

**Einfluss von Baufehlern in Spinellen auf die katalytische Aktivität  
und das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Benjamin Jäger  
geboren am 11.06.1984 in Gera

Gutachter:

1. Prof. Dr. Bernd Ondruschka (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
2. Prof. Dr. Wolfgang Weigand (Friedrich-Schiller-Universität Jena)
3. Prof. Dr. Martin Bertau (Technische Universität Bergakademie Freiberg)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 12.09.2012

Vorab möchte ich mich zunächst für die von allen Seiten erhaltene Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit ganz herzlich bedanken.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. B. Ondruschka für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit, die gewährte Freiheit und Geduld sowie die stetige Hilfsbereitschaft und die zahlreichen fachlichen Hinweise als auch für die Erstellung des Erstgutachtens. Weiterer Dank gilt für die Möglichkeit der Teilnahme an Tagungen und Weiterbildungsseminaren.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. W. Weigand für die Anfertigung des Zweitgutachtens und bei Herrn Prof. Dr. Bertau für die Anfertigung des Drittgutachtens.

Herrn Dr. P. Scholz danke ich für die intensive Betreuung, die große Zahl an fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie die erhaltene Unterstützung. Weiterer Dank gilt für die Durchsicht der Arbeit.

Herrn Dr. M. Müller (und auch seiner Mitarbeiterin Frau S. Ebbinghaus) möchte ich für die vielen durchgeführten PXRD-Messungen sowie für die Einweisung in die Auswertungssoftware, inklusive Bereitstellung seines Messplatzes, und das beständige tiefe Interesse am Fortgang dieser Arbeit, verbunden mit zahlreichen fachlichen Hinweisen, danken. Herrn PD Dr. A. Stolle danke ich für zahlreiche Hinweise und Tipps zur Flüssigphasenkatalyse und Mechanochemie sowie manch Anderes. Frau Dipl.-Ing. (FH) B. Fährndrich gilt Dank für die mannigfaltigen Messungen bezüglich TGA/DTA und die durchgeführten Experimente zur Gasphasenkatalyse und die Unterstützung bei den Messungen des Einkoppelverhaltens. Frau Dipl.-Chem. A. Wermann sei für die Experimente zur Flüssigphasenkatalyse gedankt. Frau Dipl.-Ing. (FH) A. Tied danke ich für weitere Experimente zur Friedel-Crafts-Alkylierung, Hinweise und Hilfe zur Mikrowellentechnik und Gaschromatographie. Weiterer Dank ergeht an Frau Gottschalt und Frau Palik für vielfältige organisatorische Dinge.

Für die intensive und fruchtbare Zusammenarbeit möchte ich der Arbeitsgruppe um Dr. R. Emmerich (Dipl.-Phys. M. Graf und R. Eschbach) vom Fraunhofer ICT in Pfinztal danken.

## Danksagung

---

Dr. U. Reislöhner möchte ich meinen Dank für das große Interesse und die Geduld bei der Durchführung von Mößbauermessungen für die Veröffentlichung und die Diskussionen über Defekte und Materialien aussprechen.

Gedankt sei weiterhin Dipl.-Chem. M. Franke für die Unterstützung zur Ultraschall-assistierten Fällung.

Ebenfalls möchte ich Dr. M. Friedrich für die Durchführung der NMR-Messungen und die Hilfe bei der Strukturaufklärung von Isomeren danken.

Ein weiterer besonderer Dank ergeht an das „alte Team“ im Erdgeschoss Dr. T. Krech, Dipl.-Chem. S. Schüßler, Dr. T. Mollenhauer und Dr. Nguyen van Qui für vielerlei Hinweise, Diskussionen, Ratschläge und Ideen. Auch dem „neuen Team“ Dipl.-Chem. M. Präger, J. Schönherr, J. Buchheim und M. Zille sei gedankt.

Ebenso danke ich den HiWis und Praktikanten J. Schönherr, J. Buchheim und J.-F. Mohr, die ebenfalls ihre Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Auch möchte ich die Kollegen meiner Seminargruppe erwähnen, die trotz verschiedener Ausrichtungen und Arbeitsstellen noch immer zusammenhalten.

Danke dem gesamten Arbeitskreis Prof. Ondruschka und allen Mitarbeitern des Institutes für Technische Chemie und Umweltchemie für das angenehme Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft.

Schließlich danke ich meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung während des Studiums sowie, dass sie mir stets den Rücken für meine Qualifikationen frei hielten. Ihnen sei, wie auch meiner Frau Janine, für moralische Unterstützung und beruhigende Worte gedankt.

**Inhalt**

1. Einleitung.....	1
1.1. Motivation und Aufgabenstellung .....	1
1.2. Vorteile für Katalyse und Mikrowellen-assistierte Bedingungen.....	4
2. Theoretische Grundlagen.....	6
2.1. Spinelloxide .....	6
2.2. Defektstrukturen.....	8
2.3. Synthesemethoden defektreicