere Intensität auf, wobei auch diese im intensivsten Reflex bei $42,8^\circ$ 2θ enthalten ist.

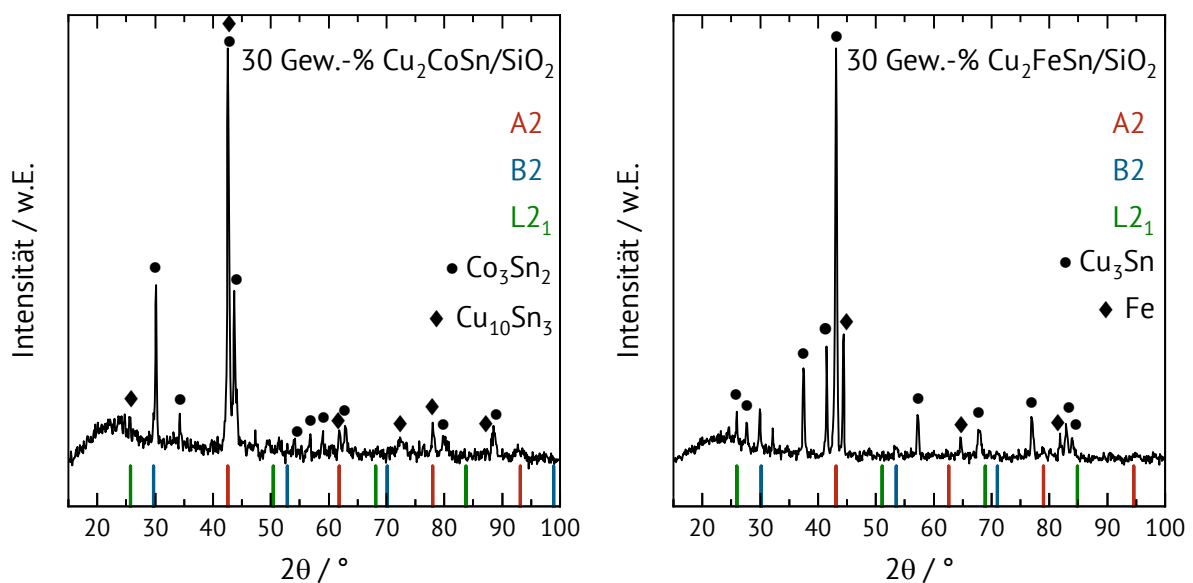


Abbildung 39: Röntgenpulverdiffraktogramm, Zuordnung der Fremdphasen und Zuordnung der Heusler-Phase über die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall für die Materialien: Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn}/\text{SiO}_2$; Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeSn}/\text{SiO}_2$.

Auch im Diffraktogramm von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeSn}/\text{SiO}_2$ (Abbildung 39 rechts) wird eine Phase aus Cu und Sn detektiert, in diesem Fall Cu_3Sn . Dieser Phase sind vor allem die Reflexe bei $2\theta = 37,6^\circ$, $41,6^\circ$, $43,2^\circ$, $57,3^\circ$, $67,9^\circ$, $77,1^\circ$, $82,9^\circ$, und $83,9^\circ$ zuzuordnen. Zudem wird elementares Fe mit Reflexen an den Positionen $44,4^\circ$ 2θ , $64,6^\circ$ 2θ und $81,8^\circ$ 2θ detektiert. Die Heusler-Phase lässt sich im Fall von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeSn}/\text{SiO}_2$ den 2θ Positionen $26,0^\circ$, $30,1^\circ$ und $43,1^\circ$ zuordnen.

Fragen wirft allerdings das Fehlen intensiverer Reflexe bei $62,6^\circ$ bzw. $79,0^\circ$ auf, welche in der Regel zu detektieren sein sollten.

In Abbildung 40 ist das Diffraktogramm des Materials 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaIn}/\text{SiO}_2$ mit Zuordnung der Heusler-Phase an den 2θ Positionen $25,4^\circ$, $29,4^\circ$, $42,1^\circ$ und in den höheren Winkelbereichen insbesondere bei $61,1^\circ$ und $76,9^\circ$ dargestellt. Fraglich bei dieser Zuordnung ist der zu kleine Reflex bei $25,4^\circ$ 2θ , auf die meisten Reflexe passt auch eine Phase aus Cu und In. Die intensivsten Reflexe von Cu_9In_4 liegen bei $2\theta = 29,4^\circ$, $34,1^\circ$, $42,1^\circ$, $61,1^\circ$, 77° und $86,9^\circ$, damit belegen sie einen Großteil des Diffraktogramms. Eine weitere Phase, die neben der Heusler-Phase La enthält, wird nicht detektiert.

Sowohl die drei Reflexe bei $2\theta = 25,9^\circ$, $30,0^\circ$ und $43,0^\circ$ als auch die beiden Reflexe bei $62,4^\circ$ und $78,8^\circ$ im Diffraktogramm von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ (Abbildung 40 Rechts) sind charakteristisch für eine Heusler-Phase. Allerdings sind auch in diesem Fall Fremdphasen zu erkennen, zum einen eine Cu-Phase, zum anderen die Phase NiSn. Das Cu wird an den Reflexpositionen $2\theta = 43,3^\circ$, $50,5^\circ$, $74,2^\circ$ und 90° detektiert und überlagert sich damit nur an der Stelle $43,3^\circ$ mit dem Heusler-Reflex. Die drei wichtigsten Reflexe der NiSn-Phase liegen bei 2θ Winkeln von $30,9^\circ$, $43,7^\circ$ und $44,7^\circ$.

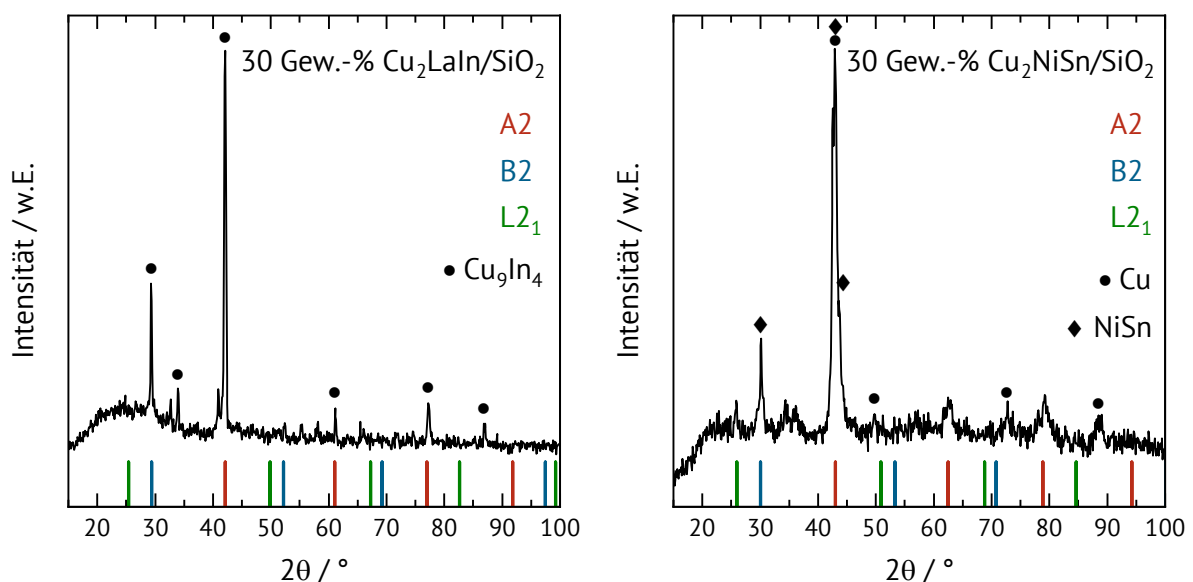


Abbildung 40: Röntgenpulverdiffraktogramm, Zuordnung der Fremdphasen und Zuordnung der Heusler-Phase über die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall für die Materialien: Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaSn}/\text{SiO}_2$; Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$.

Die Heusler-Reflexe für 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TiIn/SiO}_2$ liegen auf den 2θ Positionen: $25,6^\circ$, $29,6^\circ$, $42,4^\circ$ sowie im höheren Winkelbereich bei $61,5^\circ$ und $77,6^\circ$. Das Material hat damit ähnlich wie 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ Reflexe an allen wichtigen Positionen im Diffraktogramm, allerdings werden die gleichen Positionen im Fall von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TiIn/SiO}_2$ durch Fremdphasen belegt. Zum einen scheint die Reduktion des Ti nicht vollständig verlaufen zu sein, da an den 2θ Positionen $25,3^\circ$, $37,8^\circ$ und $48,0^\circ$ TiO_2 detektiert werden kann, zum anderen liegen CuX-Phasen vor. Es hat sich Cu_3Ti_2 gebildet, welches seine Hauptreflexe auf den 2θ Positionen $25,5^\circ$, $29,1^\circ$, $40,6^\circ$, $43,3^\circ$, $58,8^\circ$, $75,8^\circ$ und $87,9^\circ$ hat. Des Weiteren hat sich die Phase Cu_9In_4 gebildet, welche bereits bei dem Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaIn/SiO}_2$ aufgetreten ist.

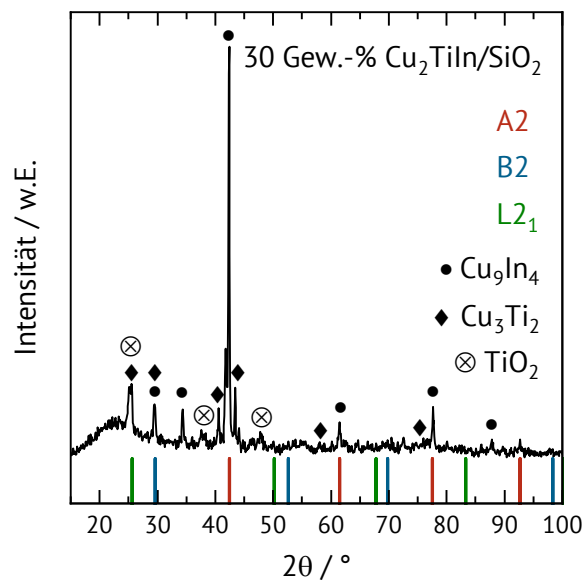


Abbildung 41: Röntgenpulverdiffraktogramm, Zuordnung der Fremdphasen und Zuordnung der Heusler-Phase über die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall für das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TiSn/SiO}_2$.

An den gezeigten Materialien wird, obwohl es sich bereits um die erfolgversprechendsten Materialien handelt, immer noch deutlich, wie schwierig die Arbeit an ternären Systemen ist. Es kann die Bildung von stabilen Oxiden, wie am Beispiel von Ti zu erkennen ist, eintreten, oder es bilden sich Fremdphasen, weil nur zwei der drei Komponenten ineinander löslich sind. So bildet die Kombination aus Cu, Co und Sn neben der Heusler-Phase Phasen, die Cu und Sn oder Co und Sn enthalten. Ungeachtet dessen könnte eine weitere Optimierung der Synthese bei den fünf genannten Materialien zur reinen Heusler-Phase führen. Von den fünf Materialien ist an dieser Stelle 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ aufgrund der schwachen Fremdphasen und der gut detektierbaren

Heusler-Reflexe das interessanteste Material. Um auszuloten, welches der Materialien den aufwendigen Prozess der Optimierung durchlaufen soll, wird im folgenden Kapitel zunächst die katalytische Aktivität der Materialien überprüft, um dabei den aussichtsreichsten Katalysator für Folgeexperimente zu ermitteln.

4.2. Einsatz potentieller Heusler-Phasen in katalytischen Modellreaktionen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuchsreihen an unterschiedlichen Substanzen im Multibatch diskutiert. Die Katalyseergebnisse dieses Kapitels wurden während eines Forschungsaufenthalts in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Claus an der TU Darmstadt erhalten. Die Reaktionen wurden in Kapitel 2.3.2 vorgestellt und die einzusetzenden Materialien wurden im vorherigen Kapitel erarbeitet. Es handelt sich um 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn}/\text{SiO}_2$, 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeSn}/\text{SiO}_2$, 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaIn}/\text{SiO}_2$, 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TlIn}/\text{SiO}_2$.

4.2.1. Hydrierung von 2-Hexin

Die Hydrierung von 2-Hexin wurde bei 50 bar und 150 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 42 dargestellt.

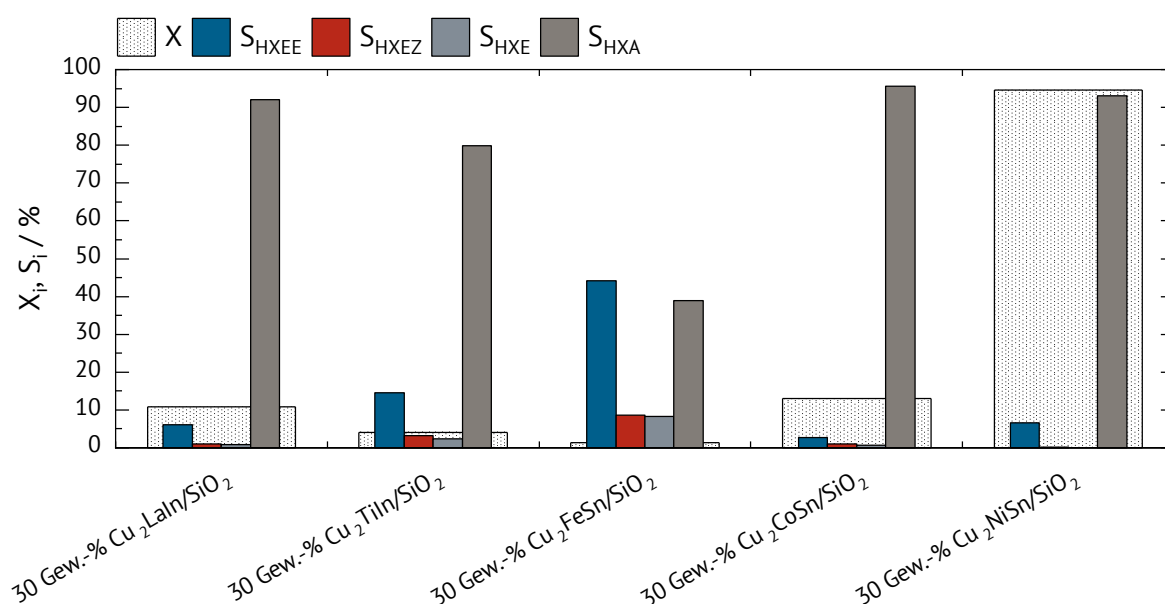


Abbildung 42: Umsatz und Selektivität der Hydrierung von 2-Hexin nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ}/\text{SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml 2-Hexin, 0,1 ml n-Decan, 25 ml n-Tetradecan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ °C}$. HXEE = trans 2-Hexen; HXEZ = cis 2-Hexen; HXE = 1-Hexen; HXA = n-Hexan.

Nach 2 h Reaktionszeit wurde für alle eingesetzten Katalysatoren ein Umsatz beobachtet. Die Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeSn}/\text{SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TlIn}/\text{SiO}_2$ erzielen nur 1 % bzw. 4 % Umsatz. Damit liegen die gemessenen Selektivitäten im Bereich des Messfehlers und sind nicht aussagekräftig. Die Katalysatoren 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaIn}/\text{SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn}/\text{SiO}_2$ weisen mit 11 % respektive 13 % Umsatz eine ähnlich hohe Aktivität auf, dabei wird auch ein ähnliches Produktspektrum erzielt. 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaIn}/\text{SiO}_2$ erreicht eine Selektivität zum n-Hexan von 92 %, bei dem Material mit Co als Y-Element erreicht diese sogar 96 %. Auch mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ wird eine Selektivität von 93 % zum n-Hexan beobachtet, dieses Material ist zudem das mit Abstand aktivste, es wurde ein Umsatz von 95 % erreicht. Bei n-Hexan handelt es sich um das weniger wertvolle vollhydrierte Produkt, interessanter ist daher die Bildung von 2-Hexen. Ignoriert man die beiden Materialien mit dem niedrigsten Umsatz, so erhält man eine Selektivität von 3 % bis 7 % zu trans-2-Hexen. Die Selektivität zum partiell hydrierten Produkt ist stark ausbaufähig, allerdings wird an heterogenen Katalysatoren häufig das cis-Isomer gebildet, somit ist die überwiegende Bildung des trans-Isomers positiv zu bewerten.

4.2.2. Hydrierung von Benzol

Die Ergebnisse der Hydrierung von Benzol sind in Abbildung 43 zusammengefasst.

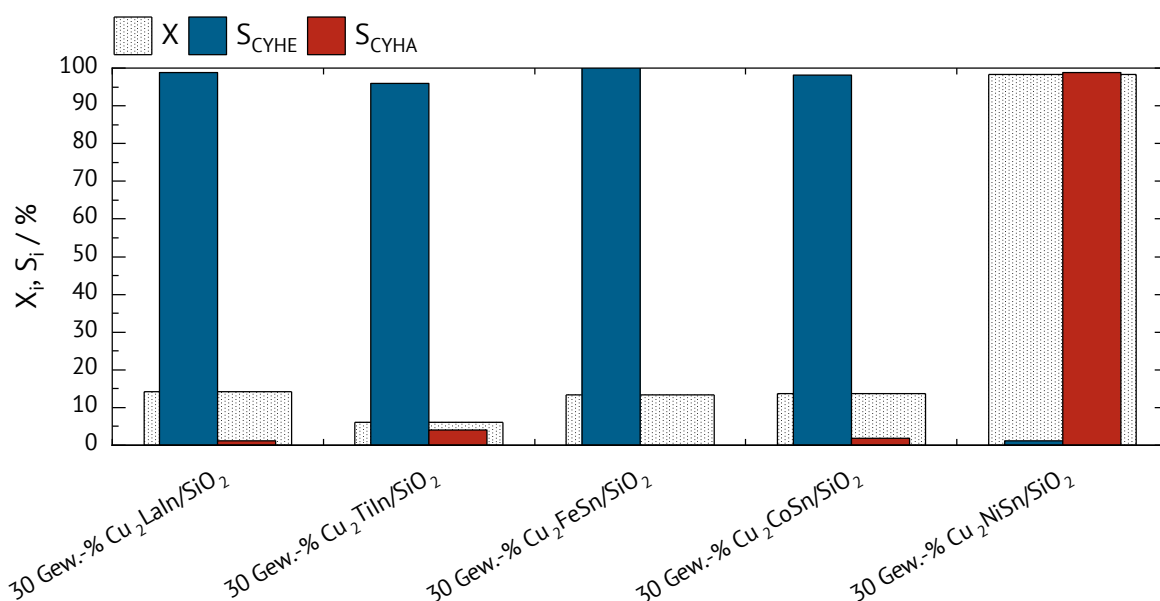


Abbildung 43: Umsatz und Selektivität der Benzol-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ}/\text{SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Benzol, 25 ml n-Hexan, 50 bar, $T = 150^\circ\text{C}$. CYHE = Cyclohexen; CYHA = Cyclohexan.

Alle verwendeten Materialien zeigen Aktivität in der Benzolhydrierung. Die niedrigste Aktivität weist 30 Gew.-% Cu₂TiIn/SiO₂ auf, der Umsatz liegt unter 10 %. Die Materialien 30 Gew.-% Cu₂LaIn/SiO₂, 30 Gew.-%Cu₂FeSn/SiO₂ und 30 Gew.-% Cu₂CoSn/SiO₂ erreichen Umsätze von bis zu 14 %. Da bei niedrigen Umsätzen die Folgereaktion zu Cyclohexan erst einzusetzen beginnt, werden Selektivitäten zu Cyclohexen von über 90 % erreicht. Mit 30 Gew.-%Cu₂FeSn/SiO₂ wird bei 13 % Umsatz noch kein Cyclohexan detektiert. Die höchste Aktivität wird mit 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ erreicht. Mit 98 % Umsatz hebt sich dieser Katalysator deutlich ab, wie zu erwarten ist das Intermediat Cyclohexen zum Großteil abreagiert und es wird eine Cyclohexan-Selektivität von 99 % erreicht.

Um eine Vergleichbarkeit der Katalysatoren zu gewährleisten, müssten die Katalysatoren bei gleichem Umsatz gegenübergestellt werden.

4.2.3. Hydrierung von Aceton

Die Experimente an Aceton wurden bei 125 °C und einem H₂-Druck von 50 bar durchgeführt. An keinem der verwendeten Materialien konnte eine Reaktion beobachtet werden.

4.2.4. Hydrierung von Zimtaldehyd

An Zimtaldehyd wurden Experimente bei 150°C und 50 bar H₂-Druck durchgeführt. Die Ergebnisse der Hydrierung von Zimtaldehyd sind in Abbildung 44 zusammengefasst.

Bei den gewählten Bedingungen wird an den Katalysatoren 30 Gew.-% Cu₂LaIn/SiO₂, 30 Gew.-% Cu₂TiIn/SiO₂ und 30 Gew.-% Cu₂FeSn/SiO₂ wenig bis gar keine Aktivität beobachtet. Die Reaktion an den Katalysatoren 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ und 30 Gew.-% Cu₂CoSn/SiO₂ erreichte Umsätze von über 1 %. Die Selektivität von 100 % mit 30 Gew.-% Cu₂LaIn/SiO₂ ist durch den niedrigen Umsatz (0,2 %) zu begründen, Zimtalkohol ist an diesem Punkt erst in Konzentrationen unterhalb der Detektionsgrenze vorhanden. Mit 30 Gew.-% Cu₂CoSn/SiO₂ und 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ wurden Selektivitäten von 77 % bzw. 80 % zum Hydrozimtaldehyd erreicht. Der Katalysator mit Ni hingegen ist mit einem Umsatz von 6 % wesentlich aktiver.

Die Ergebnisse zeigen, dass die mit Co und Ni geträgerten Katalysatoren Aktivität in der Hydrierung von Zimtaldehyd aufweisen. Bevorzugt wird die C=C-Bindung hydriert, dies entspricht

dem thermodynamisch begünstigten Produkt [103]. Aufgrund des niedrigen Umsatzes wurde Hydrozimtalkohol nicht detektiert.

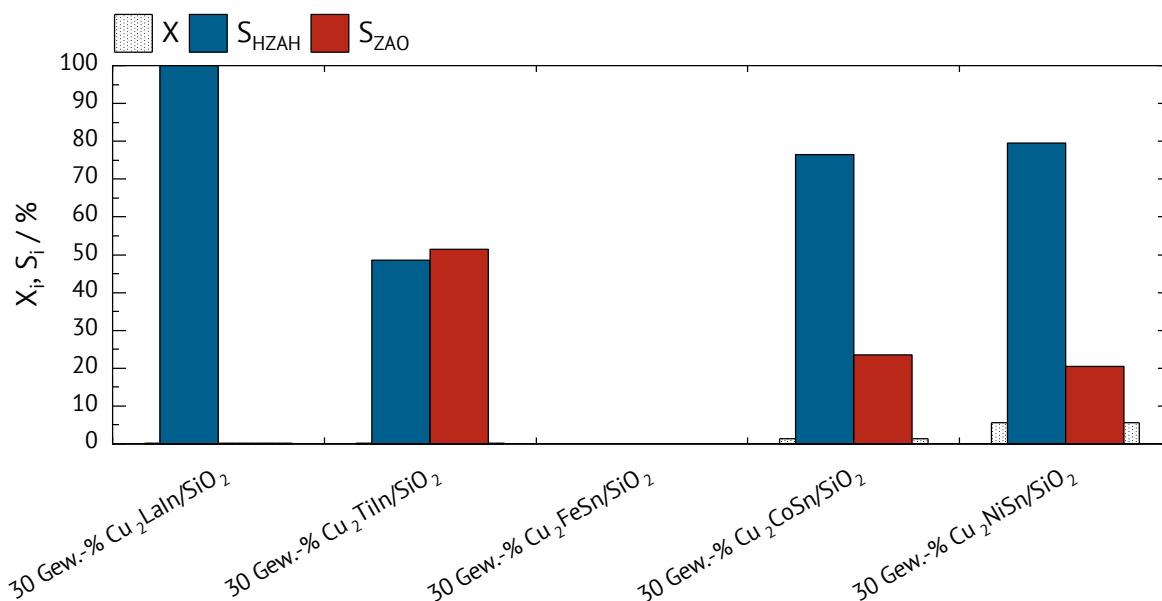


Abbildung 44: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu₂YZ/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Zimtaldehyd, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 50 bar H₂, T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol.

4.2.5. Hydrierung von Citral und Citronellal

Während Citral als α , β -ungesättigter Aldehyd betrachtet werden kann, fehlt Citronellal eine C=C-Bindung, so dass der Aldehyd an der Position 1 und die C=C-Bindung an der Position 6 räumlich und elektronisch getrennt vorliegen. Eine Wechselwirkung zwischen den beiden funktionellen Gruppen ist somit im Citronellal auszuschließen.

4.2.5.1. Hydrierung von Citral

Mit Citral als Edukt wurden Experimente bei 200 °C und 30 bar H₂-Druck durchgeführt. Abbildung 45 zeigt Umsätze und Selektivitäten mit den verschiedenen eingesetzten Materialien. Der höchste Umsatz von 12 % wurde mit 30 Gew.-% Cu₂CoSn/SiO₂ erzielt, die übrigen Materialien erreichen 4 % bis 6 % Umsatz. 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ wurde nicht eingesetzt. Die Materialien 30 Gew.-% Cu₂LaIn/SiO₂, 30 Gew.-% Cu₂TiIn/SiO₂ und 30 Gew.-% Cu₂FeSn/SiO₂ erreichen Selektivitäten von 67 %, 73 % und 80 % für Isopulegol. Hierbei handelt es sich um das Cyclisierungsprodukt von Citronellal. Da Citronellal nur in geringen Konzentrationen vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Hydrierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

ist. Bei diesen Materialien wird analog zur Hydrierung von Zimtaldehyd bevorzugt die C=C-Bindung hydriert. Die drei Materialien erreichen zudem Geraniol-/Nerol-Selektivitäten von 16 % bis 20 %, es handelt sich dabei um das Produkt der Aldehydhydrierung. Mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaIn/SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TiIn/SiO}_2$ bildet sich zudem Citronellol, welches sowohl als Folgeprodukt von Citronellal als auch von Geraniol/Nerol entsteht.

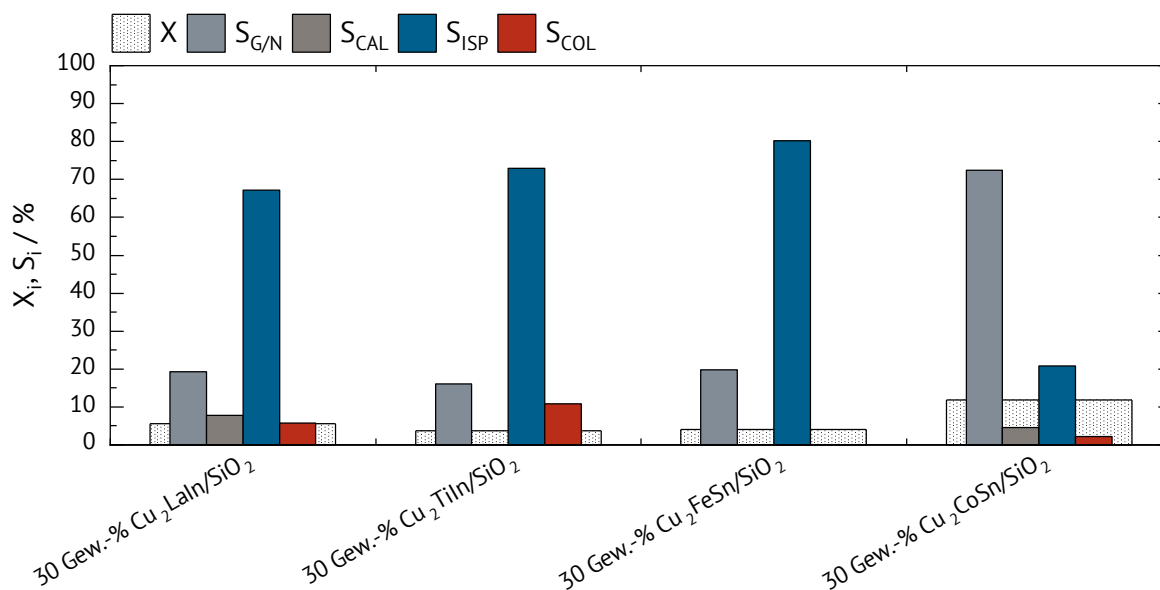


Abbildung 45: Umsatz und Selektivität der Citral-Hydrierung nach 2 h mit verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ/SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Citral, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 30 bar H_2 , $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$. G/N = Geraniol/Nerol; CAL = Citronellal; ISP = Isopulegol; COL = Citronellol.

Mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn/SiO}_2$ werden hingegen Selektivitäten zu Geraniol/Nerol von über 70 % erreicht. In diesem Fall wird somit bevorzugt die C=O-Bindung des Citrals hydriert. Da auch Citronellal und Isopulegol detektiert werden, wurde die Hydrierung der C=C-Bindung nicht vollständig unterdrückt.

4.2.5.2. Hydrierung von Citronellal

Mit Citronellal wurden Experimente bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ und 30 bar H_2 -Druck durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 zusammengefasst. Bei allen eingesetzten Materialien werden hohe Umsätze von 76 % mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaIn/SiO}_2$ bis zu 99 % mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ erzielt. Das Hauptprodukt bei allen Katalysatoren ist das Cyclisierungsprodukt Isopulegol. Es handelt sich dabei um eine sauer katalysierte Reaktion, die wahrscheinlich durch den Träger SiO_2 katalysiert

wird und auch schon bei den Experimenten mit Citral beobachtet wurde. Bei 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TlIn}/\text{SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeSn}/\text{SiO}_2$ wird diese mit einer Selektivität von 99 % gebildet. Mit diesen Katalysatoren entsteht ansonsten nur eine kleine Menge Citronellol. Citronellol wird mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaIn}/\text{SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn}/\text{SiO}_2$ mit einer Selektivität von 8 % bzw. 12 % gebildet. Die erhöhte Aldehyd-Hydrieraktivität des Materials mit Co als Y-Element deckt sich mit den Beobachtungen mit Citral. Der Katalysator 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ ist in der Lage, Citronellol mit einer herausragenden Selektivität von 44 % zu bilden. Damit setzt sich das Material deutlich von den übrigen ab. Dies deckt sich auf den ersten Blick nicht mit den Ergebnissen an Zimtaldehyd, bei welchem bevorzugt die C=C-Bindung hydriert wurde.

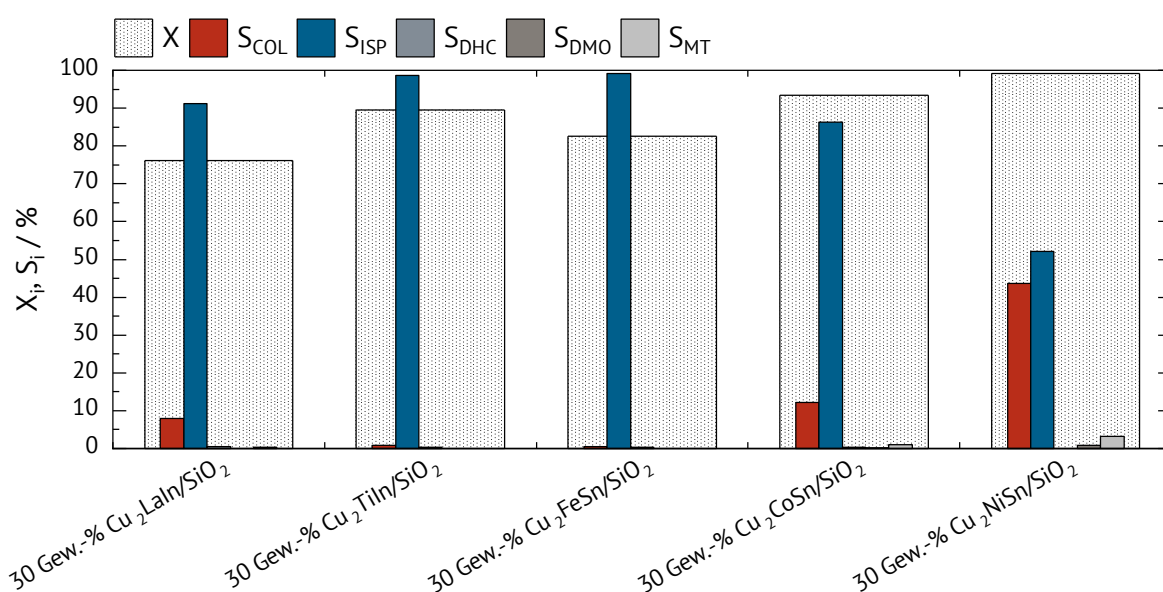


Abbildung 46: Umsatz und Selektivität der Citronellal Hydrierung nach 2 h mit verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ}/\text{SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Citronellal, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 30 bar H_2 , $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$. COL = Citronellol; ISP = Isopulegol; DHC = Dihydrocitronellal; DMO = 3,7-Dimethyl-1-octanol; MT = Menthol.

Allerdings hat das Cyclisierungsprodukt Isopulegol eine stark veränderte Konformation gegenüber Zimtaldehyd und ist nur noch eingeschränkt vergleichbar mit diesem. Daneben ist bei den Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn}/\text{SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ zudem die Bildung des Isopulegol-Folgeprodukts Menthol zu beobachten ($S_{\text{Menthol}} = 1\% - 3\%$). Auch Dihydrocitronellal und 3,7-Dimethyl-1-octanol können in geringen Mengen nachgewiesen werden.

4.2.6. Hydrierung von Furfural

Mit Furfural wurden zweistündige Versuche bei 150 °C und 50 bar H₂-Druck durchgeführt, die Versuche sind in Abbildung 47 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass mit allen Katalysatoren Umsätze von mindestens 40 % erreicht werden. An allen Materialien ist das Hauptprodukt das Diacetal, welches mit 30 Gew.-% Cu₂LaIn/SiO₂, 30 Gew.-% Cu₂TiIn/SiO₂ und mit 30 Gew.-% Cu₂FeSn/SiO₂ fast ausschließlich gebildet wird. Wie in Kapitel 2.3.2.3 beschrieben, handelt es sich bei der Bildung des Diacetals um eine unerwünschte Nebenreaktion mit dem Lösungsmittel. Die Katalysatoren 30 Gew.-% Cu₂CoSn/SiO₂ und 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ erzielen Selektivitäten zu Furfurylalkohol von 9 % bzw. 18 % und sind damit die aktivsten Katalysatoren für die Hydrierung der C=O-Bindung.

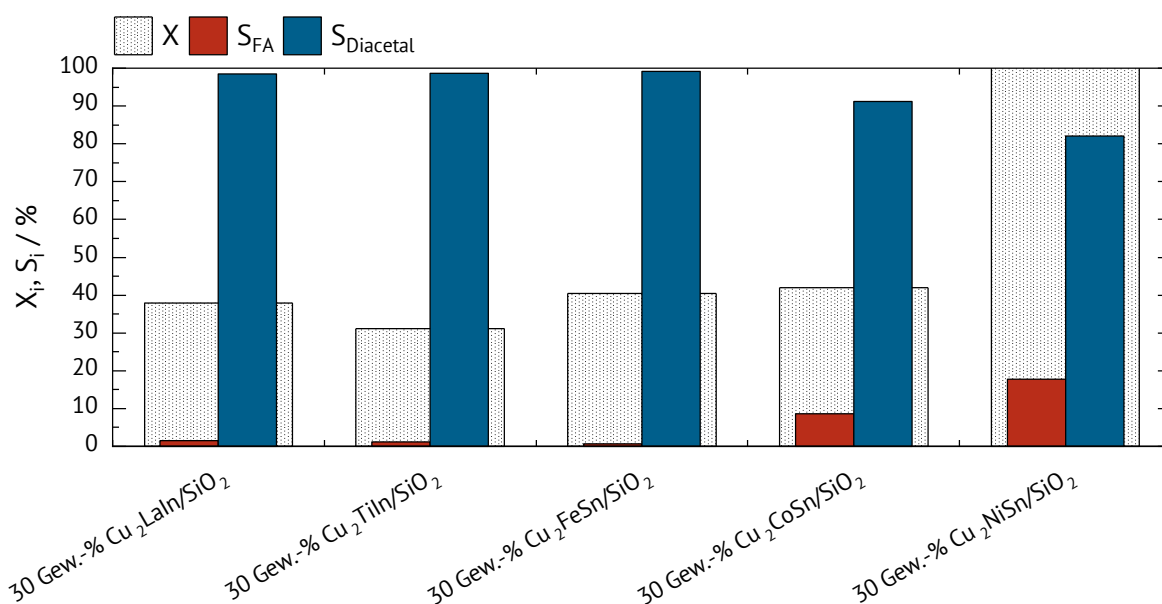


Abbildung 47: Umsatz und Selektivität der Furfural Hydrierung nach 2 h mit verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu₂YZ/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Furfural, 0,1 ml 1,2-Propandiol, 25 ml Ethanol, 50 bar H₂, T = 150 °C. FA = Furfurylalkohol.

Für den Ni-haltigen Katalysator wurde Vollumsatz erzielt. Somit entspricht die Selektivität von 18 % auch der Ausbeute. Eine C=C-Hydrierung und andere Nebenreaktionen wurden nicht beobachtet.

4.2.7. Katalytische Aktivität von Cu₂NiSn/SiO₂

Das Screening hat gezeigt, dass alle der verwendeten Materialien katalytische Aktivität aufwiesen. Die Auswertung aller durchgeführten Screeningversuche ergibt eine im Vergleich zu den anderen

Materialien hohe katalytische Aktivität mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$. Dies zeigt sich auch in der vergleichenden Darstellung der Versuche mit diesem Material (Abbildung 48). Der Katalysator 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ ist definitiv in der Lage, Alkin- und Alken-Bindungen zu hydrieren, er ist dabei aber nicht selektiv. Interessanter ist, dass er die C=O-Bindung hydrieren kann; neben der Hydrierung von Zimtaldehyd und Furfural konnte dies insbesondere bei der Hydrierung von Citronellal gezeigt werden. Letztgenannte Reaktion weist mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ eine signifikant höhere Selektivität zum Alkohol als zum Alkan auf. Dies ist vermutlich der zuvor einsetzenden Cyclisierung zum Isopulegol geschuldet. Die Zimtaldehyd-Hydrierung mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ wird in Kapitel 4.4 erneut aufgegriffen.

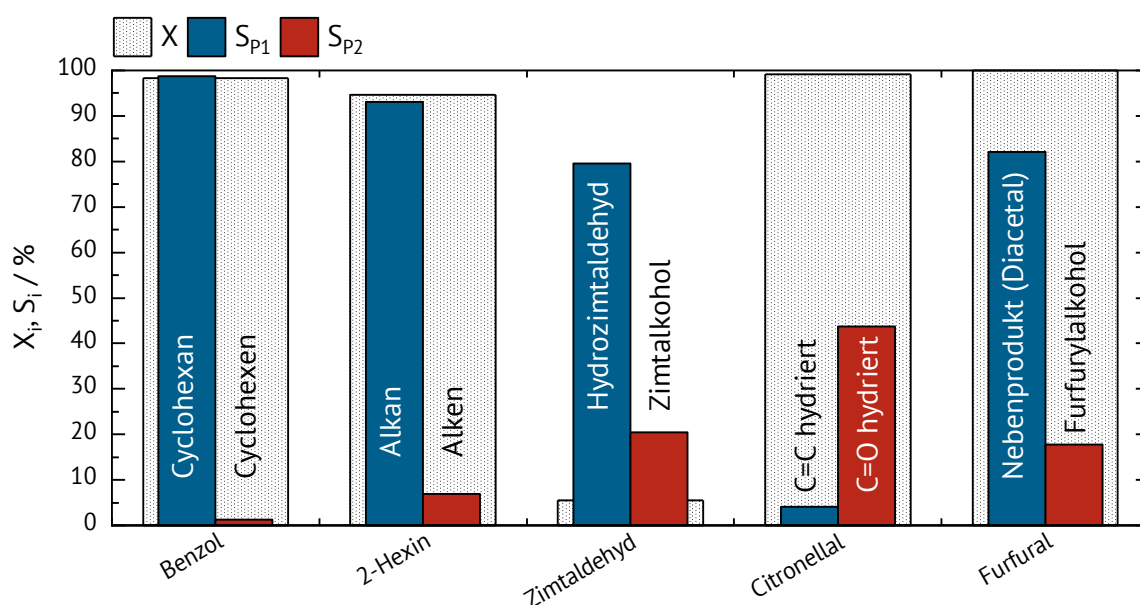


Abbildung 48: Zusammenfassung von Umsatz und Selektivität der Hydrierung verschiedener Substanzen mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$.

Die hohe Aktivität macht 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ zu einem wichtigen Material, um die möglichen katalytischen Eigenschaften der Heusler-Phase zu untersuchen. Die Selektivhydrierung von Aldehyden zu Alkoholen könnte eine interessante Anwendung für dieses Material sein. Hierbei kann es von Interesse sein, die Selektivitäten zu Gunsten der Hydrierung der C=O-Bindung zu verschieben. 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ wurde zudem in Kapitel 4.1 als vielversprechendster Kandidat zur Erzeugung einer geträgerten Heusler-Phase über die nasschemische Syntheseroute identifiziert. Aus diesem Grund folgt im nächsten Kapitel eine Optimierung der

Syntheseparameter für das Material mit Cu_2NiSn auf SiO_2 . Das optimierte Material wird dann in Kapitel 4.4 erneut in Katalyseexperimenten auf Aktivität und Selektivität untersucht.

4.3. Anpassen der Syntheseparameter für Cu_2NiSn

In Abschnitt 4.1 wurden die Elemente Cu, Ni und Sn als eine vielversprechende Kombination für die Bildung der reinen Heusler-Phase ermittelt. Dieses Material wird zunächst genauer vorgestellt, um im Weiteren die Synthese durch Variieren verschiedener Parameter hinsichtlich der Heusler-Phase zu optimieren, Fremdphasen zu unterdrücken sowie die Dispersität der Partikel zu erhöhen. Am Ende dieses Abschnitts wird dann das Ergebnis der Optimierung evaluiert.

4.3.1. Charakterisierung des Ursprungsmaterials 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$

Im Folgenden sollen zunächst die Charakteristika des Ursprungsmaterials 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ vorgestellt werden, bevor die die Synthese beeinflussenden Parameter beleuchtet werden.

4.3.1.1. Temperaturprogrammierte Reduktion

Das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ wurde über die Präkursoren $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die Herstellung monometallischer Materialien unter den gleichen Synthesebedingungen und mit dem gleichen Metallgehalt wie im Heusler ergibt folgende Materialien: 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 , 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 und 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 . Diese wurden über temperaturprogrammierte Reduktion untersucht (Abbildung 49 links).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Cu-Reduktion bereits bei etwa 110 °C einsetzt und bei 290 °C scharf abschließt. Ab 230 °C setzt auch die Reduktion von Ni ein, welche ihr erstes Maximum bei 360 °C und ein zweites bei 560 °C durchläuft. Im Gegensatz zur klar definierten Cu-Reduktion setzt die Sn-Reduktion flach bei ca. 300 °C ein, steigt ab 450 °C stärker an und erreicht ihr Maximum bei 590 °C.

In Abbildung 49 rechts ist der auf die maximalintensität normierte H_2 -Verbrauch der Materialien zusätzlich mit dem von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ dargestellt. Die Reduktion der Legierung setzt mit 120 °C etwa 10 K höher ein als die des reinen Cu, dafür liegt das Maximum mit 240 °C 20 K

niedriger als für reines Cu. Während die Cu-Reduktion scharf endet, läuft die der Legierung bis ca. 430 °C aus. Bei höheren Temperaturen ist kein weiterer Reduktionspeak zu beobachten.

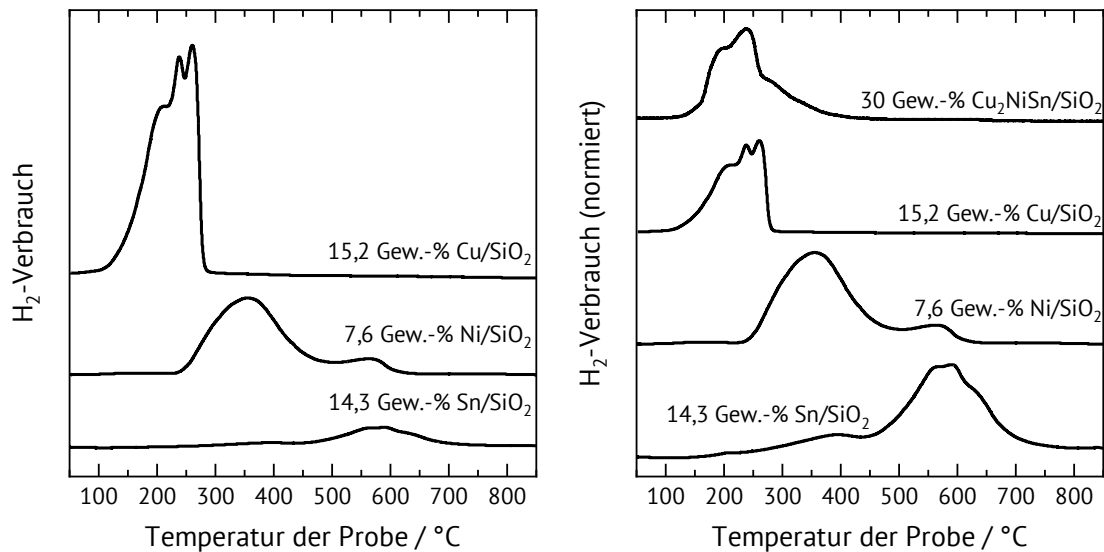


Abbildung 49: Links: H_2 -Verbrauch der temperaturprogrammierten Reduktion von 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 , 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 und 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 . Rechts: Auf Maximalintensität normierte Darstellung des H_2 -Verbrauchs mit zusätzlicher Auftragung der Daten von 30 Gew.-% Cu_2NiSn/SiO_2 .

Damit ist in der Legierung auch die Reduktion von Ni und Sn bei 430 °C abgeschlossen, obwohl die monometallischen Materialien für die Reduktion bis zu 590 °C erhitzt werden müssen. Cu dient somit als Katalysator für die Reduktion seiner Nachbarn und senkt die Synthesetemperatur für den Heusler.

4.3.1.2. Kristallographische Untersuchung

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von 30 Gew.-% Cu_2NiSn/SiO_2 mit einer Zuordnung der Mischphasen wird in Abbildung 50 gezeigt. Wie schon in Kapitel 4.1.2 beschrieben, lassen sich neben der Heusler-Phase [42] auch eine Cu- [140] und eine NiSn-Phase [140] detektieren. Die Phasenzuordnung lässt somit vermuten, dass eine Trennung oder eine nicht vollständige Mischung der Bereiche aus Cu und NiSn auftritt und so der Anteil der Heusler-Phase gemindert wird.

Dokuzoguz et al. [40] führten Mößbauer-Untersuchungen durch und beobachteten eine Peak-Aufspaltung für Cu_2NiSn , welche an Cu_2NiSb nicht beobachtet werden konnte. Sie vermuten deshalb ein Cu_2Ni -Untergitter vom DO_3 -Typ für ihre Materialien, welches aber nicht weiter

nachgewiesen wurde. Auch wird angemerkt, dass mit höherer Auflösung eine Peak-Aufspaltung für Cu_2NiSb nicht auszuschließen ist [40]. Die Annahme der Cu_2Ni -Phase deckt sich nicht mit den im XRD nachgewiesenen Fremdphasen⁶.

Sollte Cu_2Ni in der A1-Ordnung vorliegen, wäre es im Röntgenpulverdiffraktogramm nach dem Gesetz von Vegard [141] kaum von Cu zu unterscheiden.

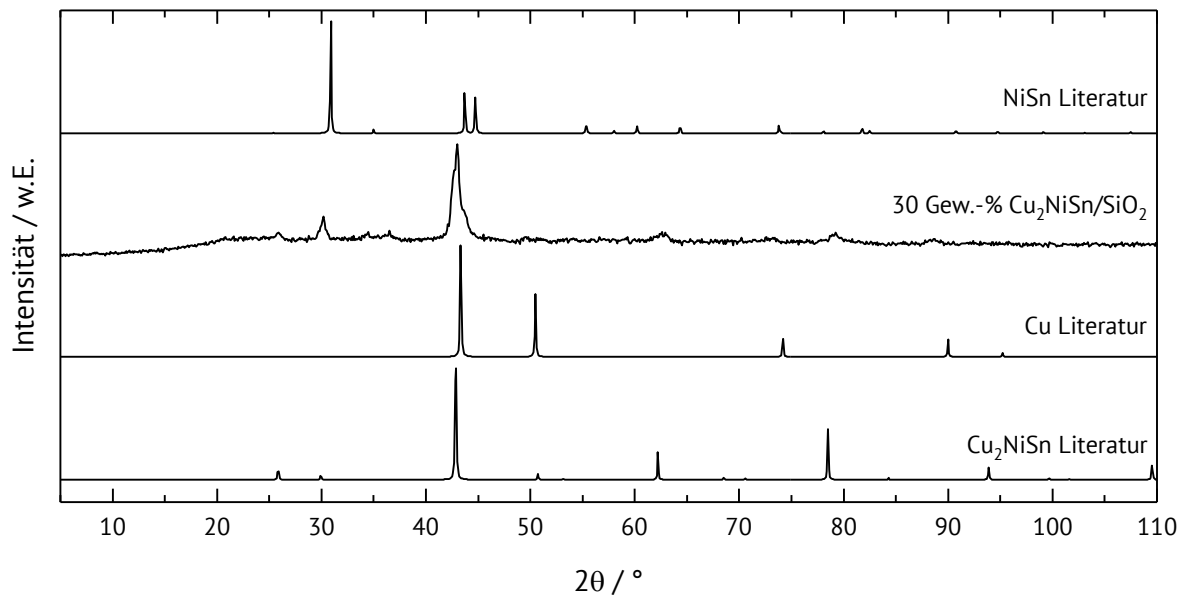


Abbildung 50: Phasenzuordnung im Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$.

4.3.1.3. Elektronenmikroskopie

Um mögliche Fremdphasen detaillierter aufzudecken, wurde das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 51 dargestellt.

In den Aufnahmen ist bei einer 1000-fachen Vergrößerung (Abbildung 51 links) nur das Trägermaterial SiO_2 zu erkennen. Durch 20000-fache Vergrößerung werden etwa 50 nm – 100 nm große Punkte sichtbar, bei denen es sich um Legierungspartikel handeln könnte. Eine höhere Auflösung war durch starke statische Aufladung des SiO_2 nicht möglich. Die

⁶ Eine weitere Analyse der strukturellen Ordnung in diesem und folgenden Materialien über ^{119}Sn NMR wäre denkbar und wurde ohne Erfolg erprobt. Es konnte allerdings in Vorversuchen eine Änderung des Magnetismus und damit ein Legierungseffekt gezeigt werden. Eine Zusammenfassung dieser Versuche findet sich im Anhang im Abschnitt 6.1.

sichtbaren Partikel sind nicht hoch genug aufgelöst, um mögliche Phasenseparationen zu erkennen oder über EDX zu messen. Aus diesem Grund wurde das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ mittels EDX-gekoppelter TEM-Messungen untersucht.

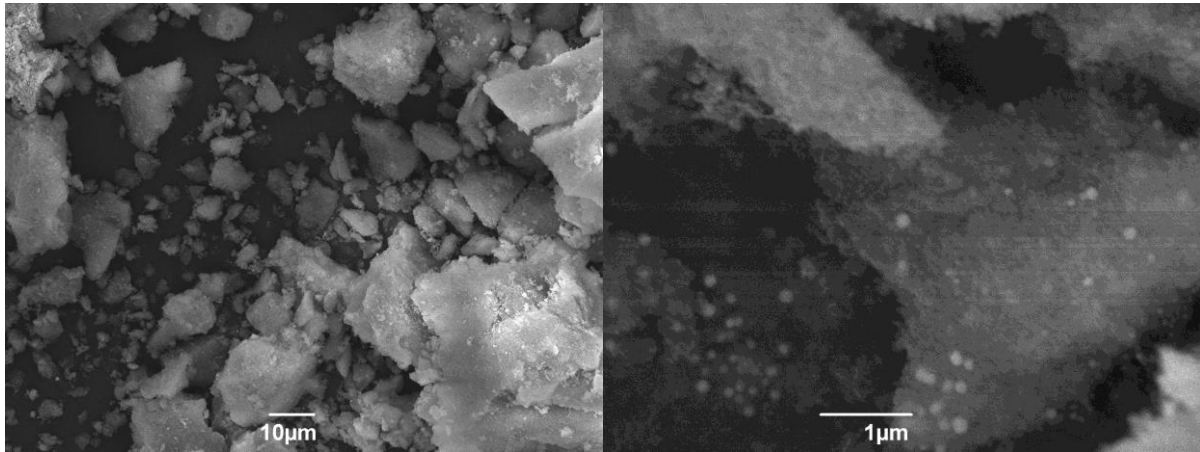


Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$. Vergrößerung Links: 1000-fach; Rechts: 20000-fach.

Die Aufnahmen in Abbildung 52 zeigen Partikel, die eine relativ homogene Verteilung der drei Elemente Cu, Ni und Sn aufweisen, es können also Heusler-Phasen entstanden sein.

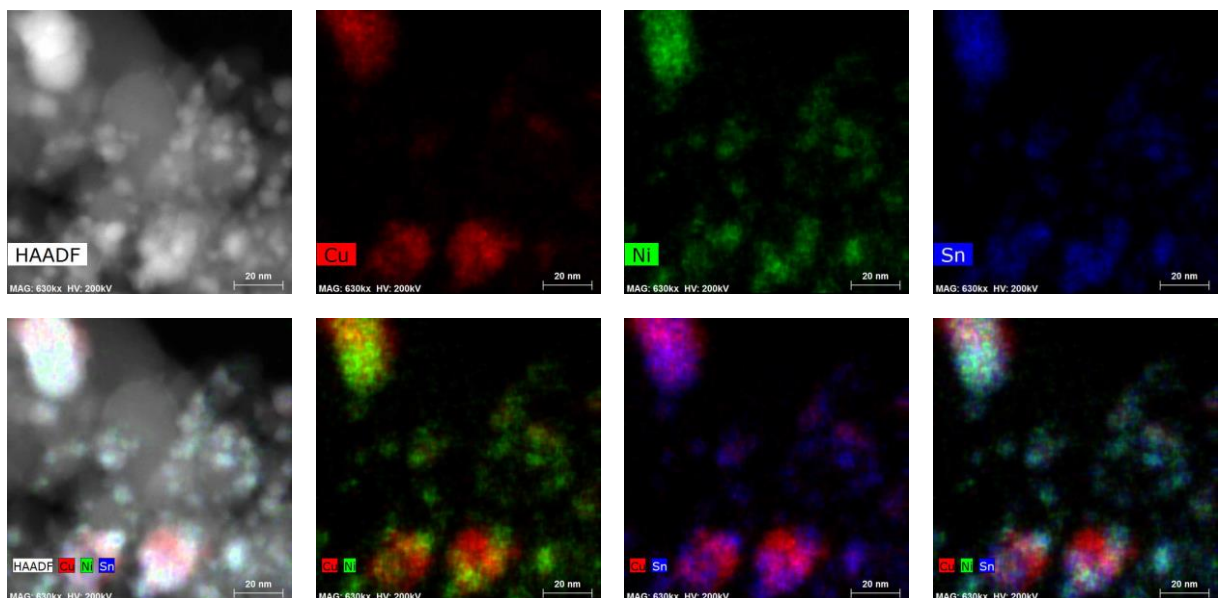


Abbildung 52: Erstes HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$.

CuNi -Legierungen können durch Segregation bei Temperaturen unter 200 °C sogenannte Kirsch-Strukturen ausbilden, die aus einem Ni-reichen Kern und einer Cu-reichen Schale bestehen [142].

Wie in Abbildung 53 zu sehen wird für 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ ein ähnliches Phänomen beobachtet, in diesem Fall ist zusätzlich Sn im Ni gelöst. Eine Aufspaltung in Cu-reiche Bereiche und NiSn-reiche Bereiche steht in Übereinstimmung mit dem Diffraktogramm des Materials. Auch in den TEM-Aufnahmen ist keine Cu_2Ni -Phase, wie sie von Dokuzoguz et al. [40] erwartet wurde, zu erkennen.

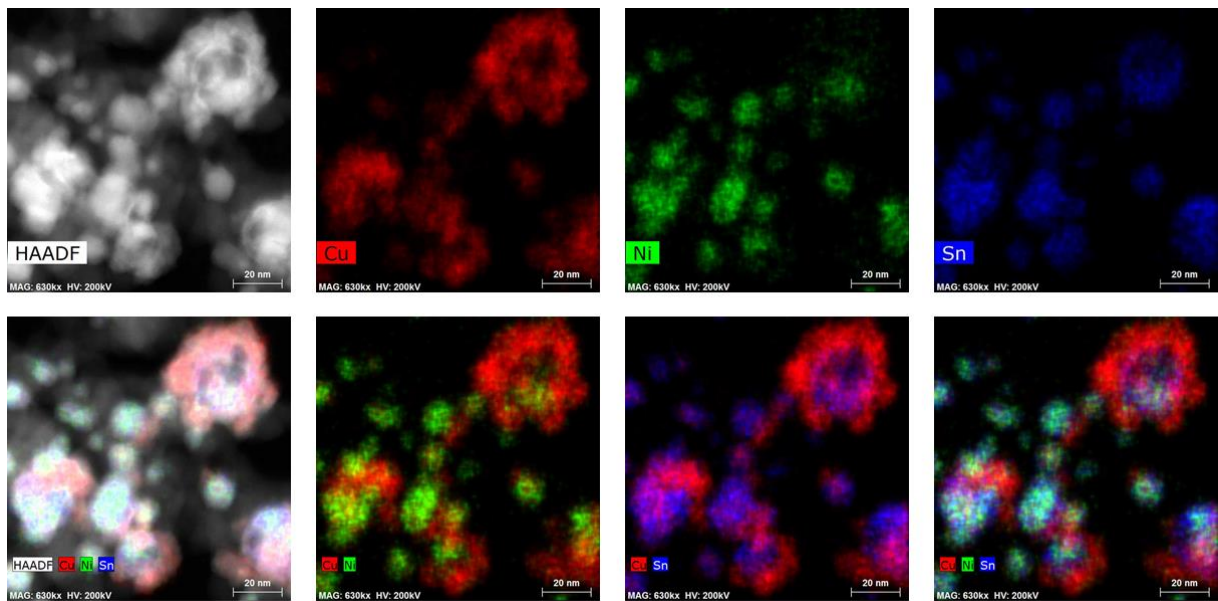


Abbildung 53: Zweites HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$.

Eine Anpassung der Syntheseparameter könnte die Partikelgröße weiter senken und die Phasenseparation unterdrücken. Dies wird im Folgenden beschrieben.

4.3.2. Einfluss des Temperaturprogramms

4.3.2.1. Einfluss des Trocknens und Kalzinierens

Wie in Abbildung 54 zu sehen, kann bereits die Vorbehandlung einen Effekt auf die spätere Ausbildung der Kristallphase haben. Regulär wurde das Material nach dem Vakuumtrocknen für 18 h bei 100 °C im Trockenschrank gelagert (siehe Abschnitt 3.1.1).

Wird die Lagerung bei Raumtemperatur durchgeführt, kann im XRD die Schulter bei $43,6^\circ$ (Abbildung 54) deutlich abgesenkt werden. Die Lagerung im Trockenschrank bei erhöhter Temperatur könnte zur Oxidation des Materials und damit zu unerwünschten stabilen Oxiden führen. Durch Kalzinieren bei 200 °C bzw. 400 °C wurde eine verstärkte Oxidation des Materials

forciert. Die Röntgenpulverdiffraktogramme (nach Reduktion) zeigen keine Anhaltspunkte für oxidische Phasen, es wird aber eine Minderung der Reflexintensität beobachtet. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den TPR-Messungen.

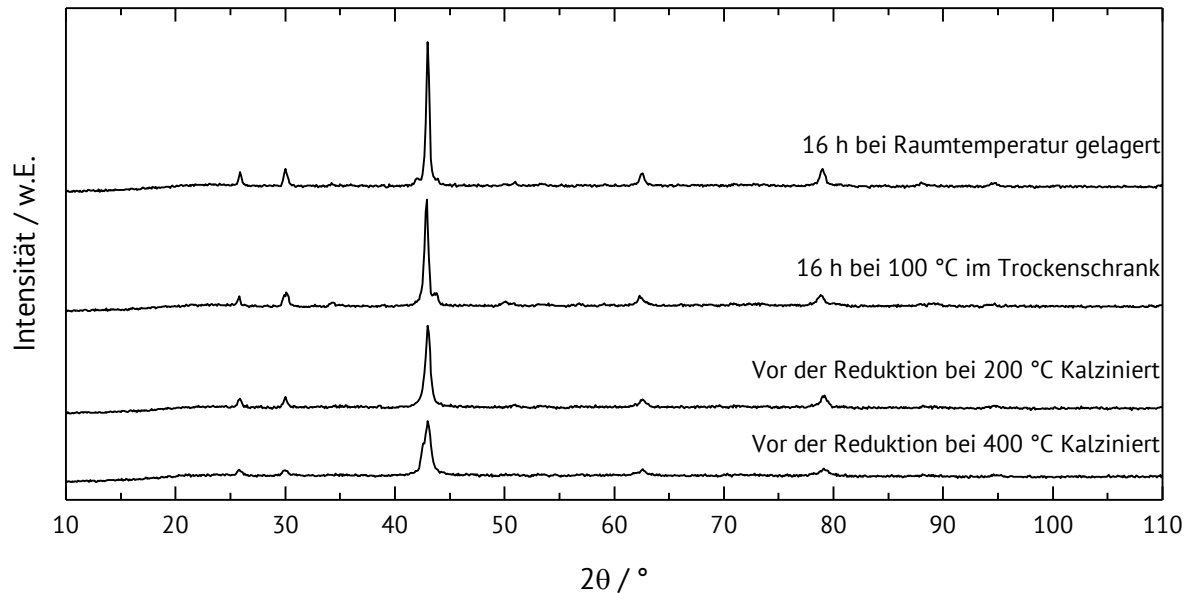


Abbildung 54: Röntgenpulverdiffraktogramme von reduziertem 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ nach unterschiedlichen Vorbehandlungen.

4.3.2.2. Einfluss der Heizrampe

Alle Materialien wurden zunächst nach dem standardmäßigen Temperaturprogramm aus Abschnitt 3.1.1 hergestellt. Bei genauer Betrachtung des Temperaturprofils der Standard-Synthese (Abbildung 55 links) fällt eine spontane Temperaturerhöhung auf. Diese setzt oberhalb von 170 °C ein und durchläuft ein Maximum bei 213 °C, gefolgt von einem Abflachen in das gewünschte Temperaturprofil. Dieser Hotspot, der vermutlich aus der exothermen Zersetzung der Präkursor-Salze resultiert, könnte unerwünschte Nebenwirkungen auf Partikelgröße, Präkursor-Reduktion oder die Phasenzusammensetzung haben.

Daher wurde das in Abbildung 56 dargestellte Temperaturprogramm "Angepasst" erstellt. Das resultierende Temperaturprogramm ist nicht nur kürzer als das Standard-Programm, das gemessene Temperaturprofil in Abbildung 55 links weist auch keinen Hotspot auf. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der beiden Temperaturprogramme weisen ähnliche Intensitäten und Phasenzusammensetzungen auf (Abbildung 55 rechts). Wird das Material mit einer einfachen

Rampe von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ reduziert, ist eine Schulter im Temperaturprogramm zu erkennen, die auf den Hotspot hinweist.

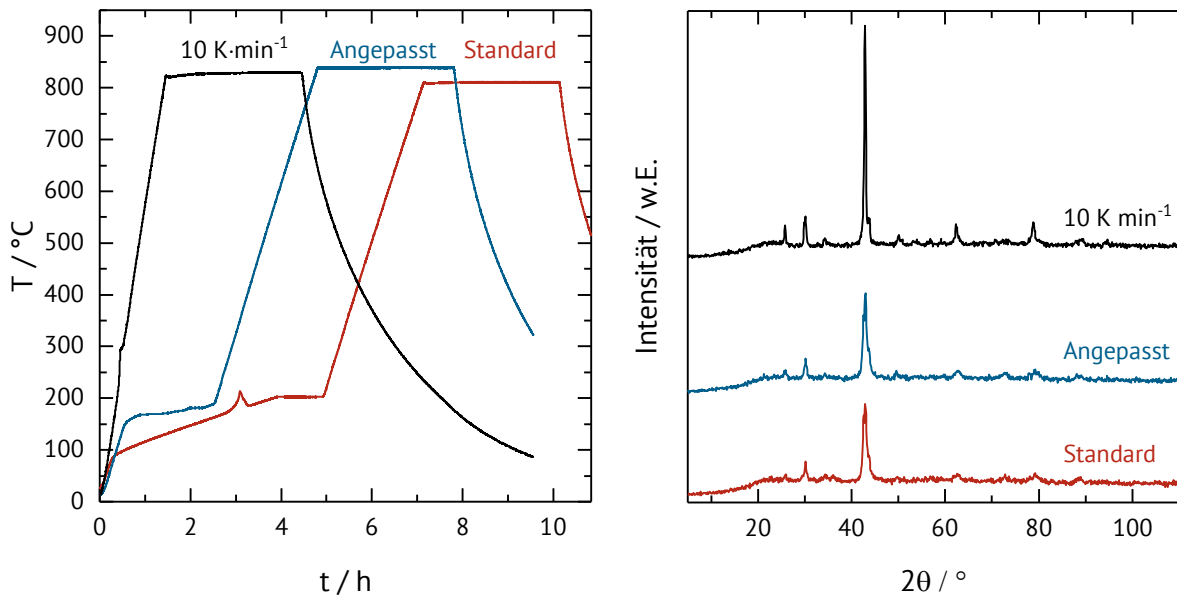


Abbildung 55: Links: Gemessene Temperaturprofile der Reduktion. Rechts: Zugehörige Röntgenpulverdiffraktogramme.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm ist für dieses Material eine deutliche Steigerung der Reflexintensität zu beobachten. Somit ist es für die Phasenausbildung nicht nötig, den Hotspot zu unterdrücken, eine simple Rampe erweist sich als leicht steuerbar und führt zur kürzesten Synthesezeit.

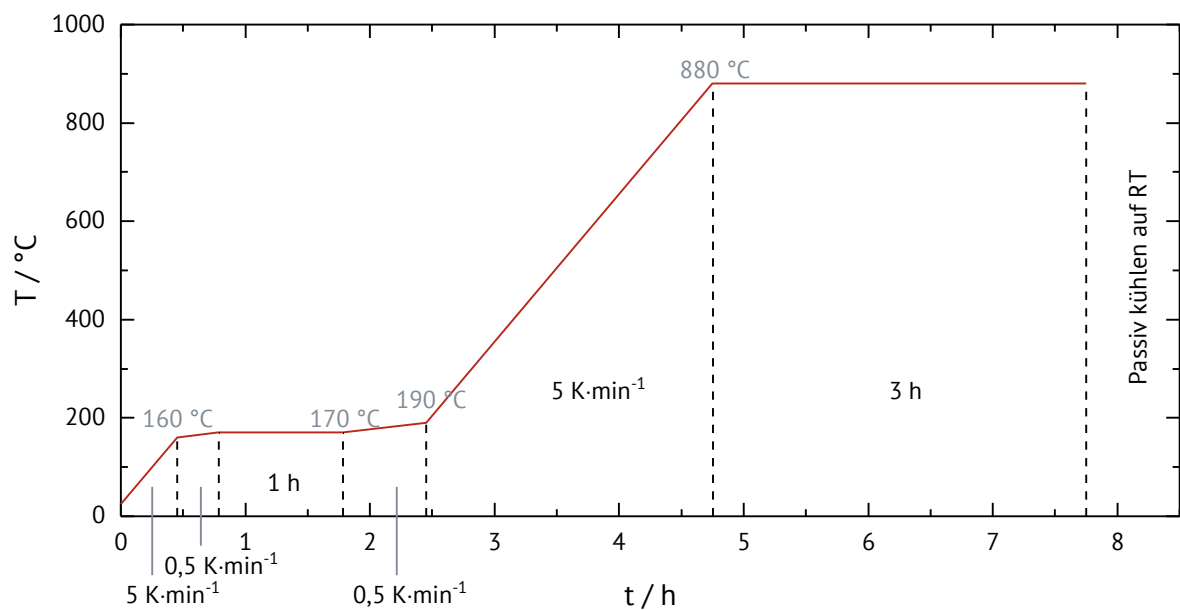


Abbildung 56: Programmiertes Temperaturprofil der angepassten Reduktion von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$.

Durch Einführen einer längeren Haltephase bei erhöhter Temperatur, so genanntes Tempern, kann eine verbesserte kristalline Ordnung hervorgerufen werden. Die Metalle müssen nicht schmelzen, können aber länger einen Zustand erhöhter Mobilität erfahren. Aus diesem Grund wurde das Material statt für 3 h für 8 h bei 800 °C im Wasserstoffstrom behandelt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme dieser Experimente sind in Abbildung 57 gezeigt.

Die Diffraktogramme weisen nur geringe Unterschiede in Bezug auf Intensität und Reflexlage auf. Nach 8 h bei 800 °C ist eine leichte Erhöhung der relativen Intensität der Schulter bei 44° 2θ zu erkennen. Die geringe Änderung spricht dafür, die Haltephase bei 3 h zu belassen und nicht weiter zu erhöhen.

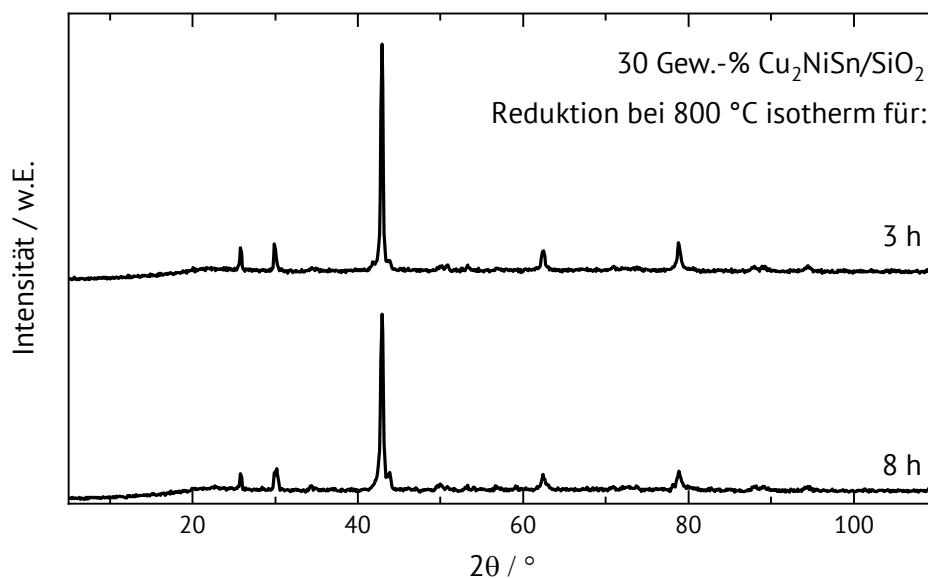


Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramme des Materials 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ nach 3 h bzw. 8 h Reduktion im Wasserstoffstrom bei 800 °C.

4.3.2.3. Einfluss der Reduktionstemperatur

Aus den TPR-Messungen in Abschnitt 4.3.1 ist bekannt, dass eine Mindesttemperatur von 430 °C für die Reduktion des Materials 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ benötigt wird. Schreiner⁷ et al. [42] konnten zeigen, dass eine Behandlung oberhalb von 500 °C benötigt wird, um aus den reinen

⁷ Die Ergebnisse von Schreiner et al. [42] W.H. Schreiner, P. Pureur, T.A. Grandi, J.V. Kunzler, D.E. Brandão, J. Therm. Anal., 17 (1979) 489-494. wurden mit reinen Metallen erhalten die zuvor bei 1100 °C geschmolzenen wurden. Die Autoren haben dann ein 270 mesh Sieb verwendet. Dies entspricht einer Partikelgröße von 53 µm. Dies schränkt die Vergleichbarkeit mit geträgerten Partikeln ein.

Metallen die Heusler-Phase zu bilden. Der Schmelzpunkt der Legierung Cu_2NiSn liegt etwa bei $950\text{ }^\circ\text{C}$ [43].

Die Reduktionstemperatur wurde zwischen $500\text{ }^\circ\text{C}$ und $1000\text{ }^\circ\text{C}$ variiert und entspricht damit in etwa der oberen und unteren Grenze. Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie sind in Abbildung 58 dargestellt. Bei einer Reduktionstemperatur von $500\text{ }^\circ\text{C}$ wird reduziertes Material erhalten, welches große Anteile an Fremdphasen enthält. Diese Temperatur ist somit nicht ausreichend, um reine Heusler-Phasen aus den verwendeten Präkursoren zu bilden. Die bereits im vorherigen Abschnitt beschriebenen Mischphasen NiSn und Cu können im Röntgenpulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. Durch Erhöhen der Reduktionstemperatur bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Intensität der Mischphasen ab. Höhere Temperaturen zeigen keinen weiteren Effekt.

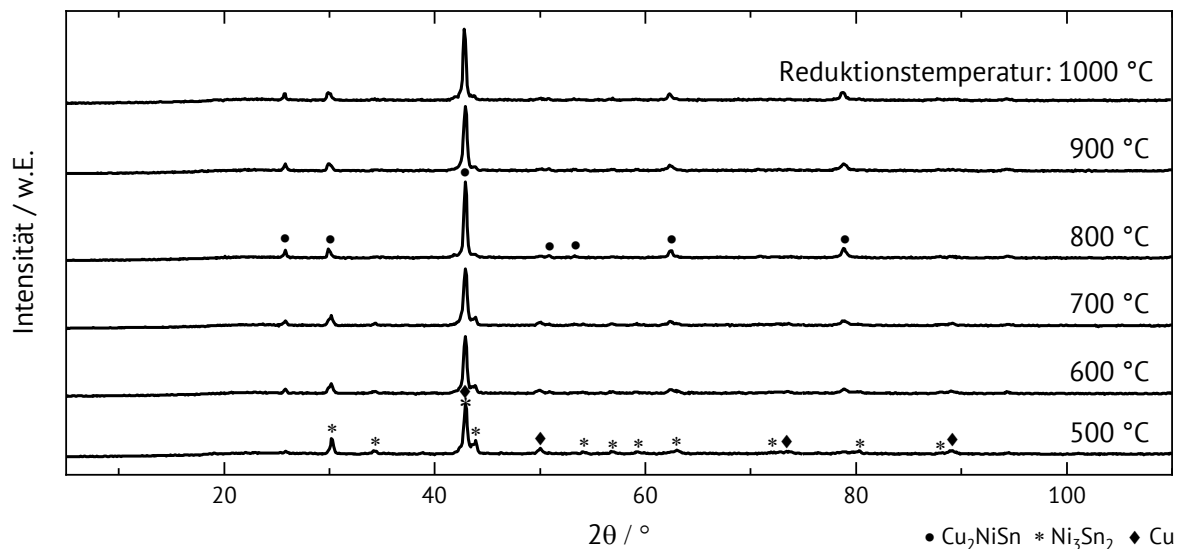


Abbildung 58: Röntgenpulverdiffraktogramme von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ nach der Behandlung bei verschiedenen Endtemperaturen der Reduktion im Wasserstoffstrom.

Metalle neigen bei hohen Temperaturen zum Sintern, dies führt bei geträgerten Materialien zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche. Das Diffraktogramm zeigt oberhalb von $800\text{ }^\circ\text{C}$ keine Änderung, somit sollte die Synthesetemperatur nicht weiter erhöht werden.

4.3.3. Charakteristika des optimierten Materials

4.3.3.1. Differentielle Thermoanalyse

Das bei 800 °C erhaltene Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ wurde mittels differentieller Thermoanalyse untersucht (siehe Abbildung 59). Die DTA-Messung deckt sich mit der Literatur [42, 43], wobei Übergänge teils verschoben zur Literatur eintreten, dies könnte auf Unterschiede in der Partikelgröße im Vergleich zur Quelle zurückzuführen sein. Prägnant sind die Phasenübergänge bei ungefähr 500 °C, 650 °C und 950 °C. Bei 500 °C wird eine Auflösung der Cu-Cluster und damit ein Einbau in das Heusler-Gitter vermutet. Der Phasenübergang bei 700 °C wird nicht näher beschrieben, könnte aber mit einer Änderung der Gitterordnung im Bereich des D0_3 - und L2_1 -Gitters in Verbindung gebracht werden.

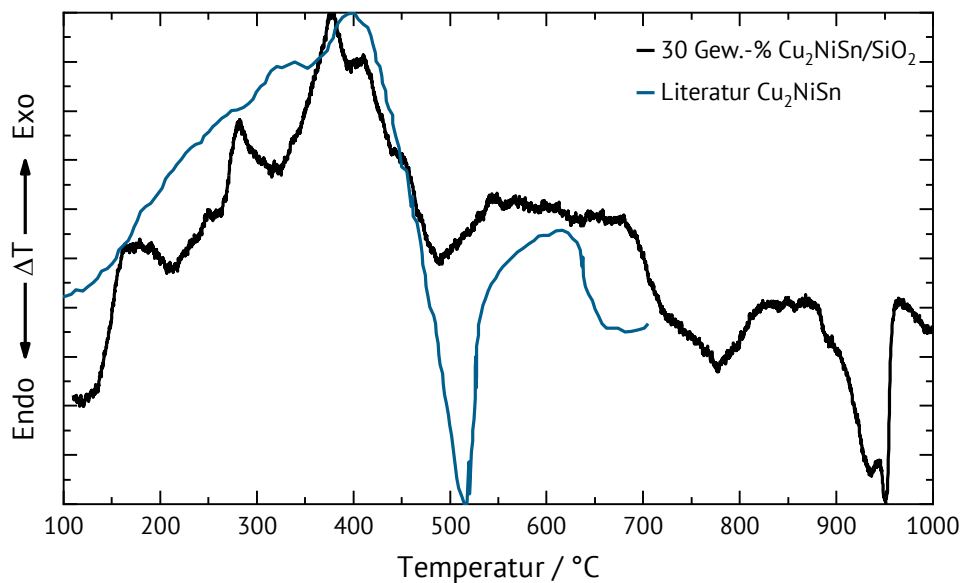


Abbildung 59: Differentielle Thermoanalyse des Materials 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ und Literaturdaten entnommen aus Schreiner et al. [42].

Der letzte Phasenübergang bei 950 °C entspricht der Schmelztemperatur für Cu_2NiSn [43].

4.3.3.2. Elementaranalyse

Eine Elementaranalyse mittels AAS für 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ vor und nach der Optimierung wird in Tabelle 9 zusammengefasst. Für die Materialien ist das tatsächliche Verhältnis der Metalle zum Träger leicht erhöht. Dies ist vermutlich auf die relative Feuchte des für die Synthese

verwendeten Trägers SiO_2 zurückzuführen⁸. Es wird eine sehr gute Übereinstimmung des Elementverhältnisses mit dem für einen Heusler benötigten erreicht.

Tabelle 9: Aus AAS-Messungen ermittelter Metallgehalt und Anteil der jeweiligen Metalle im Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ vor und nach der Syntheseoptimierung.

| Synthesemethode | Metallgehalt (Sollwert) / Gew.-% | Atom % | | | Verhältnis | | |
|-----------------|--|--------|------|------|------------|------|------|
| | | Cu | Ni | Sn | Cu | Ni | Sn |
| Standard | 33,5 (30) | 49,6 | 24,5 | 25,9 | 2,00 | 0,99 | 1,04 |
| Optimiert | 33,2 (30) | 49,9 | 24,7 | 25,3 | 2,00 | 0,99 | 1,01 |

4.3.3.3. Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Aufnahmen der Materialien sind in Abbildung 60 und Abbildung 61 gezeigt.

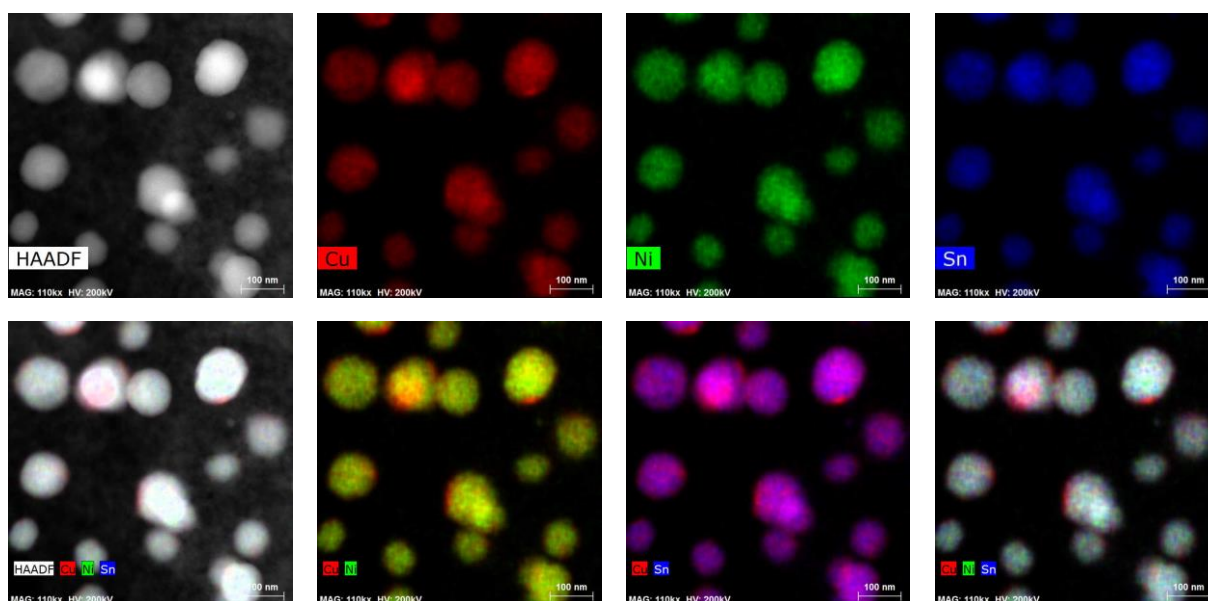


Abbildung 60: Erstes HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ nach der Optimierung.

⁸ Eine logische Konsequenz daraus wäre mit getrocknetem SiO_2 zu arbeiten. Der Umgang mit dem verwendeten SiO_2 war bereits in seiner leicht feuchten Form äußerst schwierig. Versuche mit getrocknetem SiO_2 waren nicht umsetzbar, da es aufgrund von statischer Aufladung einen starken Drift beim Wiegen erzeugte und ein noch größerer Fehler entstand. Auch einen Standardwert für die Feuchte anzunehmen war nicht möglich, da diese wetterabhängig variierte.

Die erste Aufnahme zeigt etwa 100 nm große Partikel mit einer homogenen Verteilung aller drei Elemente. Bei diesen Partikeln sollte es sich also um Heusler-Phasen handeln.

Die Synthese führte aber auch zu den in Abbildung 61 gezeigten Partikeln, die bis zu 500 nm groß sind und eine außergewöhnlich klare Trennung der Cu-Phase und der NiSn-Phase aufweisen.

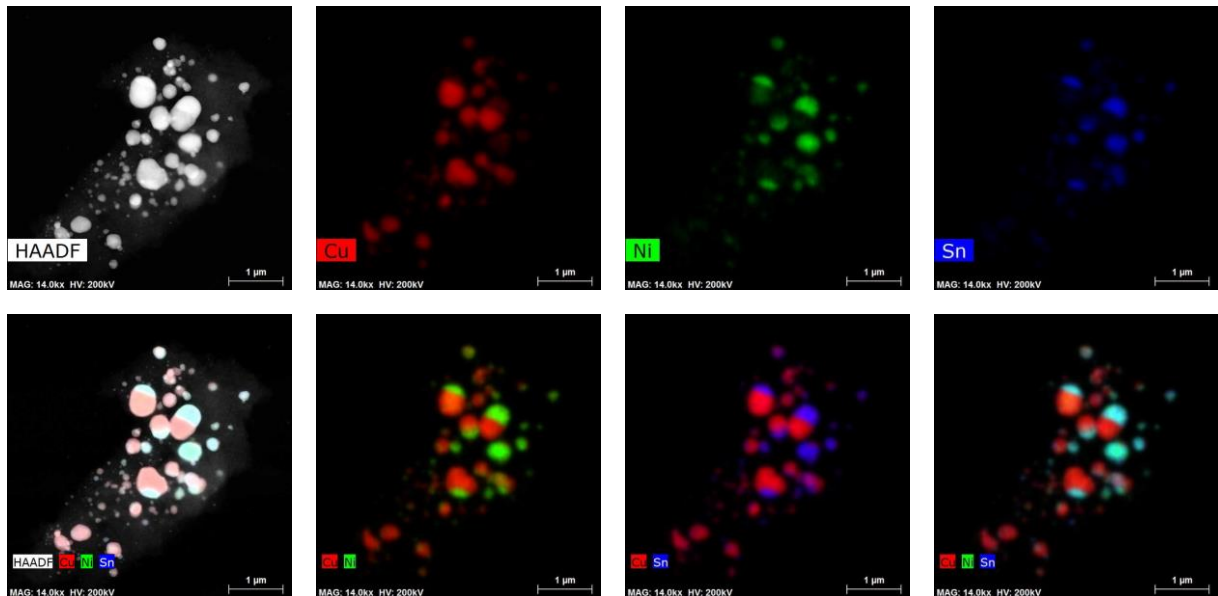


Abbildung 61: Zweites HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ nach der Optimierung.

Man spricht in diesem Fall von Januspartikeln. Die Partikelgröße sollte möglichst herabgesenkt werden, um eine höhere aktive Oberfläche zu erhalten und Inhomogenitäten zu unterdrücken. Da die Synthesetemperatur nicht weiter herabgesenkt werden kann, muss alternativ der Metallgehalt auf dem Träger gesenkt werden.

4.3.4. Erhöhung der Dispersität durch Variation des Metallgehalts

Durch Verringern des Massenanteils der Metalle ist es möglich, Dispersität und Partikelgröße auf dem Träger zu verändern. Um diese Effekte nachvollziehen zu können, wurde der Anteil an Cu_2NiSn systematisch herabgesetzt und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert.

Die Ergebnisse in Abbildung 62 zeigen, dass die Intensität der Reflexe zusammen mit dem Metallgehalt abnimmt. Unterhalb von 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ sind zwar noch Reflexe sichtbar, die Heusler-Phase lässt sich aber nicht mehr klar zuordnen. Es ist zudem eine Verbreiterung der

Reflexe mit abnehmendem Metallgehalt zu beobachten. Dies lässt auf eine Verringerung der Kristallitgröße schließen.

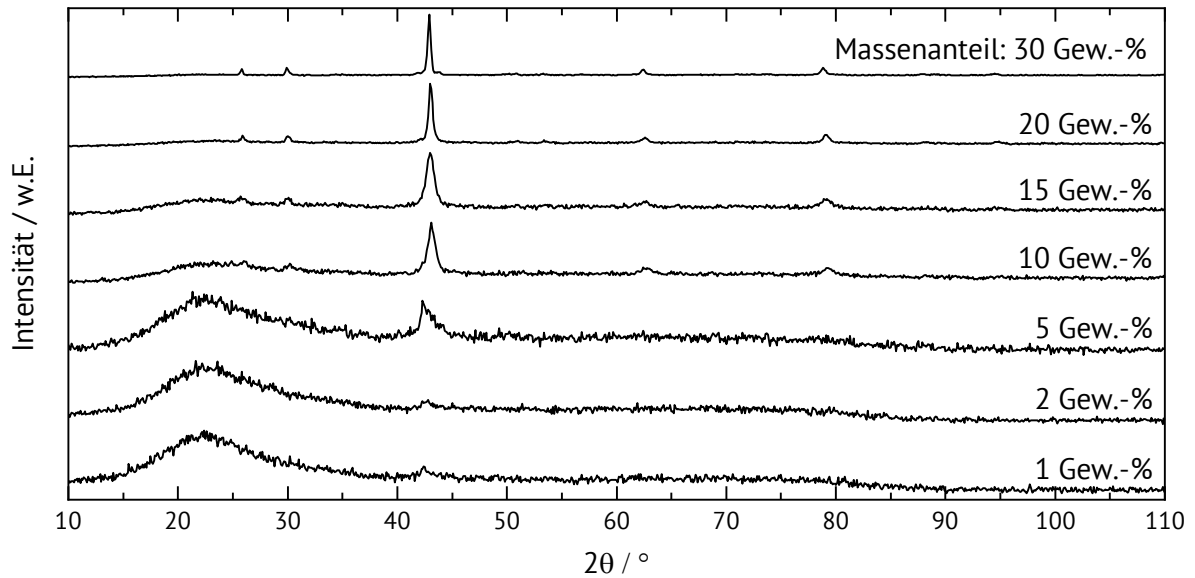


Abbildung 62: Röntgenpulverdiffraktogramme der Variation des Metallgehalts von Cu_2NiSn auf SiO_2 zwischen 30 Gew.-% und 1 Gew.-% (auf Maximalintensität normierte Darstellung).

Ähnliches lassen auch die N_2 -Physisorptionsmessungen in Tabelle 10 vermuten.

Tabelle 10: Zusammenfassung der über N_2 -Physisorption bestimmten spezifischen Oberflächen für die Variation des Metallgehalts von $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$.

| Metallgehalt / Gew.-% | $S_{\text{Spez., BET}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|--------------------------|---|
| 30 | 185 |
| 20 | 265 |
| 15 | 330 |
| 10 | 325 |
| 5 | 340 |
| 2 | 370 |
| 1 | 370 |
| 0 (SiO_2) | 385 ^{a)} |

a) Oberfläche nach Temperaturbehandlung (Ursprünglich $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

Die spezifische Oberfläche steigt mit abnehmendem Metallgehalt. Mit 30 Gew.-% Metallgehalt wird eine Oberfläche von $185 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ gemessen, diese steigt mit 10 Gew.-% auf $325 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und

erreicht ihr Maximum von $370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei 2 Gew.-% Metallgehalt. Dabei ist zu beachten, dass bei geringem Metallgehalt nahezu die Oberfläche des Trägers SiO_2 ($385 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) erreicht wird. Da der verwendete Träger unporös ist, handelt es sich bei der gemessenen Oberfläche um das Zwischenkornvolumen und die Oberfläche steht im proportionalen Zusammenhang mit der Partikelgröße. Es ist also anzunehmen, dass sich die Partikelgröße des Metalls bei niedrigem Gehalt den 7 nm des SiO_2 stark annähert.

Während die N_2 -Physisorptionsmessungen nur Vermutungen über die Partikelgröße erlauben, lässt sich aus Röntgenpulverdiffraktogrammen die Partikelgröße berechnen. Die Anzahl der Datenpunkte für die nähere Betrachtung einzelner Reflexe reicht bei den Diffraktogrammen in Abbildung 62 nicht aus, aus diesem Grund wurden Messungen von einzelnen Reflexen mit höherer Auflösung durchgeführt. Abbildung 63 zeigt die Messpunkte der höher aufgelösten Röntgenpulverdiffraktogramme.

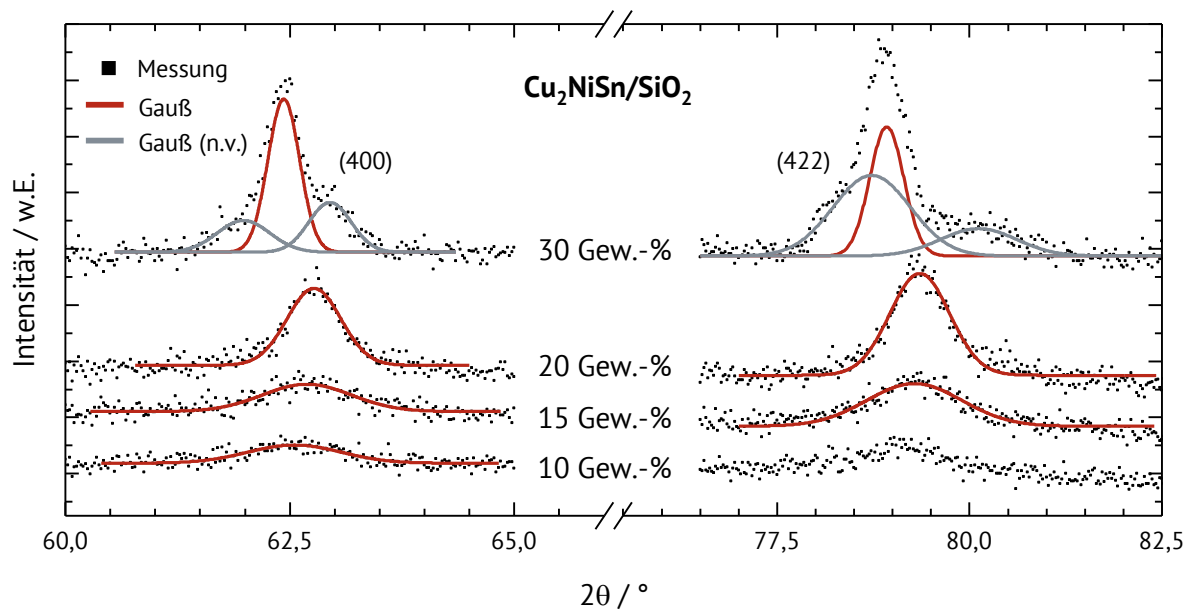


Abbildung 63: Röntgenpulverdiffraktogramme und Gauß-Anpassung der Reflexe der 400 und 422 Ebene des Materials $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ mit verschiedenen Massenanteilen.

Eine Gauß-Anpassung zeigt deutlich die vermutete Reflexverbreiterung. Aus der Halbwertsbreite ermittelte Kristallitgrößen verdeutlichen den Trend und sind in Abbildung 65 links aufgetragen. Die ermittelten Halbwertsbreiten und zugehörige Kristallitgrößen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Wird der Metallgehalt verringert, sinkt auch die Kristallitgröße, bei 30 Gew.-% Metallgehalt werden 28,9 nm große Kristallite erhalten, diese verkleinern sich auf 8,9 nm mit

10 Gew.-% Metallgehalt. Bis 15 Gew.-% Metallgehalt wird ein linearer Zusammenhang von Kristallitgröße und Metallgehalt beobachtet.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Kristallitgrößen Bestimmung nach Scherer für die Variation des Metallgehalts von Cu_2NiSn auf SiO_2 .

| Metallgehalt / Gew.-% | (400) | | (422) | | $\overline{D_K}$ / nm |
|--------------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| | 2 θ / ° | Halbwertbreite ^{a)} / ° | 2 θ / ° | Halbwertbreite ^{a)} / ° | |
| 30 | 62,4 | 0,356 | 78,9 | 0,459 | 28,9 |
| 20 | 62,8 | 0,645 | 79,4 | 0,856 | 15,8 |
| 15 | 62,7 | 1,107 | 79,3 | 1,396 | 9,4 |
| 10 | 62,6 | 1,162 | - | - | 8,9 |

a) Korrigiert um den Geräteparameter

Zwischen den beiden Werten bei 15 Gew.-% und 10 Gew.-% Metallgehalt ist nur eine geringe Verringerung der Kristallitgröße messbar (von 9,4 nm auf 8,9 nm). Unterhalb von 10 Gew.-% war es auch mit den höher aufgelösten Röntgenpulverdiffraktogrammen nicht möglich, Reflexe klar zu identifizieren und damit Kristallitgrößen zu bestimmen.

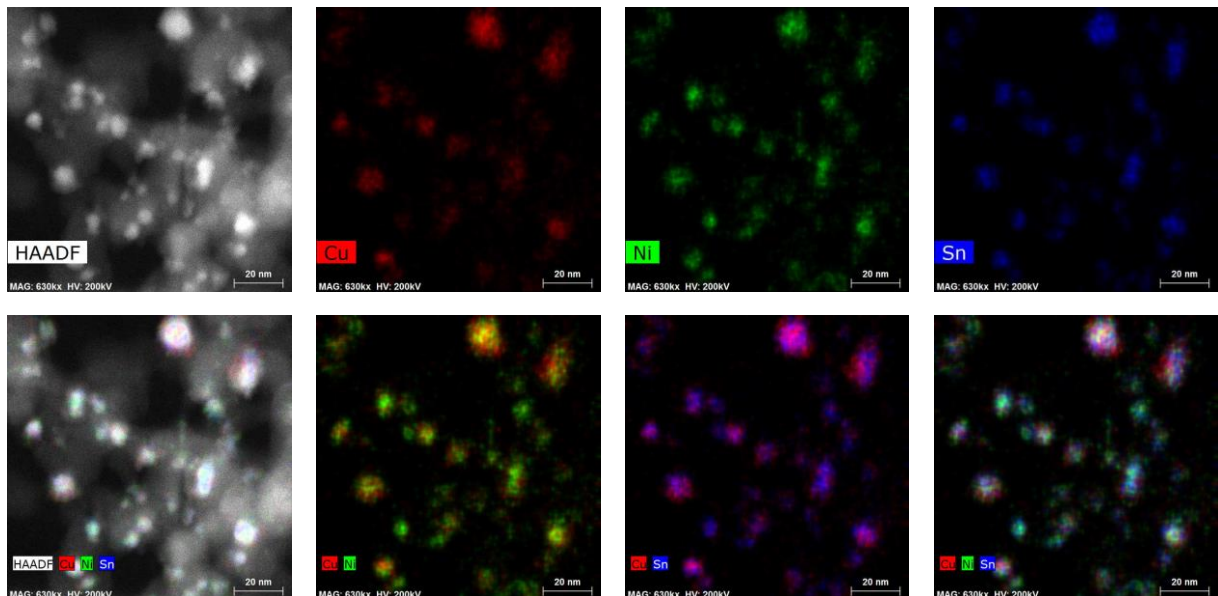


Abbildung 64: HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ nach der Optimierung.

Die Kristallitgröße muss nicht der Partikelgröße entsprechen, Agglomerate aus mehreren Kristallen werden im XRD als einzelne Kristallite gemessen, während sie als deutlich größere Partikel vorliegen können. Aus diesem Grund wurden auch von dem Material 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ TEM-Messungen angefertigt, die in Abbildung 64 gezeigt sind. Die erhaltenen Aufnahmen zeigen Partikel der Größe 10 nm und kleiner. Die Verteilung der Elemente im Partikel erscheint homogen und spricht für eine Heusler-Stöchiometrie.

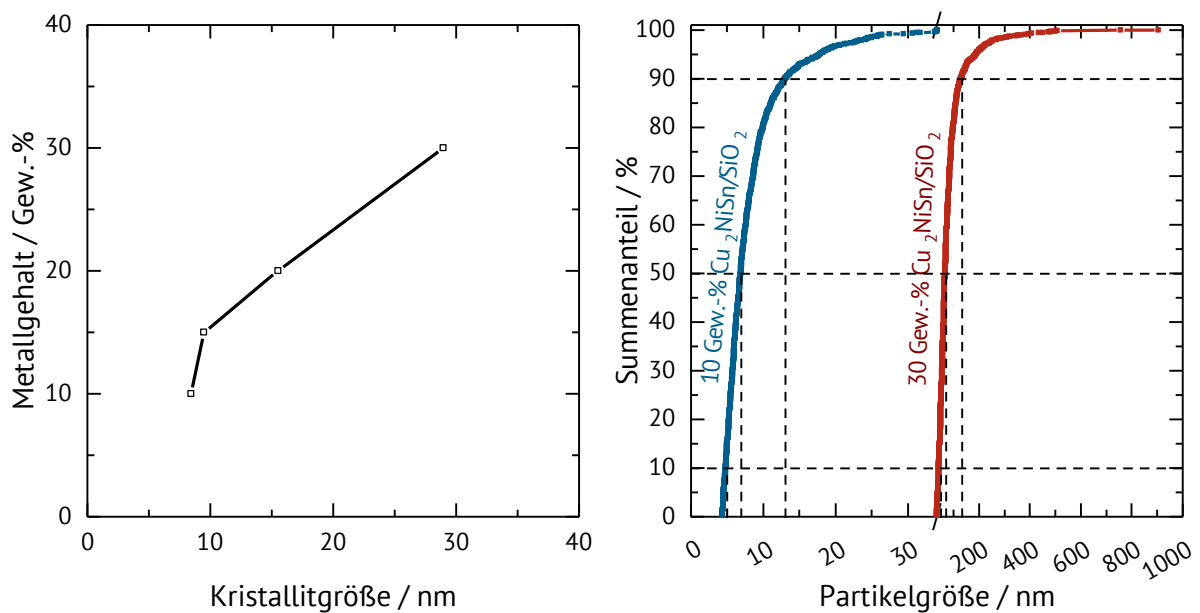


Abbildung 65: Links: Änderung der Kristallitgröße in Abhängigkeit des Massenanteils auf SiO_2 , ermittelt aus Röntgenpulverdiffraktogrammen. Rechts: Partikelgrößenverteilung der TEM-Proben mit 10 Gew.-% und 30 Gew.-% Cu_2NiSn auf SiO_2 .

Die Proben 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ und 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$, hergestellt über die optimierte Synthese, wurden hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung ausgewertet. Eine Auftragung der Verteilung ist in Abbildung 65 rechts gezeigt und in Tabelle 12 zusammengefasst.

Die TEM-Partikelmessungen der beiden Materialien unterscheiden sich stark. Während 10 % der gezählten Partikel aus 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ einen Durchmesser von 42,1 nm nicht überschreiten, sind 90 % der Partikel aus 10 Gew.-% kleiner als 13 nm. Die TEM-Messung und das XRD von 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ zeigen gute Übereinstimmung zwischen Partikelgröße 8,3 nm respektive Kristallitgröße 8,9 nm. Bei dem Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ lässt die Abweichung zwischen Kristallitgröße (28,9 nm) und Partikelgröße (82,9 nm) Agglomerate vermuten. Alle drei

Charakterisierungsmethoden (N₂-Physisorption, XRD und TEM) zeigen einen Trend zu kleineren Partikelgrößen mit abnehmendem Metallgehalt.

Tabelle 12: Ergebnisse der Partikelzählung aus TEM-Messungen an Cu₂NiSn auf SiO₂.

| Material | D10 / nm | D50 / nm | D90 / nm | \bar{d}_p / nm |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|
| 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 42,1 | 66,0 | 129,5 | 82,9 |
| 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 4,8 | 6,9 | 13,0 | 8,3 |

Dabei sticht vor allem die gute Übereinstimmung von 8,9 nm Kristallitgröße aus XRD und 8,3 nm Partikelgröße aus TEM für das Material 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ heraus. Die Ergebnisse zeigen, dass es durch Anpassung der Syntheseparameter möglich ist, einen geträgerten nanopartikulären Heusler herzustellen.

Die Relevanz von Nanopartikeln lässt sich vor allem über die aktive Oberfläche erklären. Diese wird typischerweise aus Chemisorptions-Experimenten bestimmt⁹. Aus der Kombination von TEM und XRD wurden mindestens gleichwertige Daten erzeugt, die sich für die Berechnung der aktiven Oberfläche eignen. Aus der Partikelgröße d_p lässt sich die aktive Oberfläche unter Annahme einer idealen Kugelgestalt nach folgender Gleichung berechnen¹⁰:

$$S_{\text{Metall}} = \frac{6 \cdot \omega}{\rho \cdot d_p} \quad \text{mit } \rho = \frac{M \cdot v}{N_A \cdot a} \quad 18$$

Die Dichte wird hierbei über die Molare Masse (M), die Gitterkonstante (a_0) und die Avogadro Konstante (N_A) berechnet, dabei ist die Stöchiometrie v zu beachten (eine Heusler-Elementarzelle besteht aus 8 X, 4 Y, 4 Z also $4 \cdot X_2YZ$). Es ist zudem zu beachten, dass durch Einführen des Metallgehalts ω die aktive Oberfläche pro Gramm Katalysator und nicht pro Gramm Aktivmetall erhalten wird [143]. Die erhaltenen Oberflächen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Für das Material 30 Gew.-% Cu₂NiSn wird aus den TEM-Daten eine aktive Oberfläche S_{Metall} von 2,29 m²·g⁻¹ erhalten, dem gegenüber steht 10 Gew.-% Cu₂NiSn mit $S_{\text{Metall}} = 7,63$ m²·g⁻¹. Die Aktivoberfläche berechnet über XRD fällt für 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ deutlich höher aus,

⁹ Chemisorptions Experimente mit H₂ an den eingesetzten Materialien blieben ohne Ergebnis.

¹⁰ Daten für Cu₂NiSn: Gitterkonstante $a_0 = 0,5964$ nm | $M = 303,495$ g·mol⁻¹ | $N_A = 6,022140857 \cdot 10^{23}$.

($6,56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), dieser Wert ist aber nachweislich zu hoch. Die Kristallitgrößenbestimmung lässt bei 15 Gew.-% Metallgehalt ein Optimum erwarten, da allerdings von diesem Material keine TEM-Aufnahmen existieren, lassen sich Agglomerate nicht ausschließen.

Tabelle 13: Aktive Oberfläche von $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ in Abhängigkeit des Metallgehalts, berechnet über die Partikelgröße (TEM) bzw. Kristallitgröße (XRD).

| Metallgehalt / Gew.-% | $S_{\text{Metall,TEM}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $S_{\text{Metall,XRD}}$ / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|--|---|---|
| 30 | 2,29 | 6,56 |
| 20 | - | 8,01 |
| 15 | - | 10,07 |
| 10 | 7,63 | 7,10 |

Aus den Ergebnissen dieses Abschnitts ergibt sich die optimierte Synthesemethode für die Herstellung eines möglichst phasenreinen Heuslers aus Cu, Ni und Sn, welche in Abschnitt 3.1.1 zusammengefasst ist. Mit einem Metallgehalt von 10 Gew.-% wurde dabei zudem ein nanopartikuläres Material erhalten, welches bestens für die Katalyse an einer Modellspezies geeignet sein sollte.

4.4. Hydrierung von Zimtaldehyd an mono-, bimetallic und ternären Verbindungen bestehend aus Cu, Ni und Sn auf SiO_2

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Heusler-Phase $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ über den nasschemischen Weg als nanopartikuläres Material herzustellen. Dieses Material wurde im Folgenden in der Hydrierung der Modellspezies Zimtaldehyd eingesetzt. Um die katalytischen Eigenschaften dieser Phase näher zu beleuchten, wurden außerdem mono- sowie bimetallic Katalysatoren basierend auf den drei Metallen Cu, Ni und Sn hergestellt und ebenso in der Hydrierung von Zimtaldehyd eingesetzt. Zunächst soll auf die Charakteristika der verwendeten mono- und bimetallic Katalysatoren eingegangen werden, bevor deren katalytische Eigenschaften diskutiert werden.

4.4.1. Charakteristika mono- und bimettallischer Katalysatoren basierend auf Cu, Ni und Sn

Es wurden mono- sowie bimettallische Katalysatoren basierend auf den drei Metallen Cu, Ni und Sn hergestellt und charakterisiert. Dabei wurden die optimierten Synthesebedingungen (Kapitel 3.1.1) gewählt. Die Stoffmenge der Elemente wurde zudem so gewählt, dass sie der des Materials 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ entspricht. Wenn zum Beispiel die Heusler-Verbindung 14 mmol Cu enthält, wurden ebenso 14 mmol für das Material mit reinem Cu auf der gleichen Menge SiO_2 verwendet. Das Metall: SiO_2 -Verhältnis einer physikalischen Mischung (1:1:1) der drei monometallischen Katalysatoren entspricht somit dem Metall: SiO_2 -Verhältnis von 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$.

Es wurden die folgenden monometallischen Materialien hergestellt: 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 , 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 und 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 .

Die monometallischen Materialien wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, welche in Abbildung 66 dargestellt sind.

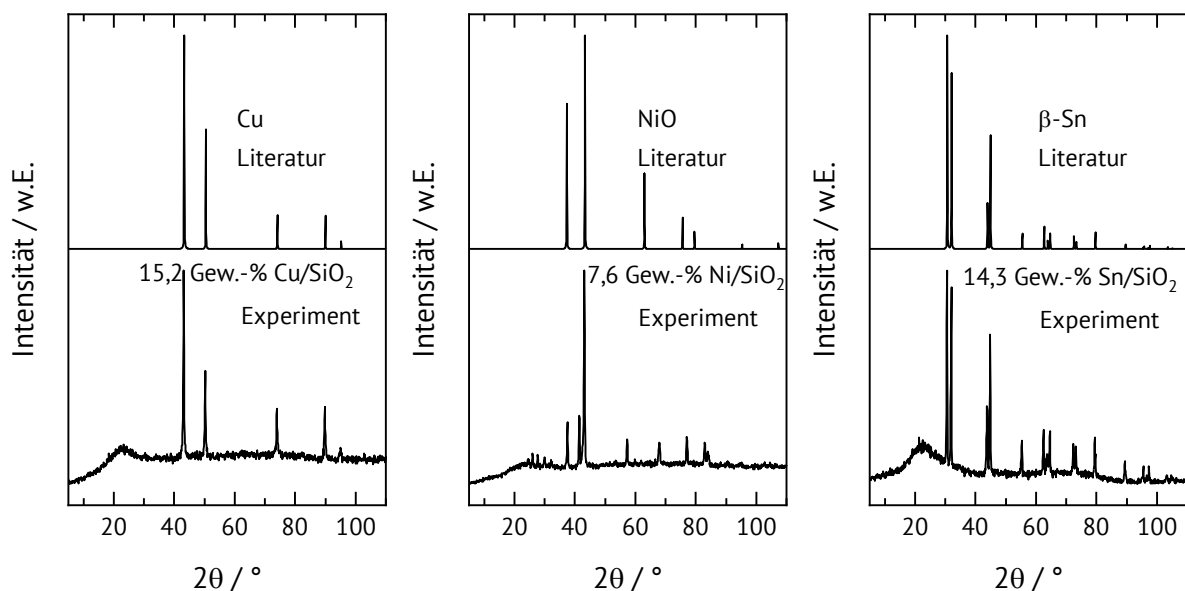


Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktogramme und Literaturdiffraktogramme für: 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 , 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 und 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 .

Das erhaltene Röntgenpulverdiffraktogramm von 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 weist eine hohe Übereinstimmung mit dem Literaturdiffraktogramm [140] für Cu auf. Für 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 kann β-Sn nachgewiesen werden [140]. Ni liegt bei dem Material 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 nicht

elementar vor, die Reflexe im Diffraktogramm entsprechen NiO [140]. Eine unvollständige Reduktion bei den gewählten Bedingungen ist unwahrscheinlich, es ist vermutlich durch Luftsauerstoff oxidiert.

Als weitere Referenzen wurden binäre Legierungen der Elemente Cu, Ni und Sn hergestellt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme in Abbildung 67 zeigen, dass sich für 20,8 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{Ni}/\text{SiO}_2$ eine CuNi-Phase [144] ausgebildet hat. Des Weiteren ist davon auszugehen, dass aufgrund der Stöchiometrie zusätzlich eine Cu-Phase vorliegt. Das Diffraktogramm von 25,7 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{Sn}/\text{SiO}_2$ weist eine sehr niedrige Gesamtintensität auf, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass amorphe Phasen vorliegen. Die Reflexe lassen sich Cu [140] zuordnen. Das Diffraktogramm des Materials 20 Gew.-% NiSn/SiO_2 stimmt sehr gut mit Literaturdaten einer NiSn-Phase überein [140].

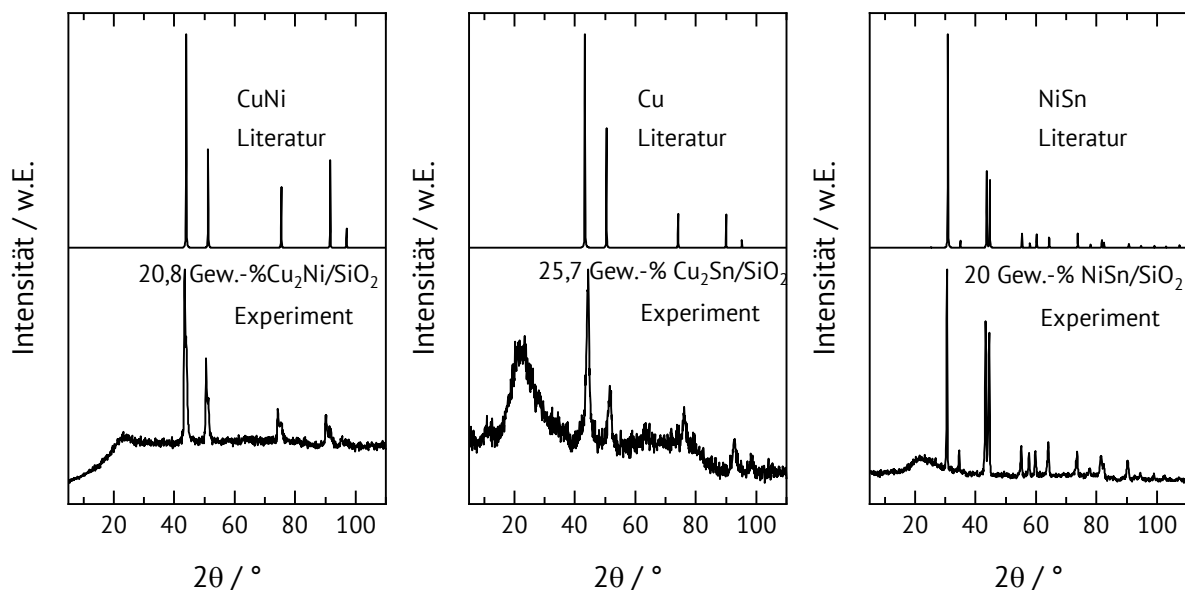


Abbildung 67: Röntgenpulverdiffraktogramme der binären Legierungen Cu_2Ni , Cu_2Sn und NiSn .

4.4.2. Katalytische Aktivität von Cu_2NiSn auf SiO_2

Im Folgenden wird zunächst auf die katalytischen Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ in der Hydrierung von Zimtaldehyd eingegangen. Dabei ist zu beachten, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen kein thermischer Umsatz und auch keine Aktivität des Träger SiO_2 messbar war.

In Kapitel 4.3.4 konnte gezeigt werden, dass ein hoher Metallgehalt nicht zwangsläufig mit einer hohen aktiven Oberfläche einher geht. Abbildung 68 verdeutlicht diesen Effekt am Beispiel der Katalysatoren 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ und 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ in der Hydrierung von Zimtaldehyd. Der Katalysator 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ erreicht nach 5 h Reaktionszeit knapp 5 % Umsatz. Mit 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ wird dieser Umsatz nach 2 h erreicht und liegt nach 5 h bei 24 %. Der Katalysator erreicht mit einem Drittel des Metallgehalts eine knapp fünfmal höhere Aktivität.

Das Material mit einem geringeren Metallgehalt zeigt nicht nur absolut die höhere Aktivität, auch nach einer Normierung auf die aktive Oberfläche bleibt es das aktivere. Nach 5 h wurde mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ ein Umsatz von 4,3 % pro m^2 aktiver Oberfläche erzielt, während mit 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ ein Umsatz von 6,2 % pro m^2 aktiver Oberfläche erreicht wurde¹¹.

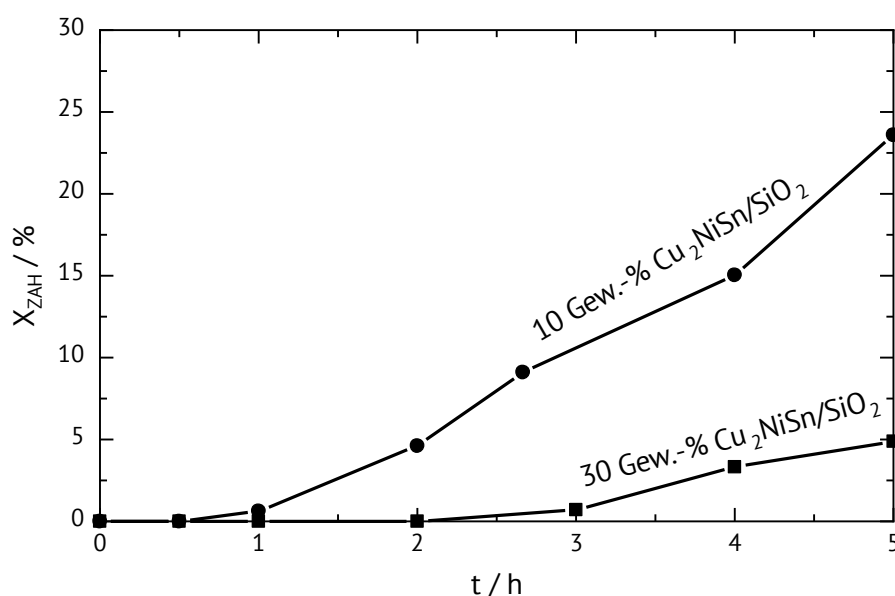


Abbildung 68: Umsatz der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ und 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. ZAH = Zimtaldehyd.

Neben der Aktivität ist in der Hydrierung von Zimtaldehyd auch eine Betrachtung der Selektivität von Bedeutung. Wie in Kapitel 2.3.2.3 beschrieben, ist eine hohe Selektivität zum Zimtalkohol

¹¹ Bezogen auf die aktive Oberfläche ermittelt über TEM. 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ $S_{\text{TEM}} = 2,29\text{ g/m}^2$ | 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ $S_{\text{TEM}} = 7,63\text{ g/m}^2$. Details zu den aktiven Oberflächen finden sich in Kapitel 4.3.4.

von Interesse, da dieser thermodynamisch nicht begünstigt wird. Die Selektivität nach 5 h Reaktionszeit sowie bei gleichem Umsatz ist in Abbildung 69 gezeigt.

Mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ liegt die Selektivität zum Hydrozimaldehyd nach 5 h bei 43 %, während die Selektivität zu Zimtalkohol bei 57 % liegt. Mit 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ wird eine Selektivität von 68 % zum Zimtalkohol erzielt. Als weiteres Produkt wird Hydrozimaldehyd mit einer Selektivität von 43 % respektive 32 % gebildet, eine Bildung von Hydrozimtalkohol wird nicht beobachtet. Das Produktspektrum bei gleichem Umsatz zeigt eine gute Übereinstimmung der Selektivitäten beider Katalysatoren (Abbildung 69). Es kann somit geschlussfolgert werden, dass die Selektivität unabhängig vom Metallgehalt ist, dies spricht für ähnliche Phasenzusammensetzungen der beiden Katalysatoren und deckt sich mit der Charakterisierung.

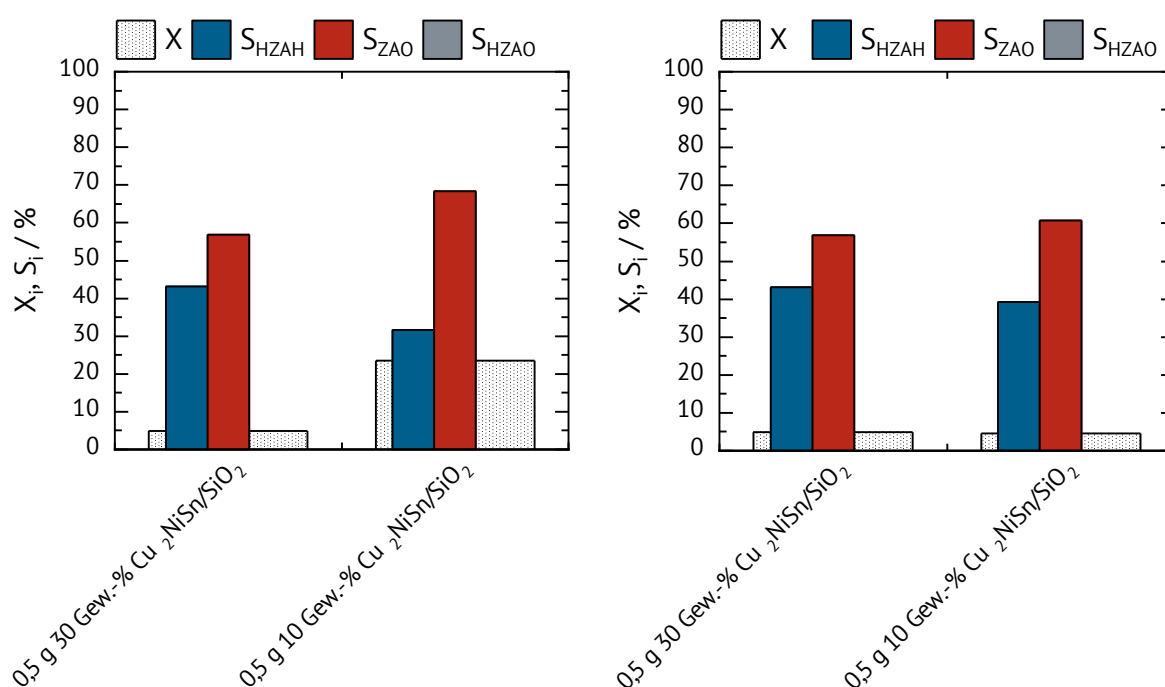


Abbildung 69: Umsatz und Selektivität der Zimaldehyd-Hydrierung an den Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ und 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$. Links: nach 5 h Reaktionszeit; Rechts: bei gleichem Umsatz. Reaktionsbedingungen: 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. HZAH = Hydrozimaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

4.4.3. Aktivität der monometallischen Materialien

Die in Abschnitt 4.4.1 vorgestellten monometallischen Materialien wurden bei den gleichen Reaktionsbedingungen wie die zuvor gezeigten Materialien 30 Gew.-% bzw.

10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ in der Hydrierung von Zimtaldehyd eingesetzt. Für das Material 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 wird auch nach 5 h kein Umsatz erreicht. Die Materialien 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 und 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 weisen beide katalytische Aktivität auf. Die in Abbildung 70 gezeigten Konzentrations-Zeit-Profile verdeutlichen den Unterschied von Ni und Cu als Katalysatoren. Beide Materialien sind in der Lage, Zimtaldehyd zu hydrieren. Dabei wirkt es mit 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 (Abbildung 70 links), als würde es sich um eine simple Reaktion $\text{A} \rightarrow \text{P}$ handeln. Mit 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 setzt hingegen auch die Folgereaktion zum Hydrozimtalkohol ein und es deutet sich ein Maximum der Hydrozimtaldehyd-Konzentration an. An beiden Materialien wird Zimtalkohol nur in geringen Mengen gebildet, beziehungsweise sofort zum Hydrozimtalkohol hydriert.

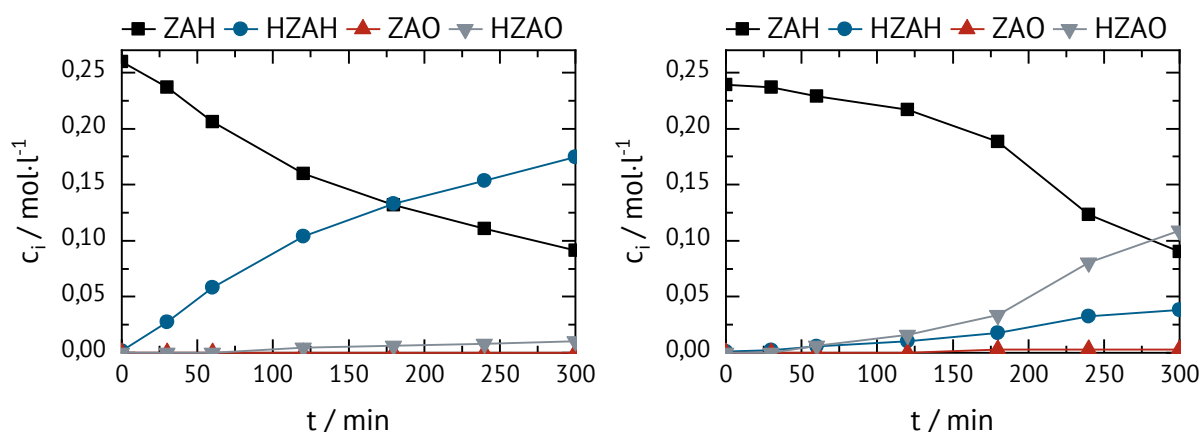


Abbildung 70: Konzentrations-Zeit-Profile der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 (Links) und 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 (Rechts). Reaktionsbedingungen: 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150$ °C. ZAH = Zimtaldehyd; HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

Abbildung 71 fasst Umsatz und Selektivität der monometallischen Materialien zusammen. Zudem sind Versuchsdaten von 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ und einer physikalischen 1:1:1 Mischung aus den Materialien 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 , 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 und 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 gezeigt.

Das Material 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 erreicht nach 5 h einen Umsatz von 67 % und ist dabei mit 95 % hoch selektiv zum Produkt Hydrozimtaldehyd. Ni aktiviert also hauptsächlich die C=C-Bindung. Für Cu ist bekannt, dass es neben der C=C-Bindung auch die C=O-Bindung, im Falle von Zimtaldehyd also den Aldehyd, aktivieren kann [97]. Auch dieses Verhalten kann beobachtet werden. Der Katalysator 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 weist mit 63 % einen etwas geringeren Umsatz als

der Ni-Katalysator auf, die Selektivität hat sich dabei aber deutlich zum Hydrozimtalkohol verschoben. Die Selektivität zum Hydrozimtalkohol liegt bei 73 %, zudem wird Hydrozimtaldehyd mit einer Selektivität von 26 % gebildet, auch geringe Mengen von Zimtalkohol werden detektiert. Um Hydrozimtalkohol zu bilden, müssen sowohl Aldehyd als auch Alken hydriert werden. Da Zimtalkohol nur in geringen Mengen erhalten wird, muss davon ausgegangen werden, dass die Hydrierung des Alkens eine höhere Reaktionsrate aufweist und gebildeter Zimtalkohol direkt zum Hydrozimtalkohol abreagiert.

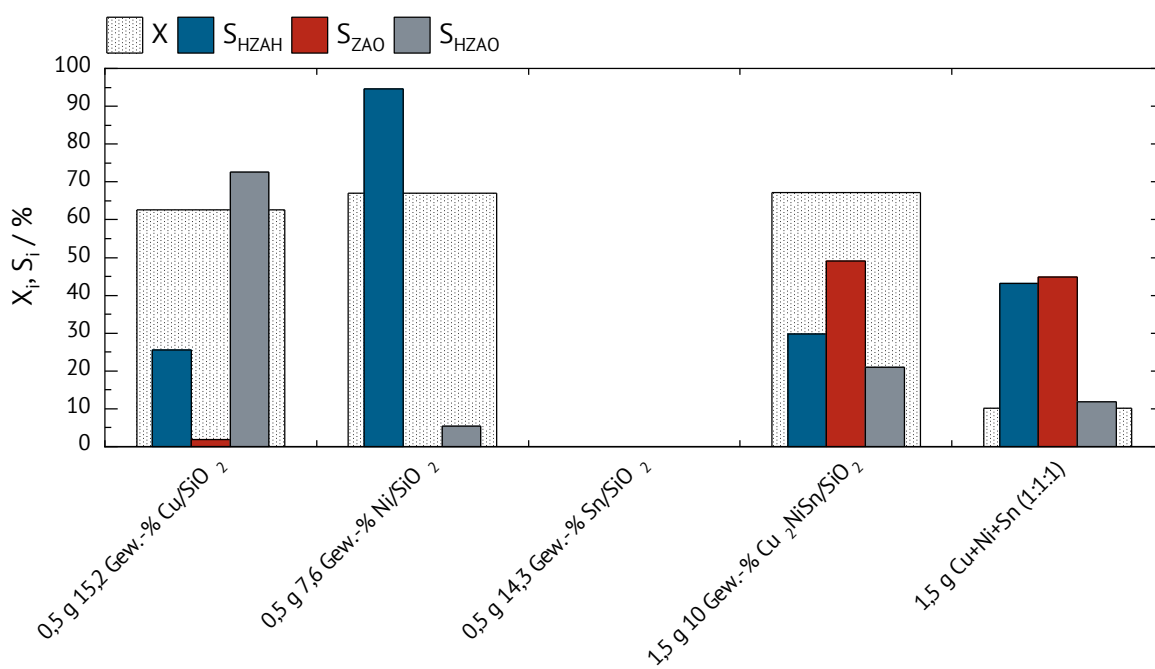


Abbildung 71: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an monometallischen Materialien und der Heusler-Verbindung Cu₂NiSn. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C, t = 5 h. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

Zum Vergleich ist auch der Einsatz von 1,5 g 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ gezeigt. Der Katalysator weist mit 67 % Umsatz nach 5 h eine ähnlich hohe Aktivität auf wie die beiden monometallischen Katalysatoren 7,6 Gew.-% Ni/SiO₂ und 15,2 Gew.-% Cu/SiO₂. Ein direkter Vergleich der Selektivitäten ist somit gerechtfertigt. Mit 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ werden Hydrozimtalkohol und Hydrozimtaldehyd mit einer Selektivität von 21 % respektive 30 % gebildet. Zimtalkohol wird mit der höchsten Selektivität von 49 % gebildet. Damit weist die Heusler-Verbindung eine signifikante Veränderung der Selektivität gegenüber den monometallischen Katalysatoren auf.

Um auszuschließen, dass es sich dabei um eine einfache Kombination der Aktivitäten der Einzelmetalle handelt, wurde eine (1:1:1) physikalische Mischung aus den drei monometallischen Katalysatoren gebildet. Der Katalysator "Cu+Ni+Sn (1:1:1)" erreicht einen Umsatz von 10 %. Die Selektivitäten zu Hydrozimtalkohol und Zimtalkohol liegen bei 43 % und 45 %. Hydrozimtalkohol wird mit einer Selektivität von 12 % gebildet. Damit ist die Mischung deutlich inaktiver als die monometallischen Katalysatoren. Die einzelnen Komponenten müssen also einen inhibierenden Effekt aufeinander haben. Die Vermutung liegt nahe, dass Sn die Aktivität senkt, da es selbst keine Aktivität aufweist.

4.4.4. Aktivität der bimetallicen Materialien

Erweiterte Einblicke in das Verhalten der verschiedenen Elemente in Kombination bieten bimetalliche Systeme aus den drei Elementen Cu, Ni und Sn. Dabei wurde neben der Legierung aus je zwei Elementen auch die physikalische Mischung aus je zwei monometallischen Katalysatoren eingesetzt.

Am Beispiel von Cu und Ni (Abbildung 72) wird deutlich, dass die Art der Kombination beider Metalle keinen Einfluss haben muss.

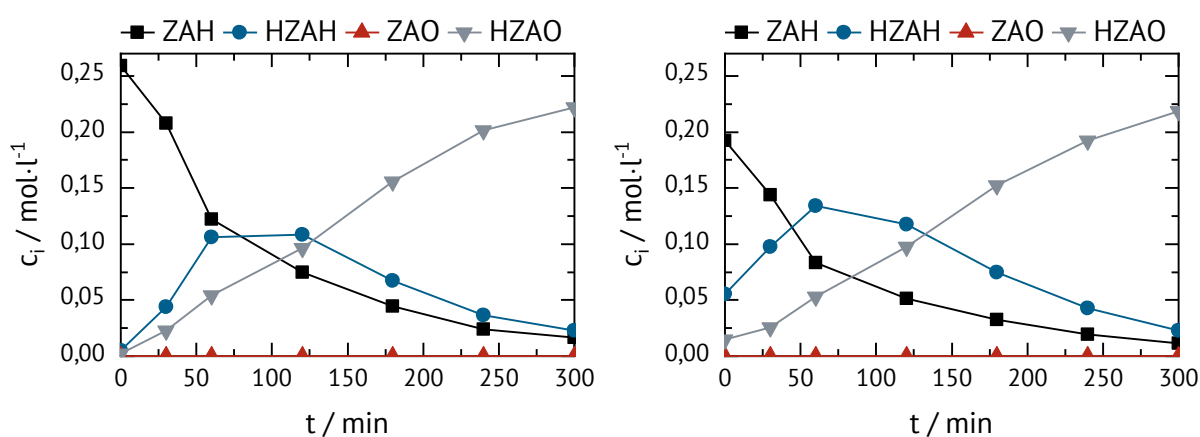


Abbildung 72: Konzentrations-Zeit-Profile der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien 0,5 g 20,8 Gew.-% Cu₂Ni/SiO₂ (Links) und "1 g Cu+Ni (1:1)" (Rechts). Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C. ZAH = Zimtaldehyd; HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

In Abbildung 72 links ist das Konzentrations-Zeit-Profil der Legierung 20,8 Gew.-% Cu₂Ni/SiO₂ dargestellt. Man erkennt den typischen Verlauf einer Reaktion mit Folgeprodukt. Zuerst wird

Hydrozimaldehyd gebildet, welches zum Hydrozimalkohol abreagiert und somit ein Maximum durchläuft. Nahezu der gleiche Verlauf wird an der physikalischen Mischung aus 15,2 Gew.-% Cu/SiO₂ und 7,6 Gew.-% Ni/SiO₂ beobachtet (Abbildung 72 rechts). Für die Kombination aus Cu und Ni macht es also keinen Unterschied, ob die Metalle gemischt werden oder als Legierung vorliegen.

Abbildung 73 fasst Umsatz und Selektivität aller eingesetzten Kombinationen nach 5 h Reaktionszeit im Vergleich mit dem Heusler-Katalysator 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ zusammen.

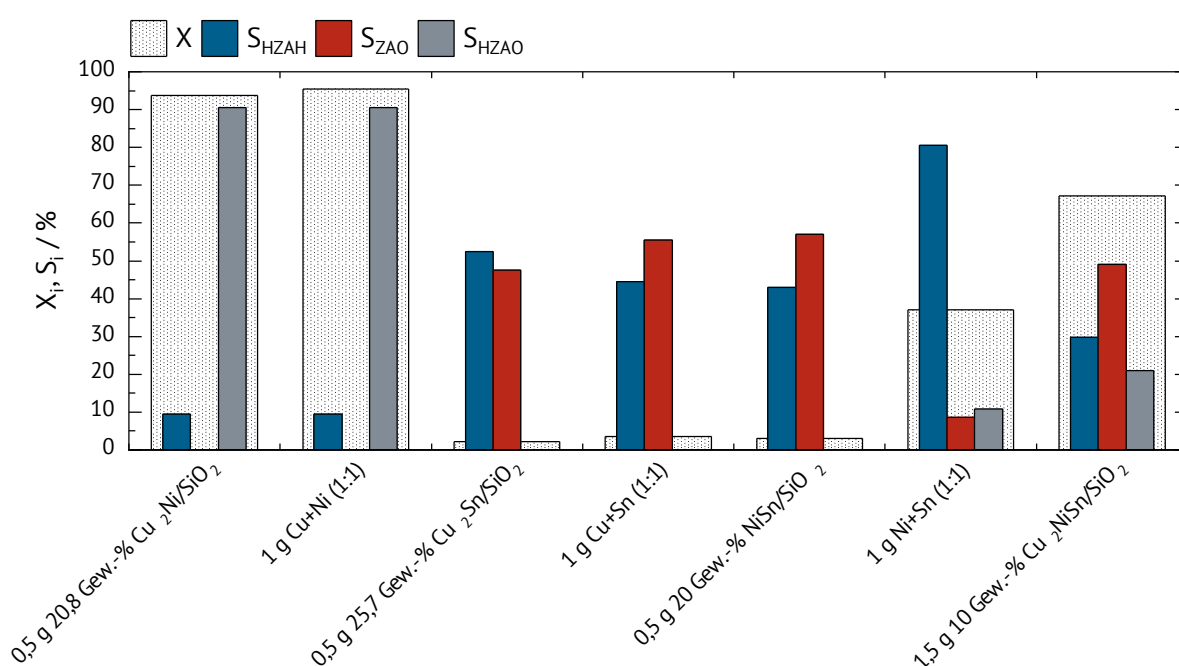


Abbildung 73: Umsatz und Selektivität der Zimaldehyd-Hydrierung an bimetallicen Legierungen und Mischungen sowie der Heusler-Verbindung Cu₂NiSn. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C, t = 5 h. HZAH = Hydrozimaldehyd; ZAO = Zimalkohol; HZAO = Hydrozimalkohol.

Kombinationen aus Cu und Sn weisen mit Umsätzen von bis zu 4% sowohl als Legierung als auch als physikalische Mischung eine geringe Aktivität in der Hydrierung von Zimaldehyd auf. Hingegen erreicht der Katalysator 15,2 Gew.-% Cu/SiO₂ ohne die Anwesenheit von Sn einen Umsatz von 63 % (siehe Abbildung 71). Damit wirkt Sn inhibierend auf den Cu-Katalysator. Die gezeigten Selektivitäten sind bei Umsätzen unter 4 % stark fehlerbehaftet und werden nicht weiter betrachtet.

Interessant ist der Vergleich der physikalischen Mischung aus 0,5 g 7,6 Gew.-% Ni/SiO₂ und 0,5 g 14,3 Gew.-% Sn/SiO₂ gegenüber 0,5 g der Legierung 20 Gew.-% NiSn/SiO₂. Während die physikalische Mischung einen Umsatz von 37 % und eine hohe Selektivität zum Hydrozimaldehyd ($S_{\text{HZAH}} = 81 \%$) aufweist, wird mit der Legierung auch nach 5 h Reaktionszeit lediglich ein Umsatz von 3 % erzielt. Die geringe Aktivität der Legierung deckt sich mit den Ergebnissen von Onda et al. [77]. Die Autoren haben verschiedene Ni/Sn-Zusammensetzungen in der Acetylenhydrierung eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass intermetallische Phasen ausgebildet werden, welche eine deutlich verringerte Aktivität in der Hydrierung des Alkens gegenüber dem Alkin aufweisen. Die höchste Aktivität in der gezeigten Reihe weisen die Kombinationen aus Cu und Ni auf. Die höchste Ausbeute an Zimtalkohol wird von der Heusler-Verbindung 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ erreicht. Aufgrund der niedrigen Aktivität einiger der verwendeten Kombinationen ist ein Vergleich der Selektivitäten bei gleichem Umsatz nicht möglich.

Da TEM-Aufnahmen und Röntgenbeugung an Varianten des Materials Cu₂NiSn/SiO₂ in Kapitel 4.3 an manchen Partikeln eine Separation in Cu-reiche und NiSn-reiche Phasen gezeigt haben, wurde auch die Kombination aus 0,5 g 15,2 Gew.-% Cu/SiO₂ und 0,5 g 20 Gew.-% NiSn/SiO₂ in der Hydrierung von Zimaldehyd eingesetzt. Abbildung 74 zeigt Aktivität und Selektivität im Vergleich zum Material mit Heusler-Phase nach 5 h Reaktionszeit sowie bei gleichem Umsatz.

Der Katalysator 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ erreicht 14 % Umsatz nach 2 h Reaktionszeit, die physikalische 1:1 Mischung aus 15,2 Gew.-% Cu/SiO₂ und 20 Gew.-% NiSn/SiO₂ erreicht 16 % Umsatz erst nach 4 h Reaktionszeit (siehe Abbildung 74 rechts). Die physikalische Mischung erreicht eine Zimtalkohol-Selektivität von 42 %, während die Heusler-Verbindung 51 % Zimtalkohol-Selektivität erzielt. Damit zeigt die Heusler-Verbindung eine höhere Selektivität zum Zimtalkohol. Das Produktspektrum beider Experimente ähnelt sich, allerdings kippt es am Heusler leicht zugunsten von Zimtalkohol. Betrachtet man Umsatz und Selektivität nach 5 h Reaktionszeit (Abbildung 74 links), werden die Unterschiede deutlicher. Mit einer Selektivität von 50 % zum Zimtalkohol weist 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ eine deutlich höhere Selektivität auf als die physikalische Mischung. Das Produktspektrum der Zimaldehydhydrierung an der physikalischen Mischung bleibt auch nach 5 h in etwa erhalten. Die Heusler-Verbindung weist eine Verschiebung

der Selektivität von Hydrozimaldehyd zu Hydrozimalkohol auf. Hydrozimaldehyd wird nach 2 h mit einer Selektivität von 47 % gebildet, diese sinkt nach 5 h auf 30 %. Gleichzeitig steigt die Selektivität zum Hydrozimalkohol von 2 % auf 21 %.

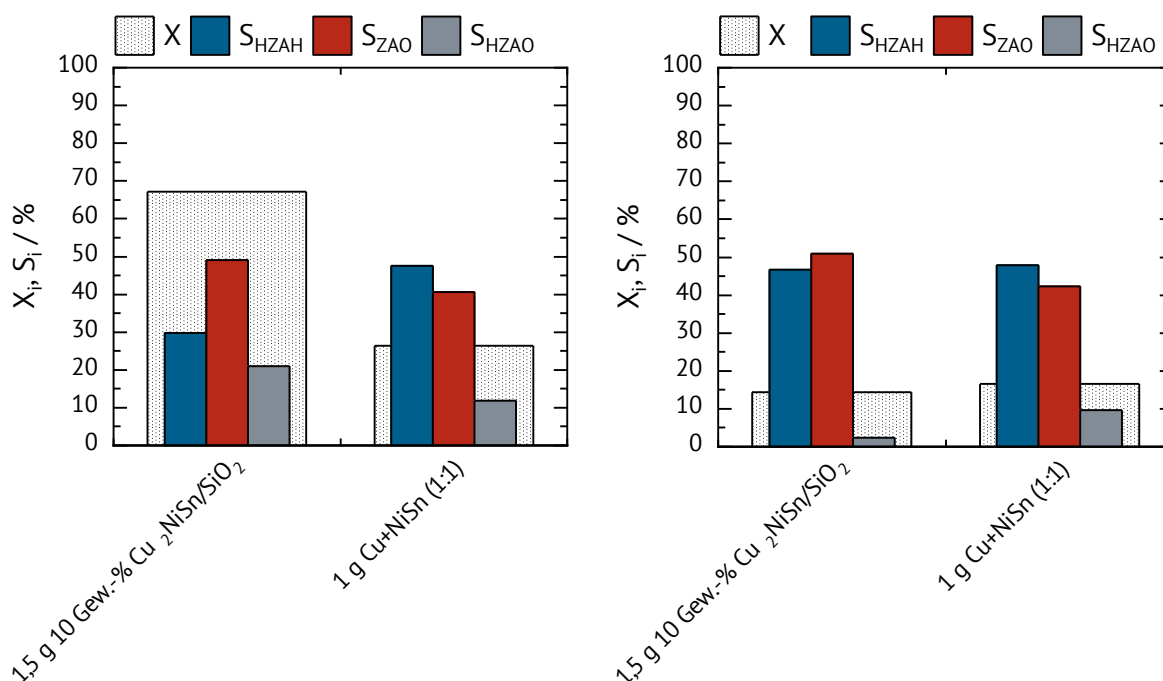


Abbildung 74: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien "1 g Cu+NiSn (1:1) und 1,5 g 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂. Links: nach 5 h Reaktionszeit; Rechts: bei gleichem Umsatz. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C. HZAH = Hydrozimaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimalkohol.

Die Ergebnisse zeigen, dass an der Heusler-Verbindung keine vollständige Unterdrückung der Hydrierung der C=C-Bindung erreicht wird. Es ist aber davon auszugehen, dass die Heusler-Verbindung C=O-Bindungen mit einer höheren Rate umsetzen kann als C=C-Bindungen. Nur so erscheint es plausibel, dass die Selektivität zum Hydrozimaldehyd abnimmt, da gebildetes Hydrozimaldehyd schneller zum Hydrozimalkohol abreagiert, als dass neues gebildet wird.

Es kann festgehalten werden, dass eine Heusler-Verbindung aus Cu, Ni und Sn deutlich veränderte katalytische Eigenschaften gegenüber monometallischen und bimetallicen Katalysatoren aus den gleichen Elementen aufweist. Während ein monometallischer Sn-Katalysator keine katalytische Aktivität zeigt, hydriert ein Ni-Katalysator die C=C-Bindung. Cu-Katalysatoren sind in der Lage, die Aldehyd-Bindung zu aktivieren, die Alken-Hydrierung überwiegt aber weiterhin. Cu und Ni in Kombination weisen hohe Aktivitäten auf, verhalten sich aber unselektiv. Mit Ausnahme

der physikalischen Mischung aus Ni und Sn weisen Kombinationen mit Sn kaum katalytische Aktivität auf. Die Heusler-Verbindung 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ bietet damit die beste Kombination aus Inhibierung der C=C-Hydrierung und Aktivierung der Aldehydgruppe.

5. Zusammenfassung

Intermetallische Verbindungen stellen eine relativ neue Gruppe heterogener Katalysatoren dar. Durch die Bildung von Kristallstrukturen und die damit einhergehende Änderung elektronischer und geometrischer Strukturen handelt es sich nicht einfach um Dotierungen von bestehenden Systemen, man kann viel mehr von "neuen Elementen" für die Katalyse sprechen. Jede Kombination hat ihre eigenen Eigenschaften und damit ungeahntes Potential für katalytische Anwendungen [7].

Eine Gruppe intermetallischer Verbindungen stellen Heusler-Phasen dar. Diese Untergruppe der intermetallischen Phasen zeigt sich im Feld der Katalyse als unbeschriebenes Blatt, ist in Anwendungen der Physik aber schon ein etabliertes System. Heusler-Phasen sind benannt nach ihrem Entdecker Friedrich "Fritz" Heusler, der 1903 die nicht magnetischen Elemente Cu, Mn und Al in einer Legierung der Stöchiometrie 2:1:1 zusammenführte und ein magnetisches Material erhielt [9]. Aber nicht nur die Kombination Cu_2MnAl bildet eine Heusler-Phase, sondern eine große Varietät an Elementen.

Man unterscheidet im Allgemeinen zwischen Halb-Heusler (Abbildung 75a) und Heusler-Verbindungen (Abbildung 75b). Halb-Heusler sind nach der Formel XYZ zusammengesetzt, während Heusler-Verbindungen die Zusammensetzung X_2YZ aufweisen.

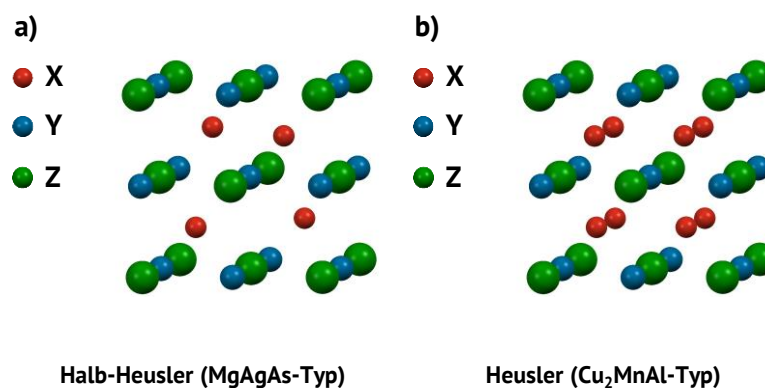


Abbildung 75: Darstellung der Kristallstruktur von a) Halb-Heusler und b) Heusler.

Die Elemente X und Y sind in der Regel Übergangsmetalle, das Z-Element stammt aus der III. – V. Hauptgruppe [10]. Bei der Heusler-Struktur handelt es sich um ein kubisches Gitter der

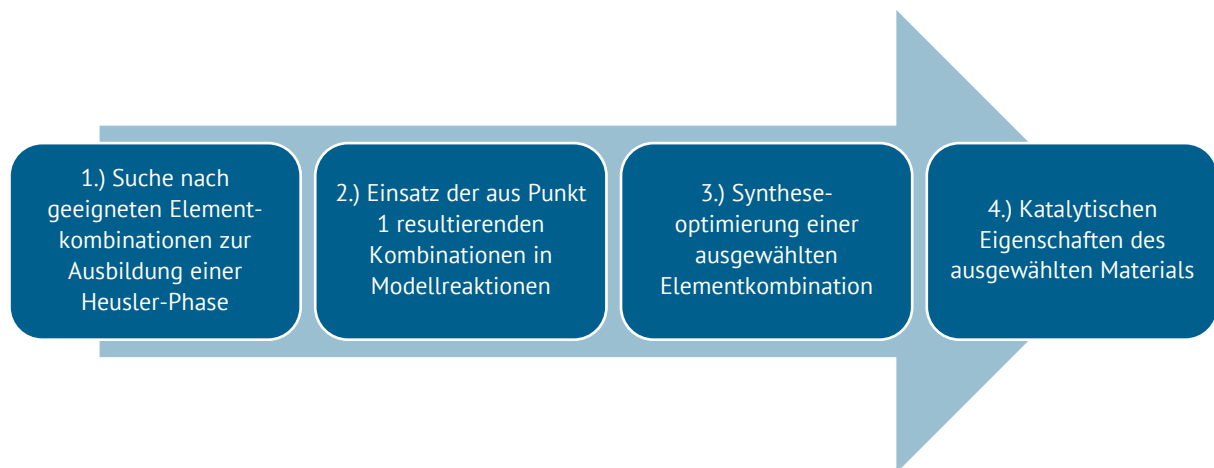
Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr. 225) mit Cu_2MnAl als Strukturtyp bestimmende Verbindung und der Strukturberichte Bezeichnung $L2_1$ [29, 30].

Ziel dieser Arbeit war es, SiO_2 geträgerte Katalysatoren basierend auf einer Heusler-Phase zu synthetisieren und diese dann auf ihre katalytische Aktivität in Modellreaktionen zu testen.

Bei der Suche nach dem richtigen Material waren zwei wichtige Ziele zu erreichen:

1. Katalyse benötigt hohe Oberflächen, daher muss ein nanopartikuläres oder hoch poröses Material erhalten werden.
2. Die Heusler-Phase sollte möglichst rein vorliegen, um die Beteiligung von Fremdphasen in den katalytischen Experimenten zu verhindern.

Dabei wird schnell deutlich, dass Punkt eins und Punkt zwei kaum voneinander trennbar sind und zum Teil gegeneinander arbeiten. Nanopartikel benötigen niedrige Temperaturen, um ein Sintern und Verlust von Oberfläche zu vermeiden. Für Phasenreinheit wird hingegen eine hohe Teilchenmobilität und damit hohe Temperaturen benötigt. Aus diesem Grund lassen sich die Ergebnisse dieser Arbeit in vier Teile gliedern:



Zunächst wurde eine Reihe von Verbindungen mit der Einsatzstöchiometrie X_2YZ über Co-Imprägnierung nach der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Methode hergestellt (Kapitel 4.1). Dabei diente pyrogenes SiO_2 als Trägermaterial, dieses erhöht die Dispersität der Heusler-Partikel und ist in der Röntgenpulverdiffraktometrie nahezu unsichtbar. Bei allen Materialien wurde Cu als X-Element gewählt. Die Y-Position wurde mit den Elementen Ce, Co, Fe, La, Mn, Ni und Ti besetzt,

während die Z-Position durch die Elemente Al, Ga, In, Sb, Si und Sn besetzt wurde. Aus den gewählten Zusammensetzungen ergaben sich 42 verschiedene Materialien. Diese wurden über Röntgenbeugung auf das Vorhandensein typischer Heusler-Reflexe untersucht. Dazu wurde zunächst die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall auf den Zentralreflex jedes Diffraktogramms angewendet, worüber sich A2-Gitterunordnung oder Materialien höherer Ordnung des Heusler-Gitters identifizieren ließen. Aus den gewonnenen Daten wurde die in Abbildung 76 gezeigte Heatmap erstellt.

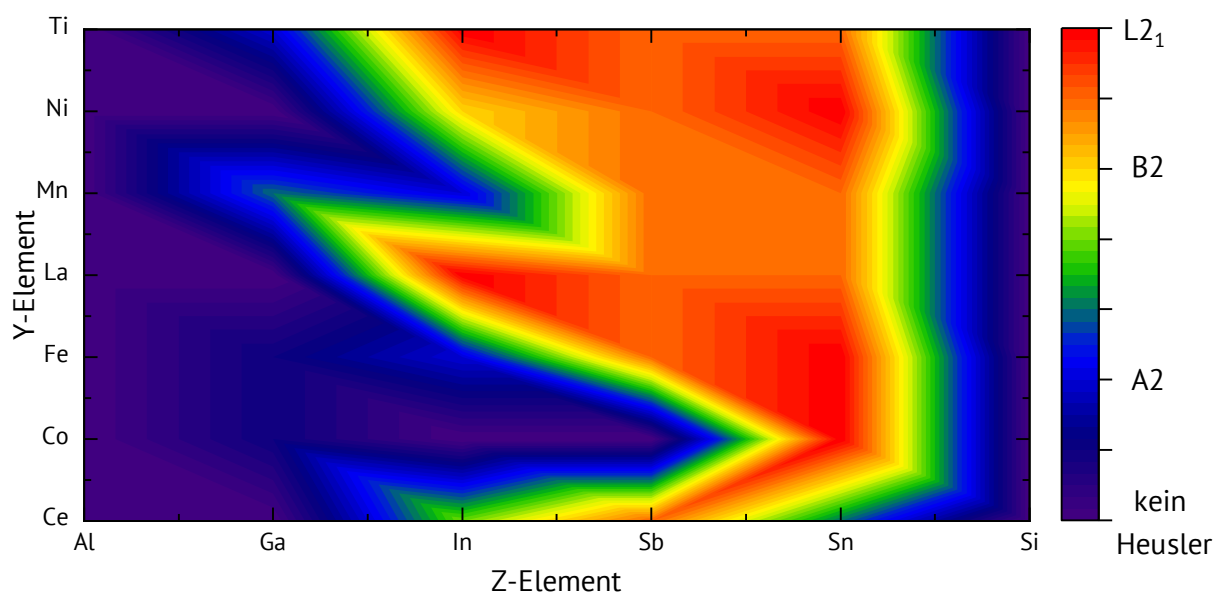
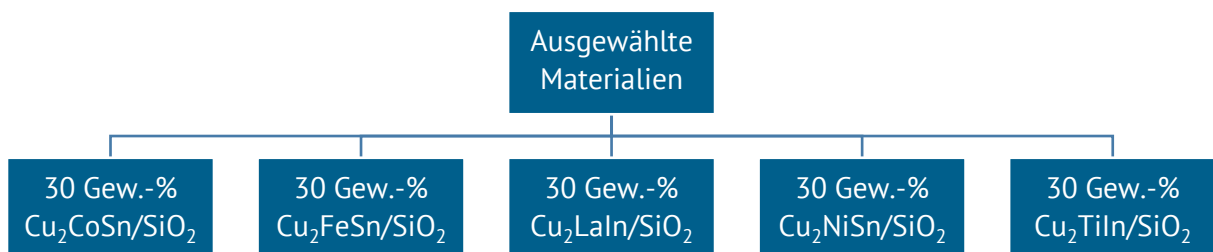


Abbildung 76: Heatmap des Synthescreenings Cu_2YZ mit Grad der Ausbildung einer Heusler-Struktur. Andere Kristallphasen wurden vernachlässigt.

Die Heatmap hat maßgeblich zu der Auswahl von fünf Materialien, die die für Heusler-Phasen charakteristischen Reflexe aufwiesen, beigetragen:



Diese Materialien sollten im Weiteren auf katalytische Aktivität untersucht werden. Um eine mögliche Oxidation der Materialien in der Modellreaktion auszuschließen, wurden Hydrierreaktionen gewählt (Kapitel 4.2). Es wurden Modellsubstanzen aus dem Bereich der Alkine

(2-Hexin), der Aromaten (Benzol), der Aldehyde (Aceton) und der α , β -ungesättigten Aldehyde (Citral, Citronellal, Zimtaldehyd und Furfural) eingesetzt. Alle verwendeten Materialien wiesen katalytische Aktivität auf, jedoch in unterschiedlichem Maße. Eine besonders hohe katalytische Aktivität zeigte 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$. Somit wurde dieses Material für weitere Untersuchungen ausgewählt. Zunächst wurden die Parameter der nasschemischen Synthese von $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ weiter untersucht sowie optimiert. Des Weiteren wurden die erhaltenen Materialien umfassend charakterisiert (Kapitel 4.3). Als wichtigster Parameter zur Ausbildung einer nanopartikulären Heusler-Phase stellte sich der Metallgehalt auf dem Träger heraus. Die drei Charakterisierungsmethoden N_2 -Physisorption, XRD und TEM zeigten alle einen Trend zu kleineren Partikelgrößen mit abnehmendem Metallgehalt. Dabei hat vor allem die gute Übereinstimmung von 8,9 nm Kristallitgröße aus XRD und 8,3 nm Partikelgröße aus TEM für das Material 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ herausgeragt. Diese Ergebnisse werden in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus N_2 -Physisorption, Kristallitgrößen Bestimmung und Partikelgrößen aus TEM-Messungen für die Variation des Metallgehalts von $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$.

| Metallgehalt / Gew.-% | $S_{\text{Spez.,BET}}$ / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | \overline{D}_K / nm | $S_{\text{Metall,XRD}}$ / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | $\overline{d}_p^{\text{b)}$ / nm | $S_{\text{Metall,TEM}}$ / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ |
|---------------------------------|--|--|---|---|---|
| 30 | 185 | 28,9 | 6,56 | 82,9 | 2,29 |
| 20 | 265 | 15,8 | 8,01 | - | - |
| 15 | 330 | 9,4 | 10,07 | - | - |
| 10 | 325 | 8,9 | 7,10 | 8,3 | 7,63 |
| 5 | 340 | - | - | - | - |
| 2 | 370 | - | - | - | - |
| 1 | 370 | - | - | - | - |
| 0 (SiO_2) | 385 ^{a)} | - | - | 7 ^{c)} | - |

a) Oberfläche nach Temperaturbehandlung (ursprünglich $400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)

b) Partikelgröße d_p ermittelt aus TEM-Messungen

c) Herstellerangabe

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Heusler-Phase 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ über den nasschemischen Weg als nanopartikuläres Material herzustellen. Dieses Material wurde abschließend in der Hydrierung der Modellschubstanz Zimtaldehyd eingesetzt (Kapitel 4.4). Um die

katalytischen Eigenschaften dieser Phase näher zu beleuchten, wurden außerdem mono- sowie bimetallische Katalysatoren basierend auf den drei Metallen Cu, Ni und Sn hergestellt und ebenso in der Hydrierung von Zimtaldehyd eingesetzt. Es kann festgehalten werden, dass eine Heusler-Verbindung aus Cu, Ni und Sn deutlich veränderte katalytische Eigenschaften gegenüber den monometallischen und bimetallischen Katalysatoren aufweist. Dies wird anhand von Abbildung 77 verdeutlicht.

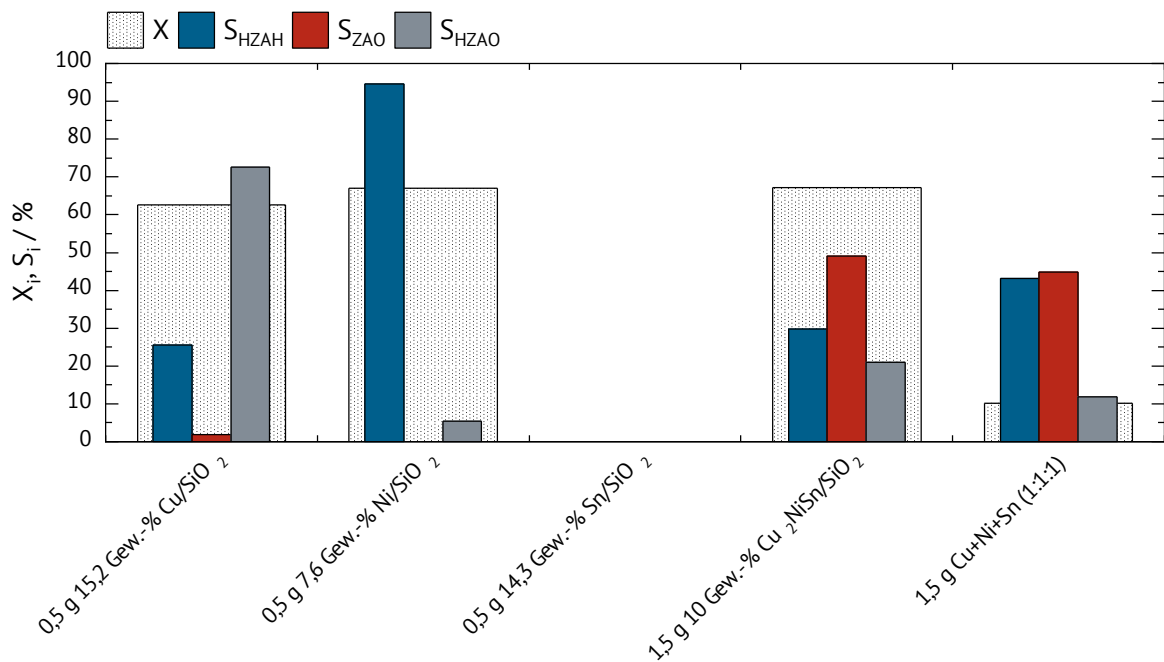


Abbildung 77: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an monometallischen Materialien und der Heusler-Verbindung Cu₂NiSn. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C, t = 5 h. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

Während ein monometallischer Sn-Katalysator keine katalytische Aktivität aufweist, hydriert ein Ni-Katalysator die C=C-Bindung. Cu-Katalysatoren sind in der Lage, die Aldehydbindung zu aktivieren, die Alkenhydrierung überwiegt aber weiterhin. Bei den hier nicht gezeigten binären Systemen weisen Cu und Ni in Kombination hohe Aktivitäten auf, verhalten sich aber unselektiv. Mit Ausnahme der physikalischen Mischung aus Ni und Sn weisen Kombinationen mit Sn kaum katalytische Aktivität auf. Auch die ternäre physikalische Mischung aus Cu, Ni und Sn weist eine geringe Aktivität auf. Die Heusler-Verbindung 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ bietet die beste Kombination aus Inhibierung der C=C-Hydrierung und Aktivierung der Aldehydgruppe. In der Hydrierung von Zimtaldehyd weist die Heusler-Verbindung somit die höchste Chemoselektivität

aller in dieser Arbeit getesteten Systeme auf. Tabelle 15 zeigt, dass mit dem in dieser Arbeit entwickelten Heusler-Material $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ mit der Literatur vergleichbare Selektivitäten zu Hydrozimtalkohol erreicht werden können. Die Aktivität des in dieser Arbeit entwickelten Materials ist dagegen deutlich niedriger als die der intermetallischen Vergleichssysteme. Gerade intermetallische Verbindungen basierend auf Co weisen hohe Aktivität und Selektivität auf.

Tabelle 15: Einsatz intermetallischer Verbindungen in der Hydrierung von Zimtaldehyd im Vergleich mit dieser Arbeit.

| Intermetallische Verbindung | T / °C | p_{H_2} / MPa | X_{ZAH} / % | S_{ZAO} / % | S_{HZAH} / % | S_{HZAO} / % | Quelle |
|--|--------|------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| Co-Pt/SiO ₂ ^{a)} | 80 | 4 | 28,6 | 78 | 8,8 | 14 | Zheng [103] |
| Cu-Pt/SiO ₂ ^{a)} | 80 | 4 | 10,7 | 35,0 | 60 | 5,2 | Zheng [103] |
| NiSi _x ^{b)} | 80 | 3 | 45,6 | 0,2 | 54,8 | 45 | Chen [63] |
| Pt ₃ Sn/SnO ₂ /rGO ^{c)} | 70 | 2 | 93,9 | 92,5 | 2,1 | 5,4 | Shi [102] |
| Ni ₂ Si/C ^{d)} | 40 | 1 | 97,5 | 1,3 | 87,9 | 10,8 | Zhang [104] |
| Co ₂ Si/C ^{d)} | 60 | 1 | >99 | 59,6 | 11,8 | 27,6 | Zhang [104] |
| Cu ₂ NiSn/SiO ₂ ^{e)} | 150 | 5 | 67 | 49 | 30 | 21 | Diese Arbeit |

a) 0,88 mol·l⁻¹ ZAH in Isopropanol, 3,7 g·l⁻¹ Kat., 120 min; b) 0,80 mol·l⁻¹ ZAH in Ethanol, 16 g·l⁻¹ Kat., 120 min;

c) 0,4 mol·l⁻¹ ZAH in Ethanol, 0,0015 g·l⁻¹ Kat., 30 min; d) 0,15 mol·l⁻¹ ZAH in Ethanol, 3,1 g·l⁻¹ Kat., 120 min;

e) 0,26 mol·l⁻¹ ZAH in Cyclohexan, 10 g·l⁻¹ Kat. 300 min

In zukünftigen Arbeiten sollten weitere Elementkombinationen in Betracht gezogen werden. Wie oben gezeigt, könnte sich ein Heusler mit Co als X-Element für weitere Hydrierversuche eignen. Auch die in dieser Arbeit identifizierten potenziellen Heusler-Verbindungen (Kapitel 4.1.2) inklusive des Materials $\text{Cu}_2\text{CoSn/SiO}_2$ bieten sich für eine weitere Syntheseoptimierung an. Die Ausweitung der Versuche auf weitere Modellreaktionen, das Ausschöpfen der vollen Palette an Synthesevarianten für intermetallische Verbindungen (Abschnitt 2.1.1) sowie eine intensive Strukturaufklärung des Kristallsystems sollten Ziel kommender Arbeiten werden.

Das vorhandene Wissen über die Katalyse an binären intermetallischen Verbindungen [7, 11], die ersten katalytischen Ergebnisse an Heuslern von Paluch [119], die spannenden Beobachtungen im Bereich des Ensemble- und des Liganden-Effekts von Kojima, Kameoka und Tsai [122, 123] sowie die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur chemoselektiven Hydrierung an Heusler Phasen zeigen die Vielseitigkeit und das große Potential von intermetallischen Heusler Verbindungen in der heterogenen Katalyse.

6. Anhang

6.1. Charakterisierung mittels ^{119}Sn MAS NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung mittels Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) bietet die Möglichkeit, die elektronische Umgebung des relevanten Kerns, im speziellen Fall ^{119}Sn , zu untersuchen. Es können Aussagen über die Struktur und somit über die Heusler-Phase der hergestellten Nanopartikel getroffen werden. Elementares Ni ist ferromagnetisch und stört das Magnetfeld eines NMR-Spektrometers. Um Interferenzen bei der Messung auszuschließen, wurden zunächst Vorversuche an einer magnetischen Waage durchgeführt.

6.1.1. Magnetische Waage

Aufbau

Es wurde ein simpler Aufbau aus einer Waage und einem am Boden des Wägetellers befestigten, frei schwingenden Pendel verwendet (Abbildung 78 a). Am Ende des Pendels wurde Probe in ein Rohr gefüllt ($d_{\text{innen}} = 4,1 \text{ mm}$; Füllhöhe = 61 mm). Das Pendel befand sich zwischen zwei starken Elektromagneten, die, wie in Abbildung 78 c) dargestellt, ein Ausschlagen des Pendels bewirken konnten. Ein Ausschlagen des Pendels konnte resultierte somit in einer Änderung der angezeigten Masse (Δm) an der Waage.

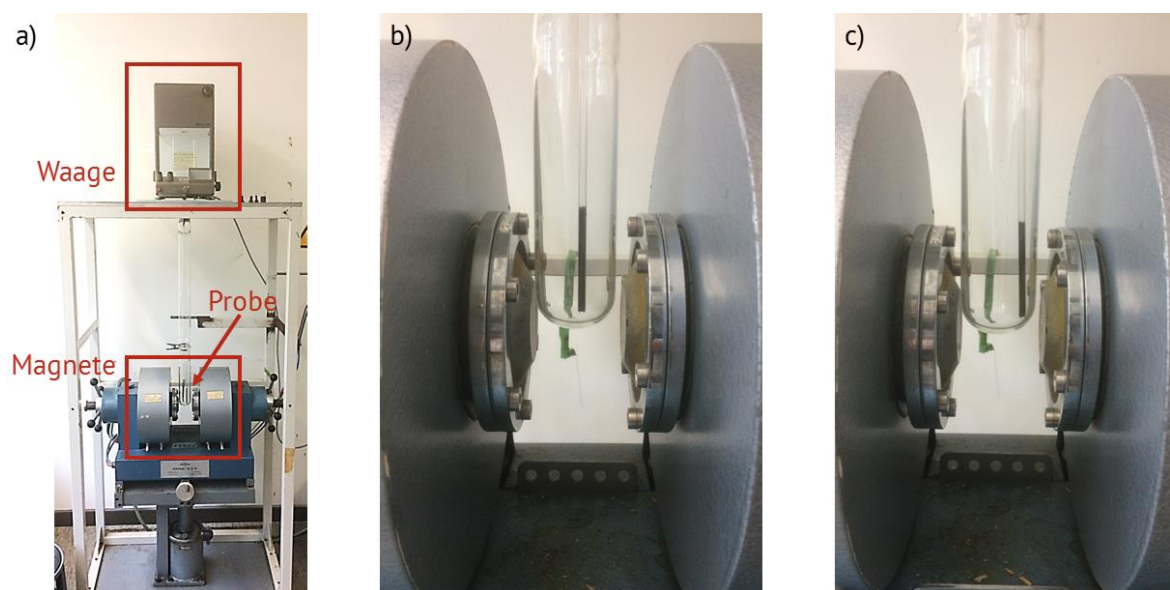


Abbildung 78: a) Aufbau der magnetischen Waage. b) Probe zwischen den Magneten im ausgeschalteten Zustand. c) Starker Pendelausschlag im eingeschalteten Zustand.

Ergebnisse

Tabelle 16 fasst die verwendeten Proben und Ergebnisse zusammen. Die ersten drei Proben dienen als Referenz, das Leerrohr wird im Magnetfeld ca. 1 mg leichter, diese Änderung ist also für jede Probe zu erwarten. CuSO_4 besitzt ein ungepaartes Elektron und sollte aus diesem Grund einen schwachen Magnetismus aufweisen. Dies bestätigt die gemessene Differenz von 19,6 mg, welche einer magnetischen Anziehung der Probe im Pendel entspricht. Der Träger SiO_2 wird im Magnetfeld 0,1 mg leichter, dies liegt im Bereich des Messfehlers.

Tabelle 16: Ergebnisse der Messungen eines möglichen Magnetismus an einer magnetischen Waage. Alle Ergebnisse wurden um die Differenz der Leerrohrmessung bereinigt.

| Probe | Δm / mg | Magnetismus nachgewiesen |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------|
| Leerrohr (Referenz) | -1,1 | Ja |
| CuSO_4 (Standard) | 19,6 | Ja |
| SiO_2 (Trägermaterial) | -0,1 | Nein |
| Cu/SiO_2 | -0,3 | Nein |
| Ni/SiO_2 | Vollausschlag | Ja |
| Sn/SiO_2 | -0,2 | Nein |
| $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ | -0,1 | Nein |

Ähnliche Ergebnisse wie mit SiO_2 werden mit Cu/SiO_2 und Sn/SiO_2 sowie dem Heusler-Material $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ erhalten. Alle Materialien werden um einen geringen Wert leichter, dieser liegt aber im Bereich des Messfehlers. Ein abweichendes Ergebnis wird mit Ni auf SiO_2 erzielt, der Ausschlag des Pendels reicht bis zum Magneten (siehe Abbildung 78 c), eine Wägung ist damit nicht möglich. Magnetismus für die Ni-Probe war zu erwarten - da im Gegensatz dazu kein Effekt am Heusler-Material gemessen wird, ist davon auszugehen, dass Ni nicht in seiner ferromagnetischen Form vorliegt und somit ein Legierungseffekt eingetreten ist, der als Indiz für die Heusler-Phase gewertet werden kann. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit dem von Endo et al. [41]. Ohne auftretenden Magnetismus sollten NMR-Messungen an dem Material möglich sein.

6.1.2. MAS NMR-Spektroskopie

Experimentelles

Die Festkörper NMR-Messungen wurden nach dem Prinzip der Drehung im magischen Winkel (MAS) durchgeführt. Dabei wurde ein "Ultrashield 500 WB Plus" mit einem 4 mm Pobenkopf der Serie "HP WB 73" verwendet (Beide Fa. Bruker). Bei einer MAS-Frequenz von 11000 Hz wurde für den Kern ^{119}Sn eine Resonanzfrequenz von 186,45 Hz, eine Pulslänge von 8,03 ms und eine Relaxationszeit von 20 s gewählt.

Ergebnisse

Das als Standard verwendete SnO_2 weist eine chemische Verschiebung -604,1 ppm auf und kann mit den gewählten Parametern bereits nach 5 Scans klar identifiziert werden (Abbildung 79 links). Bei den umliegenden Peaks ($\delta_{^{119}\text{Sn}} = -494,7 \text{ ppm}$; $-549,7 \text{ ppm}$; $-658,5 \text{ ppm}$; $-712,9 \text{ ppm}$) handelt es sich um Rotationssatelliten, erkennbar an der symmetrischen Anordnung zum Zentralpeak.

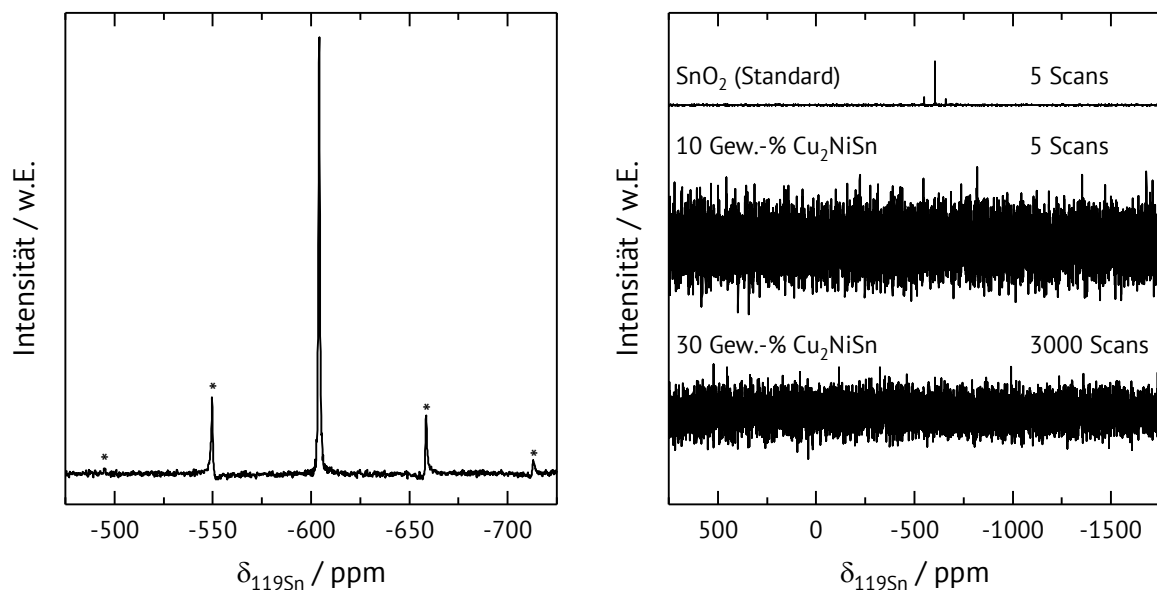


Abbildung 79: Links: MAS NMR-Spektrum des Standards SnO_2 (* = Rotationssatelliten). Rechts: MAS NMR-Spektren verschiedener Proben nach 5 bzw. 3000 Scans.

In Abbildung 79 rechts ist das gemessene NMR-Spektrum in voller Breite zu sehen. Darunter ist eine Messung von der Probe 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ (5 Scans) und eine Messung mit dem Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ (3000 Scans) dargestellt. Man erkennt keine definierten Peaks, es handelt sich um starkes Signalrauschen. Damit ist davon auszugehen, dass die Heusler-Proben

weiterhin geringe Mengen freien Ni enthalten, diese sind aber zu gering für die Nachweisgrenze der magnetischen Waage. Eine Charakterisierung mittel MAS NMR-Spektroskopie ist damit nicht möglich.

6.2. Cu_2NiSn Sol-Gel Synthese (Zitronensäure-Methode)

Neben der Co-Imprägnierung wurde versucht, Cu_2NiSn über eine trägerlose Synthesemethode, die Sol-Gel Methode, als hoch poröses Material herzustellen. Abbildung 80 zeigt die Syntheseschritte, welche angelehnt an die Arbeit von Nakayama et al. [145] durchgeführt wurden. Es wurden 65,7 mmol (13,802 g) Zitronensäure-Monohydrat in einem 500 ml Rundkolben mit den Präkursorsalzen in einer 1:1 Stöchiometrie vermengt. Als Beispiel dient das Material Cu_2NiSn SG aus 32,8 mmol (7,639 g) Kupfer(II)-nitrat Pentahemihydrat, 16,4 mmol (4,775 g) Nickel(II)-nitrat Hexahydrat und 16,4 mmol (3,705 g) Zinn(II)-chlorid Dihydrat. Es wurde zudem für jedes Salz die einem Hexahydrat gleichkommende Menge Wasser zugeführt. Entsprechend: 114,9 mmol + 0 mmol + 65,7 mmol = 180,6 mmol (3,25 g) Wasser.

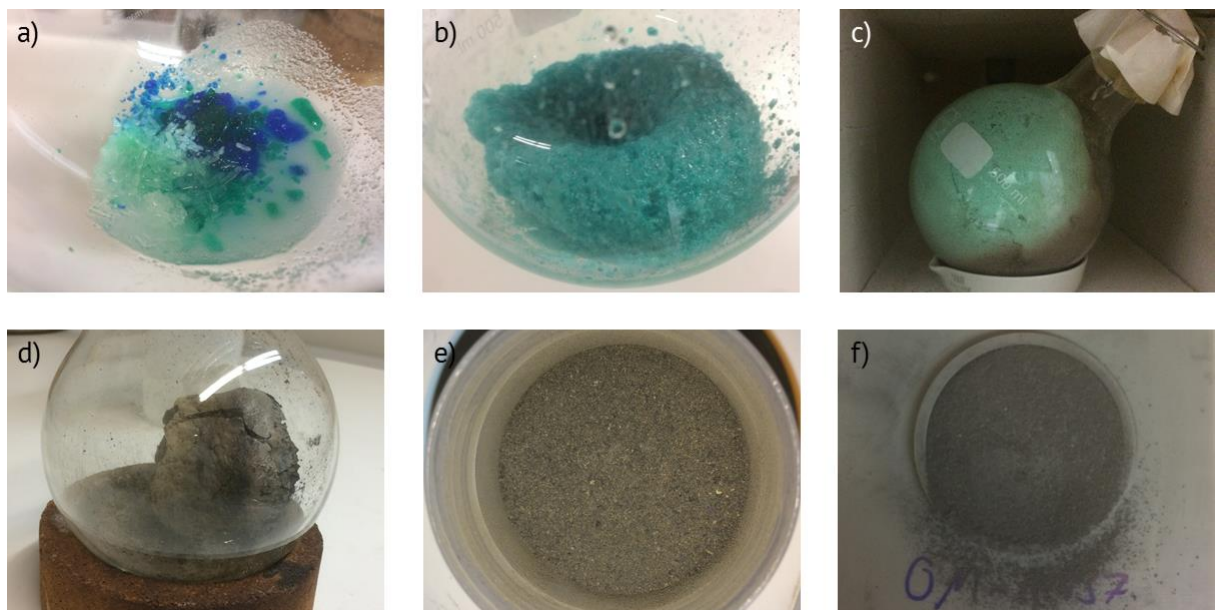


Abbildung 80: Synthese eines Vollkatalysators über die Sol-Gel Zitronensäure-Methode. a) Inhomogene Verteilung der Salze und Bildung von nitrosen Gasen; b) Geschäumtes Material am Rotationsverdampfer; c) einsetzende Kalzinierung; d) Kalziniertes Material; e) Kalziniertes Pulver; f) Reduziertes Pulver.

An einem Rotationsverdampfer wurde die Mischung in einem vorgeheizten Wasserbad auf 70 °C bei Normaldruck für 30 min rotiert. Die entstandene Schmelze wurde für zwei Stunden im Vakuum (40 mbar) bei 80 °C geschäumt. Das vorgeschäumte Material wurde für 18 h bei 150 C in

Luftatmosphäre getrocknet und danach weitere 3 h bei 300 °C behandelt. Gemörstertes Pulver wurde in einem volumetrischen 1:1 Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff reduziert ($\dot{V}_{\text{Gesamt}} = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Dabei wurde eine Rampe von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ mit einer Endtemperatur von 800 °C verwendet.

6.2.1. Charakterisierung von Cu_2NiSn Sol-Gel

Die Sol-Gel Synthese führte zu einem grauen feinkörnigen Pulver. Die Charakterisierung mittels N_2 -Physisorption zeigte den typischen Verlauf der Desorptionsisothermen eines mesoporösen Materials (siehe Abbildung 81 links). Die Auswertung nach BET ergibt eine spezifische Oberfläche von $71,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ Probe. Das Material weist zudem einen modalen Porenradius von 3,79 nm auf. Es ist also gelungen, ein mesoporöses Material aus Cu, Ni und Sn zu erzeugen. Abbildung 81 rechts zeigt das Diffraktogramm des Sol-Gel Materials.

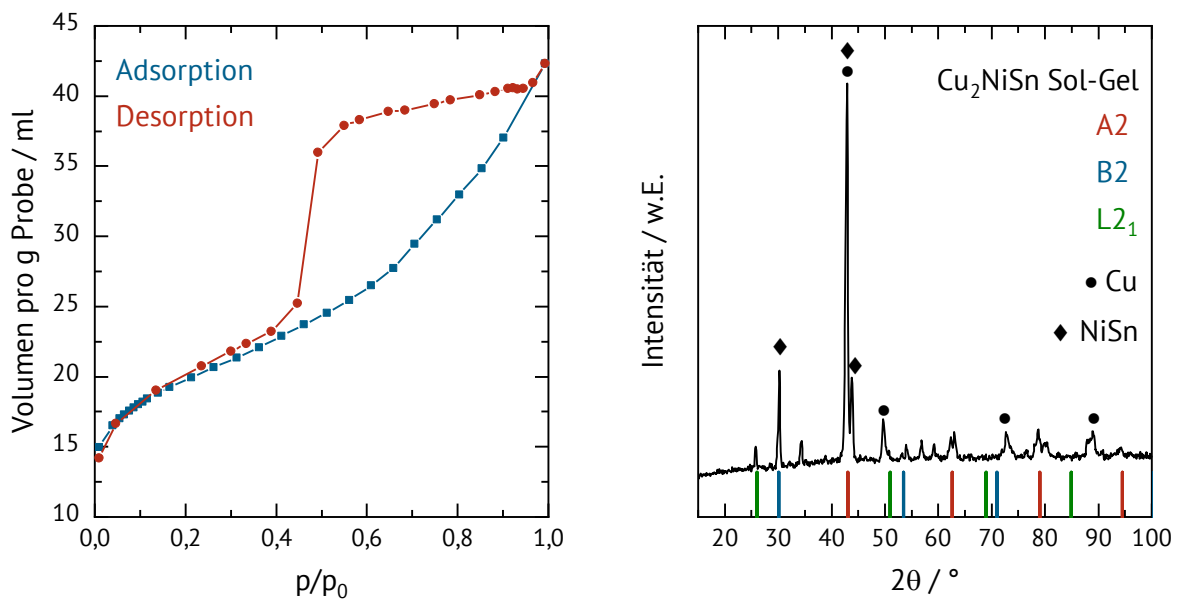


Abbildung 81: Charakterisierung des Sol-Gel Materials Cu_2NiSn . Links: N_2 -Physisorptions Isotherme; Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramm mit Phasenzuordnung.

Im Diffraktogramm ist neben der Heusler-Phase ein hoher Anteil an Fremdphasen zu erkennen. Es wurden Versuche unternommen, die Synthese zu optimieren, allerdings war es nicht möglich, die Synthesetemperatur weiter zu erhöhen, da in diesem Fall ein unporöses Vollmaterial entstand. Da es nicht möglich war, eine höhere Phasenreinheit zu erzielen, wurde die Sol-Gel Methode nicht weiterverfolgt.

6.3. AAS-Kalibrierung und Rohdaten

Für die AAS-Kalibrierung wurden je Metall drei Konzentrationen angesetzt und jede Konzentration mit drei Messpunkten gemessen.

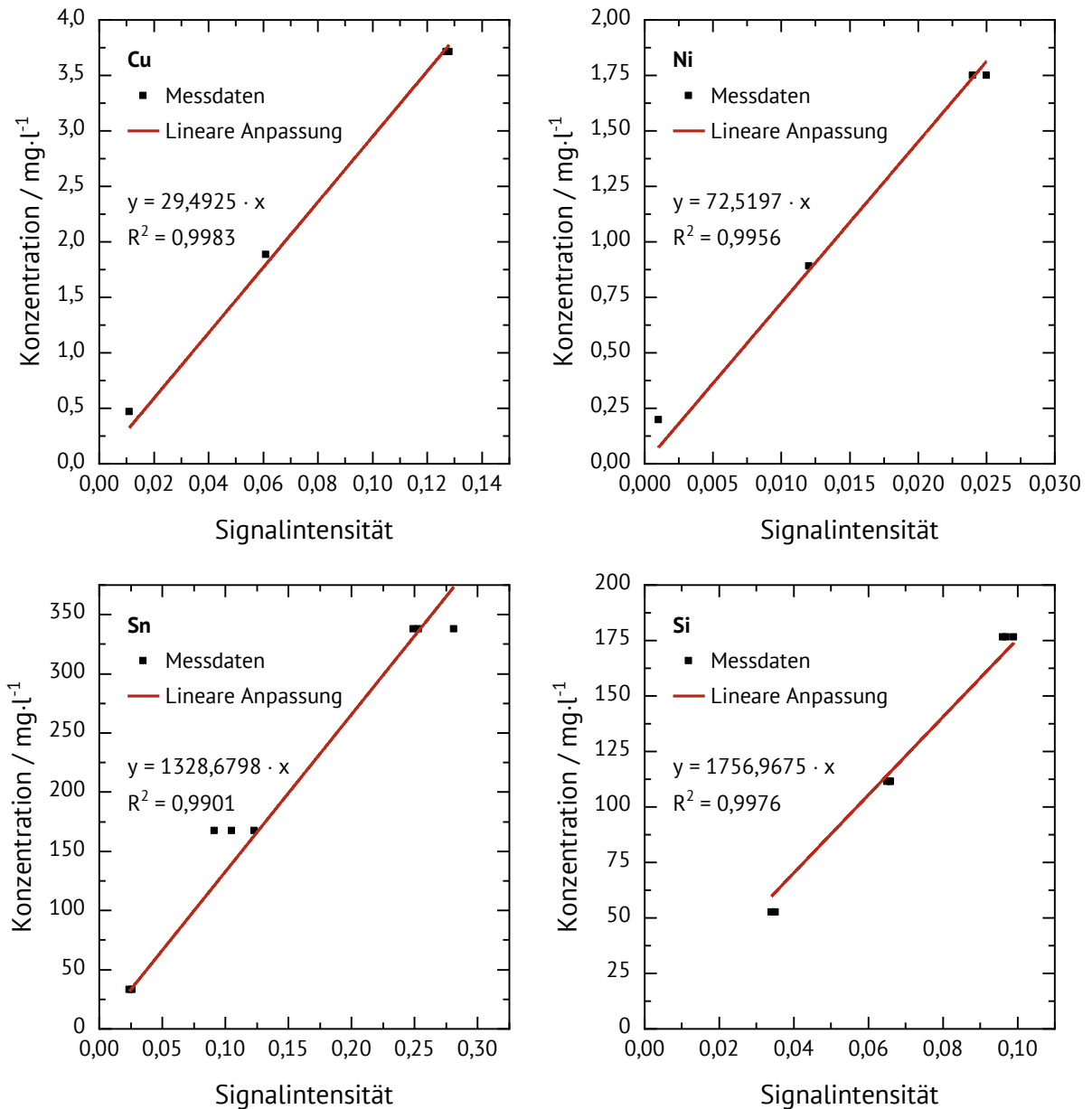


Abbildung 82: AAS-Kalibriergeraden der Elemente Cu, Ni, Sn und Si mit Angabe von Steigung und Bestimmtheitsmaß.

Die Kalibrierung zeigt, dass im linearen Bereich der Elemente gearbeitet wurde, allerdings wird insbesondere in der Kalibrierung für Sn ein starker Drift beobachtet (siehe Abbildung 82). Aus diesem Grund wurde für die Auswertung der Ergebnisse, abweichend zu den oben gezeigten Daten, eine Einpunktkalibrierung gewählt. Dazu wurde am Ende jeder Messreihe eine Standard

Konzentration erneut gemessen. Die gemittelten Signale aus je drei Messungen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Rohdaten der AAS-Messungen an $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ vor und nach der Optimierung der Synthese, sowie Daten der Einpunktkalibrierungen.

| Element | Standard | | | 30 Gew.-% Cu_2NiSn Standard Synthese | 30 Gew.-% Cu_2NiSn Optimierte Synthese | 10 Gew.-% Cu_2NiSn Optimierte Synthese |
|-----------|----------|--------------------------------------|-----------|---|---|---|
| | Signal | Konzentration /mg·l ⁻¹ | Steigung | Signal | Signal | Signal |
| Cu | 0,014 | 0,4665 | 33,3217 | 0,092 | 0,1 | 0,056 |
| Ni | 0,007 | 0,8896 | 127,0804 | 0,011 | 0,012 | 0,004 |
| Sn | 0,062 | 167,3581 | 2699,3239 | 0,11 | 0,115 | 0,067 |
| Si | 0,06 | 111,3333 | 1855,5550 | 0,036 | 0,039 | 0,072 |

6.4. Gas Chromatographie-Methoden und Kalibrierfaktoren

In diesem Kapitel werden alle verwendeten GC-Methoden zusammengefasst. Dabei muss zwischen den Experimenten im Multibatch (Abschnitt 4.2) und im 300 ml Autoklav (Abschnitt 4.4) unterschieden werden.

6.4.1. GC Methoden Multibatch (Abschnitt 4.2)

6.4.1.1. Methode für die Trennung der Experimente mit Citral, Citronellal und Zimtaldehyd

Tabelle 18: Informationen zu der GC-Methode der Citral-, Citronellal- und Zimtaldehydtrennung.

| | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------|-------|
| Stationäre Phase | DB-WAX | | |
| Länge | 30 m | | |
| Durchmesser | 250 µm | | |
| Filmdicke | 0,25 µm | | |
| Ofentemperatur | 75 °C | | |
| | | 75 °C | 5 min |
| | 1 °C·min ⁻¹ | 108 °C | |
| | 5 °C·min ⁻¹ | 140 °C | |
| | 20 °C min ⁻¹ | 220 °C | 5 min |
| Injektortemperatur | 200 °C | | |
| Split-Verhältnis | 30 | | |
| Gesamtfluss | 40,1 ml·min ⁻¹ | | |
| Eluent | Helium | | |
| Fluss des Eluents | 1,20 ml·min ⁻¹ | | |
| Detektor | FID | | |
| Detektortemperatur | 250 °C | | |
| Makeup-Fluss (He) | 30 ml·min ⁻¹ | | |
| H ₂ -Fluss | 40 ml·min ⁻¹ | | |
| Luft-Fluss | 400 ml·min ⁻¹ | | |

6.4.1.2. Methode für die Trennung der Experimente mit Aceton

Tabelle 19: Informationen zu der GC-Methode der Acetontrennung.

| | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------|-------|
| Stationäre Phase | DB-WAX | | |
| Länge | 30 m | | |
| Durchmesser | 250 μm | | |
| Filmdicke | 0,25 μm | | |
| Ofentemperatur | 40 °C | 40 °C | 5 min |
| | 8 °C·min ⁻¹ | 120 °C | |
| | 20 °C·min ⁻¹ | 220 °C | |
| Injektortemperatur | 200 °C | | |
| Split-Verhältnis | 30 | | |
| Gesamtfluss | 43,2 ml·min ⁻¹ | | |
| Eluent | Helium | | |
| Fluss des Eluents | 1,30 ml·min ⁻¹ | | |
| Detektor | FID | | |
| Detektortemperatur | 250 °C | | |
| Makeup-Fluss (He) | 30 ml·min ⁻¹ | | |
| H ₂ -Fluss | 40 ml·min ⁻¹ | | |
| Luft-Fluss | 400 ml·min ⁻¹ | | |

6.4.1.3. Methode für die Trennung der Experimente mit Benzol

Tabelle 20: Informationen zu der GC-Methode der Benzoltrennung.

| | | | |
|-----------------------|--------------------------|--------|-------|
| Stationäre Phase | DB-WAX | | |
| Länge | 30 m | | |
| Durchmesser | 250 μm | | |
| Filmdicke | 0,25 μm | | |
| Ofentemperatur | 40 °C | | |
| | | 40 °C | 4 min |
| | 20 °C·min ⁻¹ | 150 °C | 1 |
| Injektortemperatur | 200 °C | | |
| Split-Verhältnis | 20 | | |
| Gesamtfluss | 24 ml·min ⁻¹ | | |
| Eluent | Helium | | |
| Fluss des Eluents | 1 ml·min ⁻¹ | | |
| Detektor | FID | | |
| Detektortemperatur | 250 °C | | |
| Makeup-Fluss (He) | 30 ml·min ⁻¹ | | |
| H ₂ -Fluss | 40 ml·min ⁻¹ | | |
| Luft-Fluss | 400 ml·min ⁻¹ | | |

6.4.1.4. Methode für die Trennung der Experimente mit Furfural

Tabelle 21: Informationen zu der GC-Methode der Furfuraltrennung.

| | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------|--------|
| Stationäre Phase | Optima WAXplus | | |
| Länge | 30 m | | |
| Durchmesser | 250 µm | | |
| Filmdicke | 0,25 µm | | |
| Ofentemperatur | 50 °C | | |
| | 10 °C·min ⁻¹ | 250 °C | 10 min |
| Injektortemperatur | 300 °C | | |
| Split-Verhältnis | 5 | | |
| Gesamtfluss | 31,1 ml·min ⁻¹ | | |
| Eluent | Helium | | |
| Fluss des Eluents | 1 ml·min ⁻¹ | | |
| Detektor | FID | | |
| Detektortemperatur | 250 °C | | |
| Makeup-Fluss (He) | 30 ml·min ⁻¹ | | |
| H ₂ -Fluss | 40 ml·min ⁻¹ | | |
| Luft-Fluss | 400 ml·min ⁻¹ | | |

6.4.1.5. Multibatch Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren

Tabelle 22: Zusammenfassung der mittels GC getrennten Stoffe mit zugehörigen Retentionszeiten und geschätzten Kalibrierfaktoren (MRF).

| Stoff | t_{Retention} / min | MRF (Tissot) | Stoff | t_{Retention} / min | MRF (Tissot) |
|--------------|--|-------------------------------|--------------|--|-------------------------------|
| BZ | 5,05 | 0,711 | i-CAL | 18,78 | 1,122 |
| CYHA | 2,78 | 0,696 | MT | 33,10 | 1,159 |
| CYHE | 3,31 | 0,786 | i-MT | 35,53 | 1,159 |
| HXI | 3,66 | 0,659 | ni-ISP | 29,22 | 1,159 |
| HXEE | 3,10 | 0,696 | ISP | 26,41 | 1,122 |
| HXEZ | 2,97 | 0,696 | n-ISP | 25,61 | 1,122 |
| HXE | 2,68 | 0,696 | i-ISP | 31,10 | 1,122 |
| HXA | 2,22 | 0,733 | COL | 43,18 | 1,159 |
| AC | 2,78 | 0,276 | i-COL | 42,77 | 1,159 |
| PRO | 4,29 | 0,313 | DHC | 12,64 | 1,159 |
| ZAH | 48,22 | 0,973 | DMO | 35,99 | 1,197 |
| HZAH | 42,44 | 1,011 | Furfural | 10,37 | 0,375 |
| ZAO | 48,35 | 1,011 | Diacetal | 10,27 | 0,876 |
| CAL | 19,25 | 1,122 | FA | 12,71 | 0,412 |

6.4.2. GC Methode Batchautoklav (Abschnitt 4.4)

Tabelle 23: Informationen zu der GC-Methode der Zimtaldehyd Trennung.

| | | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------|--|-------|
| Stationäre Phase | CP-Sil 5CB | | | |
| Länge | 25 m | | | |
| Durchmesser | 250 μm | | | |
| Filmdicke | 0,25 μm | | | |
| Ofentemperatur | | 120 °C | | 1 min |
| | 7 °C·min ⁻¹ | 160 °C | | 0 min |
| | 50 °C·min ⁻¹ | 220 °C | | 3 min |
| Injektortemperatur | 220 °C | | | |
| Split-Verhältnis | 30 | | | |
| Gesamtfluss | 32,7 ml·min ⁻¹ | | | |
| Eluent | Helium | | | |
| Fluss des Eluents | 1 ml·min ⁻¹ | | | |
| Detektor | FID | | | |
| Detektortemperatur | 250 °C | | | |
| Makeup-Fluss (He) | 45 ml·min ⁻¹ | | | |
| H ₂ -Fluss | 40 ml·min ⁻¹ | | | |
| Luft-Fluss | 450 ml·min ⁻¹ | | | |

6.4.2.1. Batchautoklav Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren

Für die GC-Kalibrierung wurden je Substanz drei Konzentrationen angesetzt und jede Konzentration mit vier Messpunkten untersucht.

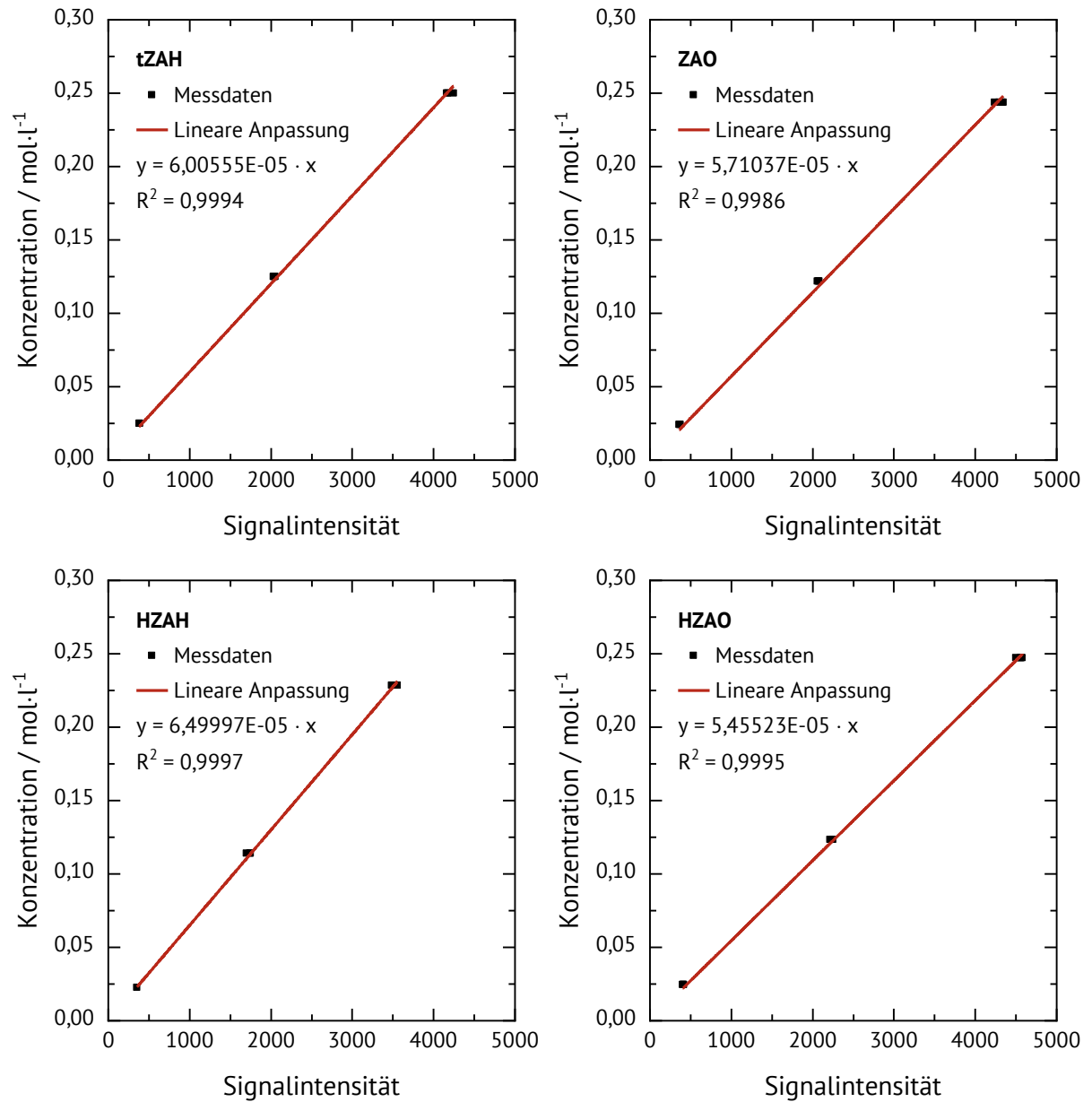


Abbildung 83: GC-Kalibriergeraden der Moleküle trans-Zimtaldehyd (tZAH), Zimtalkohol (ZAO), Hydrozimtaldehyd (HZAH) und Hydrozimtalkohol (HZAO) mit Angabe von Steigung und Bestimmtheitsmaß.

Tabelle 24: Rohdaten und Ergebnisse der GC Kalibrierung für die Versuche mit Zimtaldehyd.

| Substanz | Retentionszeit / s | Konzentration / mol·l ⁻¹ | Signal | Kalibrierfaktor / mol·l ⁻¹ |
|-----------------|------------------------------|---|---------------|---|
| | | 0,25 | 4184,8 | |
| tZAH | 4,28 | 0,13 | 2043,5 | 6,01·10 ⁻⁵ |
| | | 0,03 | 384,6 | |
| | | 0,24 | 4302,5 | |
| ZAO | 4,70 | 0,12 | 2068,6 | 5,71·10 ⁻⁵ |
| | | 0,02 | 367,8 | |
| | | 0,23 | 3524,1 | |
| HZAH | 3,20 | 0,11 | 1735,1 | 6,50·10 ⁻⁵ |
| | | 0,02 | 353,1 | |
| | | 0,25 | 4549,3 | |
| HZAO | 3,87 | 0,12 | 2237,9 | 5,46·10 ⁻⁵ |
| | | 0,02 | 408,9 | |

6.5. Zusammenstellung der Ergebnisse des Einsatzes der Materialien in der Katalyse

Tabelle 25: Umsatz und Selektivität der Hydrierung von 2-Hexin nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu₂YZ/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml 2-Hexin, 0,1 ml n-Decan, 25 ml n-Tetradecan, 50 bar H₂, T = 150 °C. HXEE = trans 2-Hexen; HXEZ = cis 2-Hexen; HXE = 1-Hexen; HXA = n-Hexan.

| Material | X(HXI) | S(HXEE) | S(HXEZ) | S(HXE) | S(HXA) |
|---|--------|---------|---------|--------|--------|
| | / % | / % | / % | / % | / % |
| 30 Gew.-% Cu ₂ LaIn/SiO ₂ | 10,8 | 6,1 | 0,9 | 0,9 | 92,0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ TiIn/SiO ₂ | 4,1 | 14,5 | 3,2 | 2,4 | 80,0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ FeSn/SiO ₂ | 1,3 | 44,1 | 8,6 | 8,3 | 39,0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ CoSn/SiO ₂ | 13,0 | 2,7 | 0,9 | 0,7 | 95,6 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 94,6 | 6,7 | 0,2 | 0 | 93,0 |

Tabelle 26: Umsatz und Selektivität der Benzol-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu₂YZ/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Benzol, 25 ml n-Hexan, 50 bar, T = 150 °C. CYHE = Cyclohexen; CYHA = Cyclohexan.

| Material | X (Benzol) | S(CYHE) | S(CYHA) |
|---|------------|---------|---------|
| | / % | / % | / % |
| 30 Gew.-% Cu ₂ LaIn/SiO ₂ | 14,3 | 98,8 | 1,2 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ TiIn/SiO ₂ | 6,1 | 95,9 | 4,1 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ FeSn/SiO ₂ | 13,4 | 100,0 | 0,0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ CoSn/SiO ₂ | 13,8 | 98,2 | 1,8 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 98,3 | 1,2 | 98,8 |

Tabelle 27: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu₂YZ/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Zimtaldehyd, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 50 bar H₂, T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol.

| Material | X (Zimtaldehyd) | S(HZAH) | S(ZAO) |
|---|-----------------|---------|--------|
| | / % | / % | / % |
| 30 Gew.-% Cu ₂ LaIn/SiO ₂ | 0,2 | 100 | 0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ TiIn/SiO ₂ | 0,1 | 48,6 | 51,4 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ FeSn/SiO ₂ | 0,0 | - | - |
| 30 Gew.-% Cu ₂ CoSn/SiO ₂ | 1,4 | 76,5 | 23,5 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 5,5 | 79,5 | 20,5 |

Tabelle 28: Umsatz und Selektivität der Citral-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu₂YZ/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Citral, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 30 bar H₂, T = 200 °C. G/N = Geraniol/Nerol; CAL = Citronellal; ISP = Isopulegol; COL = Citronellol.

| Material | X (Citral) | S(CAL) | S(G/N) | S(COL) | S(ISP) |
|---|------------|--------|--------|--------|--------|
| | / % | / % | / % | / % | / % |
| 30 Gew.-% Cu ₂ LaIn/SiO ₂ | 5,5 | 7,8 | 19,3 | 5,8 | 67,2 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ TiIn/SiO ₂ | 3,8 | 0,0 | 16,1 | 10,9 | 73,0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ FeSn/SiO ₂ | 4,0 | 0,0 | 19,8 | 0,0 | 80,2 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ CoSn/SiO ₂ | 11,8 | 4,5 | 72,4 | 2,2 | 20,8 |

Tabelle 29: Umsatz und Selektivität der Citronellal Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu₂YZ/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Citronellal, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 30 bar H₂, T = 200 °C. COL = Citronellol; ISP = Isopulegol; DHC = Dihydrocitronellal; DMO = 3,7-Dimethyl-1-octanol; MT = Menthol.

| Material | X (Citronellal) | S(MT) | S(ISP) | S(COL) | S(DHC) | S(DMO) |
|---|-----------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | / % | / % | / % | / % | / % | / % |
| 30 Gew.-% Cu ₂ LaIn/SiO ₂ | 76,1 | 0,3 | 91,3 | 8,0 | 0,5 | 0,0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ TiIn/SiO ₂ | 89,6 | 0,0 | 98,7 | 0,9 | 0,4 | 0,0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ FeSn/SiO ₂ | 82,6 | 0,0 | 99,1 | 0,5 | 0,4 | 0,0 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ CoSn/SiO ₂ | 93,3 | 1,0 | 86,4 | 12,2 | 0,3 | 0,2 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 99,2 | 3,2 | 52,2 | 43,7 | 0,0 | 0,9 |

Tabelle 30: Umsatz und Selektivität der Furfural Hydrierung nach 2 h verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu₂YZ/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Furfural, 0,1 ml 1,2-Propandiol, 25 ml Ethanol, 50 bar H₂, T = 150 °C. FA = Furfurylalkohol.

| Material | X (Furfural) | S(FA) | S(Diacetal) |
|---|--------------|-------|-------------|
| | / % | / % | / % |
| 30 Gew.-% Cu ₂ LaIn/SiO ₂ | 37,8 | 1,45 | 98,6 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ TiIn/SiO ₂ | 31,1 | 1,1 | 98,6 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ FeSn/SiO ₂ | 40,5 | 0,6 | 99,1 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ CoSn/SiO ₂ | 42,0 | 8,6 | 91,1 |
| 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 100,0 | 17,8 | 82,1 |

Tabelle 31: Zusammenfassung von Umsatz und Selektivität der Hydrierung verschiedener Substanzen mit 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂.

| Edukt | X | S(P1) | S(P2) |
|-------------|-------|----------------------------|---------------------------|
| | / % | / % | / % |
| Benzol | 98,3 | 98,8 (Cyclohexan) | 1,2 (Cyclohexen) |
| 2-Hexin | 94,6 | 93,1 (Alkan) | 6,9 (Alken) |
| Zimtaldehyd | 5,5 | 79,5 (Hydrozimtaldehyd) | 20,5 (Zimtalkohol) |
| Citronellal | 99,2 | 4,1 (C=C hydriert) | 43,7 (C=O hydriert) |
| Furfural | 100,0 | 82,1 (Nebenprodukt) | 17,8 (Furfurylalkohol) |

Tabelle 32: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ und 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ nach 5 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

| Material | X (Zimtaldehyd) | S(HZAH) | S(ZAO) | S(HZAO) |
|---|-----------------|---------|--------|---------|
| | / % | / % | / % | / % |
| 0,5 g 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 4,9 | 43,1 | 56,9 | 0,0 |
| 0,5 g 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 23,6 | 31,7 | 68,3 | 0,0 |

Tabelle 33: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien 30 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ und 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ bei gleichem Umsatz. Reaktionsbedingungen: 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

| Material | X (Zimtaldehyd) | S(HZAH) | S(ZAO) | S(HZAO) |
|---|-----------------|---------|--------|---------|
| | / % | / % | / % | / % |
| 0,5 g 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 4,9 | 43,1 | 56,9 | 0,0 |
| 0,5 g 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 4,6 | 39,2 | 60,7 | 0,0 |

Tabelle 34: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an monometallischen Materialien und der Heusler-Verbindung Cu_2NiSn . Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

| Material | X (Zimtaldehyd) | S(HZAH) | S(ZAO) | S(HZAO) |
|---|-----------------|---------|--------|---------|
| | / % | / % | / % | / % |
| 0,5 g 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 | 62,5 | 25,4 | 1,8 | 72,6 |
| 0,5 g 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 | 67,0 | 94,5 | 0,0 | 5,5 |
| 0,5 g 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 | 0,0 | - | - | - |
| 1,5 g 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ | 67,2 | 29,8 | 49,1 | 21,0 |
| 1,5 g $\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Sn}$ (1:1:1) | 10,1 | 43,2 | 44,9 | 11,9 |

Tabelle 35: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an bimetallicen Legierungen und Mischungen sowie der Heusler-Verbindung Cu_2NiSn . Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

| Material | X (Zimtaldehyd) | S(HZAH) | S(ZAO) | S(HZAO) |
|---|-----------------|---------|--------|---------|
| | / % | / % | / % | / % |
| 0,5 g 20,8 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{Ni}/\text{SiO}_2$ | 93,7 | 9,4 | 0,0 | 90,6 |
| 1 g $\text{Cu}+\text{Ni}$ (1:1) | 95,4 | 9,6 | 00 | 90,4 |
| 0,5 g 25,7 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{Sn}/\text{SiO}_2$ | 2,2 | 52,4 | 47,6 | 0,0 |
| 1 g $\text{Cu}+\text{Sn}$ (1:1) | 3,5 | 44,5 | 55,5 | 0,0 |
| 0,5 g 20 Gew.-% NiSn/SiO_2 | 3,1 | 43,0 | 57,1 | 0,0 |
| 1 g $\text{Ni}+\text{Sn}$ (1:1) | 37,1 | 80,6 | 8,6 | 10,6 |
| 1,5 g 10 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn}/\text{SiO}_2$ | 67,2 | 29,8 | 49,1 | 21,0 |

Tabelle 36: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien "1 g Cu+NiSn (1:1) und 1,5 g 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ nach 5 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

| Material | X (Zimtaldehyd) | S(HZAH) | S(ZAO) | S(HZAO) |
|---|-----------------|---------|--------|---------|
| | / % | / % | / % | / % |
| 1,5 g 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 67,2 | 29,8 | 49,1 | 21,0 |
| 1 g Cu+NiSn (1:1) | 26,4 | 47,5 | 40,6 | 11,9 |

Tabelle 37: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien "1 g Cu+NiSn (1:1) und 1,5 g 10 Gew.-% Cu₂NiSn/SiO₂ bei gleichem Umsatz. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H₂, T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.

| Material | X (Zimtaldehyd) | S(HZAH) | S(ZAO) | S(HZAO) |
|---|-----------------|---------|--------|---------|
| | / % | / % | / % | / % |
| 1,5 g 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 14,4 | 46,7 | 50,9 | 2,4 |
| 1 g Cu+NiSn (1:1) | 16,6 | 48,0 | 42,4 | 9,7 |

6.6. Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Beschreibung | Einheit |
|-----------------|---|---------------------|
| ∅ | Durchmesser | cm |
| A | Fläche | m ² |
| a ₀ | Gitterkonstante | nm |
| AAS | Atomabsorptionsspektroskopie | |
| A _{CS} | Querschnittfläche des Adsorbat Moleküls | nm ² |
| B | Beugungsordnung | |
| BET | Brunauer, Emmet und Teller | |
| BF | Bright Field | |
| c | Konzentration | mol·l ⁻¹ |
| C | BET-Konstante | |
| CAL | Citronellal | |
| COD | Crystallography Open Database | |
| COL | Citronellol | |
| CVD | chemische Gasphasenabscheidung | |
| CYHA | Cyclohexan | |
| CYHE | Cyclohexen | |
| d | Gitterlinienabstand | nm |
| DHC | Dihydrocitronellal | |
| D _K | Kristallitgröße | nm |
| DMO | 3,7-Dimethyl-1-octanol | |
| d _P | Partikeldurchmesser | nm |
| DTA | differenzielle Thermoanalyse | |
| EDX | energiedispersive Röntgenspektrometrie | |
| EELS | Elektronenenergieverlustspektroskopie | |
| EP | Syntheserelevantes Element im Präkursor | |
| f | Kalibrierfaktor | |
| FA | Furfurylalkohol | |
| FID | Flammenionisationsdetektor | |
| G/N | Geraniol/Nerol | |
| GC | Gaschromatograph(ie) | |
| HAADF | High Angle Anular Dark Field | |
| hkl | Laue-Indizes | |
| HXA | n-Hexan | |
| HXE | 1-Hexen | |
| HXEE | trans 2-Hexen | |
| HXEZ | cis 2-Hexen | |
| HZAH | Hydrozimaldehyd | |
| HZAO | Hydrozimtalkohol | |
| i | Platzhalter für Index | |
| I | Stromstärke | A |

| Abkürzung | Beschreibung | Einheit |
|-------------------|---|---------------------------------|
| ISP | Isopulegol | |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry | |
| k | Platzhalter für Index | |
| K_{β} | Scherrer-Konstante | |
| m | Masse | g |
| M | Molare Masse | $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| MAS | Magic Angle Spinning | |
| MFC | Mass Flow Controller | |
| MRF | molarer relativer Kalibrierfaktor | |
| MT | Menthol | |
| Multibatch | fünffach Parallelreaktor | |
| N | Anzahl | |
| N_A | Avogadro Zahl | mol^{-1} |
| NMR | Kernspinresonanz | |
| ORR | Sauerstoffreduktionsreaktion | |
| p | Druck | bar |
| p^0 | Aktueller Atmosphärendruck | bar |
| REM | Rasterelektronenmikroskop | |
| S | Selektivität | % |
| SCR | selektive katalytische Reduktion | |
| S_{spez} | spezifische Oberfläche | $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ |
| STD | Standard | |
| t | Zeit | min |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskop(ie) | |
| TPO | temperaturprogrammierte Oxidation | |
| TPR | temperaturprogrammierte Reduktion | |
| TU | Technische Universität | |
| U | Spannung | V |
| \dot{V} | Volumenstrom | $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ |
| W_m | Masse einer adsorbierten Molekülmonoschicht | g |
| X | Umsatz | % |
| XPS | Röntgenphotoelektronen-spektroskopie | |
| XRD | Röntgenpulverdiffraktometrie | |
| Y | Ausbeute | % |
| ZAH | Zimtaldehyd | |
| ZAO | Zimtalkohol | |
| β | Halbwertsbreite | ° |
| δ | chemische Verschiebung | ppm |
| θ | Beugungswinkel | ° |
| λ | Wellenlänge | nm |
| ν | Stöchiometrischer Faktor | |
| ω | Massenanteil | $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ |

6.7. Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: "Volcano-Plot" der Zersetzung von Ameisensäure an Übergangsmetallen nach [8]. | 2 |
| Abbildung 2: Periodensystem mit möglichen Heusler Kombinationen nach [10]. | 3 |
| Abbildung 3: Typen von Legierungen nach [11]. | 4 |
| Abbildung 4: Darstellung der Bindungsverhältnisse in Heuslern und Halb-Heuslern nach [10]. | 5 |
| Abbildung 5: Schematische Darstellung verschiedener Herstellungsmethoden für intermetallische Verbindungen nach [11]. | 6 |
| Abbildung 6: Darstellung der Kristallstruktur von a) Halb-Heusler und b) Heusler. | 8 |
| Abbildung 7: Darstellung der Kristallstruktur von a) Natriumchlorid und b) Zinkblende. | 9 |
| Abbildung 8: Darstellung der Kristallstruktur von a) inversem Heusler und b) quartärem Heusler. | 9 |
| Abbildung 9: Darstellung der Kristallstruktur von a) NaTl-Typ und b) BiF ₃ -Typ. | 10 |
| Abbildung 10: Beispiel für Formen der Gitterunordnung mit zugehörigem Diffraktogramm. a) Heusler-Typ (L2 ₁); b) CsCl-Typ (B2); c) W-Typ (A2). | 12 |
| Abbildung 11: Links: Ergebnis der differentiellen Thermoanalyse von Cu ₂ NiSn entnommen aus [42]. Rechts: Schmelzgrenze für das Ternäre System Cu-Ni-Sn entnommen aus [43]. | 13 |
| Abbildung 12: Anzahl jährlicher Veröffentlichungen zum Thema "catalyst" und dem Zusatzbegriff "metal", "alloy" oder "intermetallic" nach [11]. | 14 |
| Abbildung 13: Zusammenhang zwischen d-Band Zentrum und katalytischer Aktivität von Pt ₃ M (M = Ti, V, Fe, Co, Ni) Oberflächen in der Sauerstoffreduktionsreaktion nach [51]. | 16 |
| Abbildung 14: Reaktionsweg der Hydrierung von Acetylen. | 20 |
| Abbildung 15: Reaktionsnetzwerk der Hydrierung von 2-Hexin. | 21 |
| Abbildung 16: Reaktionsweg der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen und Cyclohexan. | 22 |
| Abbildung 17: Reaktion von Aceton zu Isopropanol. | 23 |
| Abbildung 18: Reaktionsnetzwerk der Zimtaldehyd-Hydrierung. | 24 |
| Abbildung 19: Reaktionsnetzwerk von Citral und Citronellal nach [105]. | 25 |
| Abbildung 20: Ausschnitt aus dem Reaktionsnetzwerk der Biomasse basierten Furfural und Furfurylalkohol. | 28 |
| Abbildung 21: In dieser Arbeit verwendetes Schema der Materialbenennung. | 31 |
| Abbildung 22: Arbeitsschritte der Synthese über Co-Imprägnierung. | 32 |

| | |
|--|----|
| Abbildung 23: Programmieretes Temperaturprofil der ursprünglichen sowie der optimierten Reduktion..... | 33 |
| Abbildung 24: Fließbild der Reduktionsapparatur..... | 34 |
| Abbildung 25: Fließbild der verwendeten Multibatchapparatur [126]..... | 35 |
| Abbildung 26: Fließbild der verwendeten Apparatur zur Flüssigphasenhydrierung..... | 39 |
| Abbildung 27: Beispielchromatogramm der Zimtaldehyd-Hydrierung mit Hydrozimtaldehyd (3,2 min), Hydrozimtalkohol (3,8 min), Zimtaldehyd (4,3 min), Zimtalkohol (4,7 min) und n-Tetradecan (6,4 min)..... | 40 |
| Abbildung 28: Temperaturprogramm der DTA Messungen..... | 42 |
| Abbildung 29: Temperaturprofil und Programmablauf der temperaturprogrammierten Reduktion und Oxidation..... | 45 |
| Abbildung 30: Matrix der verwendeten Elementkombinationen für das Synthesescreening, | 46 |
| Abbildung 31: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoZ/SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{MnZ/SiO}_2$ | 47 |
| Abbildung 32: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CeZ/SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeZ/SiO}_2$ | 48 |
| Abbildung 33: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YAl/SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YSi/SiO}_2$ | 49 |
| Abbildung 34: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TiZ/SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaZ/SiO}_2$ | 49 |
| Abbildung 35: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiZ/SiO}_2$ | 50 |
| Abbildung 36: Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche nach BET vom Z-Element für die Materialien 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoZ/SiO}_2$ und 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiZ/SiO}_2$ | 51 |
| Abbildung 37: Vergleichende Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme für die Materialien. Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YIn/SiO}_2$ Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YSn/SiO}_2$ | 51 |
| Abbildung 38: Heatmap des Synthese-Screenings Cu_2YZ mit Grad der Ausbildung einer Heusler-Struktur. Andere Kristallphasen wurden vernachlässigt..... | 52 |
| Abbildung 39: Röntgenpulverdiffraktogramm, Zuordnung der Fremdphasen und Zuordnung der Heusler-Phase über die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall für die Materialien: Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{CoSn/SiO}_2$; Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{FeSn/SiO}_2$ | 55 |
| Abbildung 40: Röntgenpulverdiffraktogramm, Zuordnung der Fremdphasen und Zuordnung der Heusler-Phase über die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall für die Materialien: Links: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{LaSn/SiO}_2$; Rechts: 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$ | 56 |

- Abbildung 41: Röntgenpulverdiffraktogramm, Zuordnung der Fremdphasen und Zuordnung der Heuser-Phase über die Quadratische Bragg'sche Gleichung für den kubischen Fall für das Material 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{TiSn/SiO}_2$57
- Abbildung 42: Umsatz und Selektivität der Hydrierung von 2-Hexin nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ/SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml 2-Hexin, 0,1 ml n-Decan, 25 ml n-Tetradecan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. HXEE = trans 2-Hexen; HXEZ = cis 2-Hexen; HXE = 1-Hexen; HXA = n-Hexan.....58
- Abbildung 43: Umsatz und Selektivität der Benzol-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ/SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Benzol, 25 ml n-Hexan, 50 bar, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. CYHE = Cyclohexen; CYHA = Cyclohexan.....59
- Abbildung 44: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ/SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Zimtaldehyd, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol.61
- Abbildung 45: Umsatz und Selektivität der Citral-Hydrierung nach 2 h mit verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ/SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Citral, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 30 bar H_2 , $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$. G/N = Geraniol/Nerol; CAL = Citronellal; ISP = Isopulegol; COL = Citronellol.62
- Abbildung 46: Umsatz und Selektivität der Citronellal Hydrierung nach 2 h mit verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ/SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Citronellal, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 30 bar H_2 , $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$. COL = Citronellol; ISP = Isopulegol; DHC = Dihydrocitronellal; DMO = 3,7-Dimethyl-1-octanol; MT = Menthol.63
- Abbildung 47: Umsatz und Selektivität der Furfural Hydrierung nach 2 h mit verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{YZ/SiO}_2$. Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Furfural, 0,1 ml 1,2-Propandiol, 25 ml Ethanol, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. FA = Furfurylalkohol.64
- Abbildung 48: Zusammenfassung von Umsatz und Selektivität der Hydrierung verschiedener Substanzen mit 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$65
- Abbildung 49: Links: H_2 -Verbrauch der temperaturprogrammierten Reduktion von 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 , 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 und 14,3 Gew.-% Sn/SiO_2 . Rechts: Auf Maximalintensität normierte Darstellung des H_2 -Verbrauchs mit zusätzlicher Auftragung der Daten von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$67
- Abbildung 50: Phasenzuordnung im Röntgenpulverdiffraktogramm des Materials 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$68
- Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von 30 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{NiSn/SiO}_2$. Vergrößerung Links: 1000-fach; Rechts: 20000-fach.69

| | |
|---|----|
| Abbildung 52: Erstes HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 69 |
| Abbildung 53: Zweites HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 70 |
| Abbildung 54: Röntgenpulverdiffraktogramme von reduziertem 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ nach unterschiedlichen Vorbehandlungen..... | 71 |
| Abbildung 55: Links: Gemessene Temperaturprofile der Reduktion. Rechts: Zugehörige Röntgenpulverdiffraktogramme..... | 72 |
| Abbildung 56: Programmieretes Temperaturprofil der angepassten Reduktion von 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 72 |
| Abbildung 57: Röntgenpulverdiffraktogramme des Materials 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ nach 3 h bzw. 8 h Reduktion im Wasserstoffstrom bei 800 °C..... | 73 |
| Abbildung 58: Röntgenpulverdiffraktogramme von 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ nach der Behandlung bei verschiedenen Endtemperaturen der Reduktion im Wasserstoffstrom..... | 74 |
| Abbildung 59: Differenzielle Thermoanalyse des Materials 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ und Literaturdaten entnommen aus Schreiner et al. [42]..... | 75 |
| Abbildung 60: Erstes HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ nach der Optimierung..... | 76 |
| Abbildung 61: Zweites HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ nach der Optimierung..... | 77 |
| Abbildung 62: Röntgenpulverdiffraktogramme der Variation des Metallgehalts von Cu ₂ NiSn auf SiO ₂ zwischen 30 Gew.-% und 1 Gew.-% (auf Maximalintensität normierte Darstellung). | 78 |
| Abbildung 63: Röntgenpulverdiffraktogramme und Gauß-Anpassung der Reflexe der 400 und 422 Ebene des Materials Cu ₂ NiSn/SiO ₂ mit verschiedenen Massenanteilen..... | 79 |
| Abbildung 64: HAADF-TEM mit eingefärbten EDX-Messungen der Probe 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ nach der Optimierung..... | 80 |
| Abbildung 65: Links: Änderung der Kristallitgröße in Abhängigkeit des Massenanteils auf SiO ₂ , ermittelt aus Röntgenpulverdiffraktogrammen. Rechts: Partikelgrößenverteilung der TEM-Proben mit 10 Gew.-% und 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn auf SiO ₂ | 81 |
| Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktogramme und Literaturdiffraktogramme für: 15,2 Gew.-% Cu/SiO ₂ , 7,6 Gew.-% Ni/SiO ₂ und 14,3 Gew.-% Sn/SiO ₂ | 84 |
| Abbildung 67: Röntgenpulverdiffraktogramme der binären Legierungen Cu ₂ Ni, Cu ₂ Sn und NiSn..... | 85 |
| Abbildung 68: Umsatz der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ und 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ . Reaktionsbedingungen: 0,5 g | |

- Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 ,
 T = 150 °C. ZAH = Zimtaldehyd.....86
- Abbildung 69: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien
 30 Gew.-% Cu_2NiSn/SiO_2 und 10 Gew.-% Cu_2NiSn/SiO_2 . Links: nach 5 h Reaktionszeit;
 Rechts: bei gleichem Umsatz. Reaktionsbedingungen: 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd,
 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd;
 ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.....87
- Abbildung 70: Konzentrations-Zeit-Profile der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien
 7,6 Gew.-% Ni/SiO_2 (Links) und 15,2 Gew.-% Cu/SiO_2 (Rechts). Reaktionsbedingungen:
 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 ,
 T = 150 °C. ZAH = Zimtaldehyd; HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol;
 HZAO = Hydrozimtalkohol.....88
- Abbildung 71: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an monometallischen
 Materialien und der Heusler-Verbindung Cu_2NiSn . Reaktionsbedingungen: 5 ml
 Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , T = 150 °C, t = 5 h.
 HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.....89
- Abbildung 72: Konzentrations-Zeit-Profile der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien
 0,5 g 20,8 Gew.-% Cu_2Ni/SiO_2 (Links) und "1 g $Cu+Ni$ (1:1)" (Rechts).
 Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar
 H_2 , T = 150 °C. ZAH = Zimtaldehyd; HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol;
 HZAO = Hydrozimtalkohol.....90
- Abbildung 73: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an bimetallichen
 Legierungen und Mischungen sowie der Heusler-Verbindung Cu_2NiSn .
 Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar
 H_2 , T = 150 °C, t = 5 h. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol;
 HZAO = Hydrozimtalkohol.....91
- Abbildung 74: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien
 "1 g $Cu+NiSn$ (1:1) und 1,5 g 10 Gew.-% Cu_2NiSn/SiO_2 . Links: nach 5 h Reaktionszeit;
 Rechts: bei gleichem Umsatz. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml
 n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd;
 ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.....93
- Abbildung 75: Darstellung der Kristallstruktur von a) Halb-Heusler und b) Heusler.....95
- Abbildung 76: Heatmap des Synthesescreenings Cu_2YZ mit Grad der Ausbildung einer
 Heusler-Struktur. Andere Kristallphasen wurden vernachlässigt.....97
- Abbildung 77: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an monometallischen
 Materialien und der Heusler-Verbindung Cu_2NiSn . Reaktionsbedingungen: 5 ml
 Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , T = 150 °C, t = 5 h.
 HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol.....99

- Abbildung 78: a) Aufbau der magnetischen Waage. b) Probe zwischen den Magneten im ausgeschalteten Zustand. c) Starker Pendelausschlag im eingeschalteten Zustand. 101
- Abbildung 79: Links: MAS NMR-Spektrum des Standards SnO_2 (* = Rotationssatelliten). Rechts: MAS NMR-Spektren verschiedener Proben nach 5 bzw. 3000 Scans..... 103
- Abbildung 80: Synthese eines Vollkatalysators über die Sol-Gel Zitronensäure-Methode. a) Inhomogene Verteilung der Salze und Bildung von nitrosen Gasen; b) Geschäumtes Material am Rotationsverdampfer; c) einsetzende Kalzinierung; d) Kalziniertes Material; e) Kalziniertes Pulver; f) Reduziertes Pulver. 104
- Abbildung 81: Charakterisierung des Sol-Gel Materials Cu_2NiSn . Links: N_2 -Physisorptions Isotherme; Rechts: Röntgenpulverdiffraktogramm mit Phasenzuordnung. 105
- Abbildung 82: AAS-Kalibriergeraden der Elemente Cu, Ni, Sn und Si mit Angabe von Steigung und Bestimmtheitsmaß..... 106
- Abbildung 83: GC-Kalibriergeraden der Moleküle trans-Zimtaldehyd (tZAH), Zimtalkohol (ZAO), Hydrozimtaldehyd (HZAH) und Hydrozimtalkohol (HZAO) mit Angabe von Steigung und Bestimmtheitsmaß..... 114

6.8. Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| Tabelle 1: Zusammenfassung der auftretenden Formen der Gitterunordnung für eine Heusler-Struktur..... | 11 |
| Tabelle 2: Einsatz intermetallischer Verbindungen in der Hydrierung von Zimtaldehyd..... | 24 |
| Tabelle 3: Einsatz intermetallischer Verbindungen in der Hydrierung von Citral [108]. | 26 |
| Tabelle 4: Liste der für die Synthese eingesetzten Präkursorosalze..... | 32 |
| Tabelle 5: Eingesetzte Mengen sowie Reaktionszeit der Experimente im Multibatchreaktor..... | 36 |
| Tabelle 6: Verwendete Edukte mit zugehörigem Lösungsmittel und internem Standard sowie den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur..... | 37 |
| Tabelle 7: Verwendete Parameter für die AAS Messungen..... | 44 |
| Tabelle 8: Schmelzpunkt und Siedepunkt der eingesetzten Metalle. | 53 |
| Tabelle 9: Aus AAS-Messungen ermittelter Metallgehalt und Anteil der jeweiligen Metalle im Material 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ vor und nach der Syntheseoptimierung..... | 76 |
| Tabelle 10: Zusammenfassung der über N ₂ -Physisorption bestimmten spezifischen Oberflächen für die Variation des Metallgehalts von Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 78 |
| Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Kristallitgrößen Bestimmung nach Scherer für die Variation des Metallgehalts von Cu ₂ NiSn auf SiO ₂ | 80 |
| Tabelle 12: Ergebnisse der Partikelzählung aus TEM-Messungen an Cu ₂ NiSn auf SiO ₂ | 82 |
| Tabelle 13: Aktive Oberfläche von Cu ₂ NiSn/SiO ₂ in Abhängigkeit des Metallgehalts, berechnet über die Partikelgröße (TEM) bzw. Kristallitgröße (XRD). | 83 |
| Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse aus N ₂ -Physisorption, Kristallitgrößen Bestimmung und Partikelgrößen aus TEM-Messungen für die Variation des Metallgehalts von Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 98 |
| Tabelle 15: Einsatz intermetallischer Verbindungen in der Hydrierung von Zimtaldehyd im Vergleich mit dieser Arbeit..... | 100 |
| Tabelle 16: Ergebnisse der Messungen eines möglichen Magnetismus an einer magnetischen Waage. Alle Ergebnisse wurden um die Differenz der Leerrohrmessung bereinigt. | 102 |
| Tabelle 17: Rohdaten der AAS-Messungen an Cu ₂ NiSn/SiO ₂ vor und nach der Optimierung der Synthese, sowie Daten der Einpunktkalibrierungen..... | 107 |
| Tabelle 18: Informationen zu der GC-Methode der Citral-, Citronellal- und Zimtaldehydtrennung..... | 108 |
| Tabelle 19: Informationen zu der GC-Methode der Acetontrennung..... | 109 |
| Tabelle 20: Informationen zu der GC-Methode der Benzoltrennung..... | 110 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 21: Informationen zu der GC-Methode der Furfuraltrennung..... | 111 |
| Tabelle 22: Zusammenfassung der mittels GC getrennten Stoffe mit zugehörigen Retentionszeiten und geschätzten Kalibrierfaktoren (MRF)..... | 112 |
| Tabelle 23: Informationen zu der GC-Methode der Zimtaldehyd Trennung..... | 113 |
| Tabelle 24: Rohdaten und Ergebnisse der GC Kalibrierung für die Versuche mit Zimtaldehyd. | 115 |
| Tabelle 25: Umsatz und Selektivität der Hydrierung von 2-Hexin nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu ₂ YZ/SiO ₂ . Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml 2-Hexin, 0,1 ml n-Decan, 25 ml n-Tetradecan, 50 bar H ₂ , T = 150 °C. HXEE = trans 2-Hexen; HXEZ = cis 2-Hexen; HXE = 1-Hexen; HXA = n-Hexan..... | 116 |
| Tabelle 26: Umsatz und Selektivität der Benzol-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu ₂ YZ/SiO ₂ . Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Benzol, 25 ml n-Hexan, 50 bar, T = 150 °C. CYHE = Cyclohexen; CYHA = Cyclohexan..... | 116 |
| Tabelle 27: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu ₂ YZ/SiO ₂ . Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Zimtaldehyd, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 50 bar H ₂ , T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol. | 117 |
| Tabelle 28: Umsatz und Selektivität der Citral-Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu ₂ YZ/SiO ₂ . Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Citral, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 30 bar H ₂ , T = 200 °C. G/N = Geraniol/Nerol; CAL = Citronellal; ISP = Isopulegol; COL = Citronellol. | 117 |
| Tabelle 29: Umsatz und Selektivität der Citronellal Hydrierung nach 2 h an verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu ₂ YZ/SiO ₂ . Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Citronellal, 0,1 ml n-Tetradecan, 25 ml n-Hexan, 30 bar H ₂ , T = 200 °C. COL = Citronellol; ISP = Isopulegol; DHC = Dihydrocitronellal; DMO = 3,7-Dimethyl-1-octanol; MT = Menthol. | 118 |
| Tabelle 30: Umsatz und Selektivität der Furfural Hydrierung nach 2 h verschiedenen Materialien vom Typ 30 Gew.-% Cu ₂ YZ/SiO ₂ . Reaktionsbedingungen: 50 mg Katalysator, 1 ml Furfural, 0,1 ml 1,2-Propandiol, 25 ml Ethanol, 50 bar H ₂ , T = 150 °C. FA = Furfurylalkohol. | 118 |
| Tabelle 31: Zusammenfassung von Umsatz und Selektivität der Hydrierung verschiedener Substanzen mit 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ | 119 |
| Tabelle 32: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ und 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ nach 5 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H ₂ , T = 150 °C. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol. | 119 |
| Tabelle 33: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien 30 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ und 10 Gew.-% Cu ₂ NiSn/SiO ₂ bei gleichem Umsatz. | |

Reaktionsbedingungen: 0,5 g Katalysator, 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol. 119

Tabelle 34: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an monometallischen Materialien und der Heusler-Verbindung Cu_2NiSn . Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol. 120

Tabelle 35: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an bimetallicen Legierungen und Mischungen sowie der Heusler-Verbindung Cu_2NiSn . Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{ h}$. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol. 120

Tabelle 36: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien "1 g $Cu+NiSn$ (1:1) und 1,5 g 10 Gew.-% Cu_2NiSn/SiO_2 nach 5 h Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol. 121

Tabelle 37: Umsatz und Selektivität der Zimtaldehyd-Hydrierung an den Materialien "1 g $Cu+NiSn$ (1:1) und 1,5 g 10 Gew.-% Cu_2NiSn/SiO_2 bei gleichem Umsatz. Reaktionsbedingungen: 5 ml Zimtaldehyd, 1 ml n-Tetradecan, 150 ml Cyclohexan, 50 bar H_2 , $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$. HZAH = Hydrozimtaldehyd; ZAO = Zimtalkohol; HZAO = Hydrozimtalkohol. 121

6.9. Literaturverzeichnis

- [1] J.J. Berzelius, "Einige Ideen über eine bei der Bildung Organischer Verbindungen in der lebenden Natur wirksame, aber bisher nicht bemerkte Kraft" in *Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften*, (1836) 237-245.
- [2] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 15 (1894) 705-706.
- [3] B.H. Davis, "Development of the Science of Catalysis" in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), (2008) 16-37.
- [4] J. Weitkamp, L. Puppe, *Catalysis and Zeolites: fundamentals and applications*, 1 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1999.
- [5] P. Sabatier, "The Mechanism of Catalysis" in *Catalysis in Organic Chemistry*, (1922) 37-69.
- [6] M. Boudart, "Correlations in Heterogeneous Catalysis" in *Kinetics of Chemical Processes*, (1991) 187-207.
- [7] M. Armbrüster, R. Schlögl, Y. Grin, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 15 (2014) 034803.
- [8] W.J.M. Rootsaert, W.M.H. Sachtler, *Z. Phys. Chem.*, 26 (1960) 16-26.
- [9] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Ber. Dtsch. Phys. Ges.*, 5 (1903) 217-232.
- [10] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.*, 39 (2011) 1-50.
- [11] S. Furukawa, T. Komatsu, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 735-765.
- [12] H.J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Nature*, 418 (2002) 758.
- [13] G. Nolas, J. Cohn, G. Slack, S. Schujman, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 178-180.
- [14] A. Menth, H. Nagel, R.S. Perkins, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 8 (1978) 21-47.
- [15] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 668-699.
- [16] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, *Nat. Mat.*, 9 (2010) 541-545.
- [17] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 075208.
- [18] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1121-1140.
- [19] N. Sarafianos, *Mater. Sci. Technol.*, 3 (1987) 66-71.
- [20] S.R. Ovshinsky, M.A. Fetchenko, J. Ross, *Science*, 260 (1993) 176-181.
- [21] S. Furukawa, K. Ozawa, T. Komatsu, *RSC Advances*, 3 (2013) 23269-23277.

- [22] R.E. Cable, R.E. Schaak, Chem. Mater., 19 (2007) 4098-4104.
- [23] S. Furukawa, G. Nishimura, T. Komatsu, J. Jpn. Petrol. Inst., 59 (2016) 160-163.
- [24] I. Lee, S.W. Han, K. Kim, Chem. Commun., (2001) 1782-1783.
- [25] H. Dong, Y.C. Chen, C. Feldmann, Green Chem., 17 (2015) 4107-4132.
- [26] A. Onda, T. Komatsu, T. Yashima, J. Catal., 201 (2001) 13-21.
- [27] C. Felser, A. Hirohata, Heusler Alloys - Properties, Growth, Applications, 1 ed., Springer International Publishing 2016.
- [28] M. Morcrette, D. Larcher, J.M. Tarascon, K. Edström, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim. Acta, 52 (2007) 5339-5345.
- [29] O. Heusler, Ann. Phys., 411 (1934) 155-201.
- [30] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 144 (1934) 340-359.
- [31] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact., 59 (1990) 469-472.
- [32] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull. Mater. Sci., 25 (2002) 309-313.
- [33] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, Z. Anorg. Allg. Chem., 635 (2009) 976-981.
- [34] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai, Phys. Rev. B, 69 (2004) 144413.
- [35] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 69 (2004) 094423.
- [36] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007) 1507.
- [37] W.L. Bragg, Camb. Phil. Soc. Proc., 17 (1912) 43-57.
- [38] P. Rahlfs, Metallwirtschaft., 16 (1937) 640-643.
- [39] R.N. Kuz'min, N.S. Ibraimov, G.S. Zhdanov, Soviet Physics JETP, 23 (1966) 219-224.
- [40] H.Z. Dokuzoguz, H.H. Stadelmaier, L.H. Bowen, J. Less-Common. Met., 23 (1971) 245-251.
- [41] K. Endo, K. Tabushi, R. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., 32 (1972) 285.
- [42] W.H. Schreiner, P. Pureur, T.A. Grandi, J.V. Kunzler, D.E. Brandão, J. Therm. Anal., 17 (1979) 489-494.
- [43] M.S.I. Team, "Cu-Ni-Sn (Copper-Nickel-Tin)" in *Non-Ferrous Metal Systems. Part 3: Selected Soldering and Brazing Systems*, (Eds.: G. Effenberg, S. Ilyenko), (2007) 303-337.
- [44] C.M. Hurd, I. Shiozaki, S.P. McAlister, Physica B, 107 (1981) 497-498.

- [45] E. Uhl, R. Sobczak, *Solid State Commun.*, 39 (1981) 655-659.
- [46] W.H. Schreiner, P. Pureur, D.E. Brandão, *Phys. Status Solidi A*, 58 (1980) K137-K139.
- [47] R. Dittmeyer, G. Emig, "Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction" in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), (2008) 1727-1784.
- [48] G. Marek, E. Andreas, H. Jürgen, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 1141-1164.
- [49] W.M.H. Sachtler, "Ensemble and Ligand Effects in Metal Catalysis" in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), (2008) 1585-1159.
- [50] Q. Li, L. Song, L. Pan, X. Zhuang, M. Ling, L. Duan, *PCCP*, 15 (2013) 20345-20353.
- [51] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Nat. Mat.*, 6 (2007) 241-247.
- [52] E. Nikolla, J. Schwank, S. Linic, *JACS*, 131 (2009) 2747-2754.
- [53] A. de Koster, R.A. van Santen, *Surf. Sci.*, 233 (1990) 366-380.
- [54] P. Liu, J.K. Nørskov, *PCCP*, 3 (2001) 3814-3818.
- [55] C.M. Pradier, T. Birchem, Y. Berthier, G. Cordier, *Catal. Lett.*, 29 (1994) 371-378.
- [56] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 446-450.
- [57] R. Schlögl, K. Noack, H. Zbinden, A. Reller, *Helv. Chim. Acta*, 70 (1987) 627-679.
- [58] S. Furukawa, K. Ochi, H. Luo, M. Miyazaki, T. Komatsu, *ChemCatChem*, 7 (2015) 3472-3479.
- [59] S. Furukawa, K. Takahashi, T. Komatsu, *Chem. Sci.*, 7 (2016) 4476-4484.
- [60] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 2659-2668.
- [61] N. Hodnik, C. Jeyabharathi, J.C. Meier, A. Kostka, K.L. Phani, A. Rečnik, M. Bele, S. Hočevár, M. Gaberšček, K.J.J. Mayrhofer, *PCCP*, 16 (2014) 13610-13615.
- [62] D. Zahn, F. Haarmann, Y. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634 (2008) 2562-2566.
- [63] X. Chen, M. Li, J. Guan, X. Wang, C.T. Williams, C. Liang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 3604-3611.
- [64] P. Claus, F. Raif, S. Cavet, S. Demirel-Gülen, J. Radnik, M. Schreyer, T. Fässler, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 618-622.
- [65] R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 148 (1994) 771-778.

- [66] S. Furukawa, M. Endo, T. Komatsu, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 3533-3542.
- [67] A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D.S. Su, L. Prati, *Appl. Catal., A*, 364 (2009) 221-228.
- [68] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, N. Takezawa, *Appl. Catal., A*, 125 (1995) 145-157.
- [69] T. Tanabe, S. Kameoka, A.P. Tsai, *Catal. Today*, 111 (2006) 153-157.
- [70] C. Schwanke, H.S. Stein, L. Xi, K. Sliozberg, W. Schuhmann, A. Ludwig, K.M. Lange, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 44192 44191-44197.
- [71] H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, S.C. Warren, H.D. Abruña, F.J. DiSalvo, *JACS*, 130 (2008) 5452-5458.
- [72] L. Piccolo, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 9149-9151.
- [73] H.-U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister, "Selective Hydrogenation of Functionalized Hydrocarbons" in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), (2008) 3284-3308.
- [74] A. Borodziński, G.C. Bond, *Cat. Rev.*, 48 (2006) 91-144.
- [75] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (2015) 6683-6691.
- [76] M. Kuhn, Dissertation, TU Darmstadt (2016).
- [77] A. Onda, T. Komatsu, T. Yashima, *PCCP*, 2 (2000) 2999-3005.
- [78] K. Kovnir, M. Armbrüster, D. Teschner, T.V. Venkov, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, G. Yu, R. Schlögl, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 8 (2007) 420.
- [79] M. Armbrüster, H. Borrmann, M. Wedel, Y. Prots, R. Giedigkeit, P. Gille, *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, 225 (2010) 617-618.
- [80] S. Zhang, C.-Y. Chen, B.W.L. Jang, A.-M. Zhu, *Catal. Today*, 256 (2015) 161-169.
- [81] T. Komatsu, T. Kishi, T. Gorai, *J. Catal.*, 259 (2008) 174-182.
- [82] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R.Z. Sørensen, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, *Science*, 320 (2008) 1320-1322.
- [83] M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, Y. Grin, *Nat. Mat.*, 11 (2012) 690-693.
- [84] H. Zhou, X. Yang, L. Li, X. Liu, Y. Huang, X. Pan, A. Wang, J. Li, T. Zhang, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 1054-1061.
- [85] F. Schwab, N. Weidler, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 10406-10408.

- [86] B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, *JACS*, 132 (2010) 4321-4327.
- [87] Y. Liu, X. Liu, Q. Feng, D. He, L. Zhang, C. Lian, R. Shen, G. Zhao, Y. Ji, D. Wang, G. Zhou, Y. Li, *Adv. Mater.*, 28 (2016) 4747-4754.
- [88] S. Furukawa, T. Komatsu, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 2121-2125.
- [89] H.O. Folkins, "Benzene" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000).
- [90] H. Spod, M. Lucas, P. Claus, *ChemCatChem*, 8 (2016) 2659-2666.
- [91] F. Hartog, US3391206 (1968), Stamicarbon B.V.
- [92] H. Spod, Dissertation, TU Darmstadt (2017).
- [93] H. Spod, M. Lucas, P. Claus, *Catalysts*, 5 (2015) 1756-1769.
- [94] S. Chettibi, R. Wojcieszak, E.H. Boudjennad, J. Belloni, M.M. Bettahar, N. Keghouche, *Catal. Today*, 113 (2006) 157-165.
- [95] H. Sun, H. Jiang, S. Li, Y. Dong, H. Wang, Y. Pan, S. Liu, M. Tang, Z. Liu, *Chem. Eng. J.*, 218 (2013) 415-424.
- [96] M. Miyazaki, S. Furukawa, T. Komatsu, *JACS*, 139 (2017) 18231-18239.
- [97] P. Gallezot, D. Richard, *Cat. Rev.*, 40 (1998) 81-126.
- [98] S. Sifniades, A.B. Levy, H. Bahl, "Acetone" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2012).
- [99] K.-G. Fahlbusch, F.-J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, "Flavors and Fragrances" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, (2000).
- [100] L.J. Durndell, C.M.A. Parlett, N.S. Hondow, M.A. Isaacs, K. Wilson, A.F. Lee, *Sci. Rep.*, 5 (2015) 9425.
- [101] Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo, P. Staiti, *J. Catal.*, 102 (1986) 190-198.
- [102] J. Shi, M. Zhang, W. Du, W. Ning, Z. Hou, *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015) 3108-3112.
- [103] R. Zheng, M.D. Porosoff, J.L. Weiner, S. Lu, Y. Zhu, J.G. Chen, *Appl. Catal., A*, 419-420 (2012) 126-132.
- [104] L. Zhang, X. Chen, Z. Peng, C. Liang, *Mol. Cat.*, 449 (2018) 14-24.
- [105] J. Malter, Dissertation, TU Darmstadt (2016).
- [106] J. Plößler, M. Lucas, P. Claus, *J. Catal.*, 320 (2014) 189-197.
- [107] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.*, 11 (2009) 716-723.

- [108] A. Stolle, T. Gallert, C. Schmogger, B. Ondruschka, *RSC Advances*, 3 (2013) 2112-2153.
- [109] V. Hlukhyy, F. Raif, P. Claus, T.F. Fässler, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 3737-3744.
- [110] C. Gieck, M. Schreyer, T.F. Fässler, S. Cavet, P. Claus, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 1924-1930.
- [111] C. Gieck, M. Schreyer, T.F. Fässler, F. Raif, P. Claus, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006 (2006) 3482-3488.
- [112] V. Hlukhyy, T.F. Fässler, P. Claus, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 635 (2009) 708-716.
- [113] N. Kalyon, K. Hofmann, J. Malter, M. Lucas, P. Claus, B. Albert, *J. Catal.*, 352 (2017) 436-441.
- [114] A. Gandini, *Polym. Chem.*, 1 (2010) 245-251.
- [115] R.V. Maligal-Ganesh, C. Xiao, T.W. Goh, L.-L. Wang, J. Gustafson, Y. Pei, Z. Qi, D.D. Johnson, S. Zhang, F. Tao, W. Huang, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 1754-1763.
- [116] J. Wu, G. Gao, J. Li, P. Sun, X. Long, F. Li, *Appl. Catal., B*, 203 (2017) 227-236.
- [117] C. Li, Y. Chen, S. Zhang, S. Xu, J. Zhou, F. Wang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 3888-3896.
- [118] J.A. Hedvall, R. Hedin, *Z. Phys. Chem. B*, 30 (1935) 280-288.
- [119] N. Paluch, Dissertation, TU Kaiserslautern (2017).
- [120] U. Müller, A. Sundermann, N. Trukhan, S. Maurer, S. Ernst, N. Paluch, O. Malter, A. Schuessler, WO 2017/029165 A1 (2017), BASF SE.
- [121] S. Ernst, O. Malter, A. Schüßler, K. Braunsmann, N. Trukhan, U. Müller, WO 2018/162710 A1 (2018), BASF SE.
- [122] T. Kojima, S. Kameoka, A.-P. Tsai, *ACS Omega*, 2 (2017) 147-153.
- [123] T. Kojima, S. Kameoka, S. Fujii, S. Ueda, A.-P. Tsai, *Sci. Adv.*, 4 (2018) eaat6063.
- [124] A.P.S. Oliveira, I.S. Gomes, A.C. Oliveira, J.M. Filho, G.D. Saraiva, J.M. Soares, F.F. de Sousa, A. Campos, *Catalysts*, 7 (2017) 323.
- [125] C. Wang, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2011).
- [126] M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.*, 73 (2001) 252-257.
- [127] J.-Y. de Saint Laumer, E. Cicchetti, P. Merle, J. Egger, A. Chaintreau, *Anal. Chem.*, 82 (2010) 6457-6462.
- [128] J.-Y. de Saint Laumer, S. Leocata, E. Tissot, L. Baroux, D.M. Kampf, P. Merle, A. Boschung, M. Seyfried, A. Chaintreau, *J. Sep. Sci.*, 38 (2015) 3209-3217.

- [129] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, 48 (2015) 598-603.
- [130] A. Merkys, A. Vaitkus, J. Butkus, M. Okulic-Kazarinas, V. Kairys, S. Grazulis, *J. Appl. Crystallogr.*, 49 (2016) 292-301.
- [131] S. Grazulis, A. Merkys, A. Vaitkus, M. Okulic-Kazarinas, *J. Appl. Crystallogr.*, 48 (2015) 85-91.
- [132] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N.R. Serebryanaya, P. Moeck, R.T. Downs, A. Le Bail, *Nucleic Acids Res.*, 40 (2012) D420-D427.
- [133] S. Grazulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, *J. Appl. Crystallogr.*, 42 (2009) 726-729.
- [134] R.T. Downs, M. Hall-Wallace, *Am. Mineral.*, 88 (2003) 247-250.
- [135] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 25 (1918) 98-100.
- [136] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.*, 11 (1978) 102-113.
- [137] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *JACS*, 60 (1938) 309-319.
- [138] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing Kenneth, *Pure Appl. Chem.*, 87 (2015) 1051-1069.
- [139] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 160 (2007) 49-56.
- [140] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2 ed., Interscience Publishers, New York, 1963.
- [141] L. Vegard, *Z. Phys.*, 5 (1921) 17-26.
- [142] W.M.H. Sachtler, R. Jongepier, *J. Catal.*, 4 (1965) 665-671.
- [143] G. Bergeret, P. Gallezot, "Particle Size and Dispersion Measurements" in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), (2008) 738-765.
- [144] B. Coles, *J. Inst. Met.*, 84 (1956) 346-348.
- [145] T. Nakayama, N. Ichikuni, S. Sato, F. Nozaki, *Appl. Catal., A*, 158 (1997) 185-199.

Lebenslauf

Oliver Malter

M.Sc. Chemie
(\cong Dipl.-Ing.)

Berufserfahrung

04/2014 – 06/2017 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, TU Kaiserslautern

Bildungsweg

04/2014 – 01/2020 **Promotion**, TU Kaiserslautern, Fachgebiet Technische Chemie
Arbeitsgruppe von *Prof. Dr.-Ing. Stefan Ernst*
Schwerpunkte: Heterogene Katalyse, Reaktionstechnik, Kristallographie
Titel der Dissertation: "*Ternäre intermetallische Phasen in der Katalyse*"

04/2011 – 07/2013 Studiengang **Master of Science**, Chemie, TU Darmstadt

Schwerpunkt: Technische Chemie
Hauptfächer: Makromolekulare Chemie, Physikalische Chemie

Master-Thesis in der Gruppe von *Prof. Dr. rer. nat. Peter Claus*,
Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Titel der Thesis: "*Hydrogenolyse von Cellulose an Nickel-dotierten
Wolframcarbid Katalysatoren*"

10/2007 – 04/2011 Studiengang **Bachelor of Science**, Chemie, TU Darmstadt

Bachelor-Thesis in der Gruppe von *Prof. Dr. rer. nat. Matthias Rehahn*,
Deutsches Kunststoff Institut (heute Fraunhofer LBF)
Titel der Thesis: "*Thermoplastische Elastomere auf Polyesteretherbasis aus
Flaschen-PET*"

08/1997 – 05/2006 Otto-Hahn-Gymnasium, **Gymnasium**, Bergisch Gladbach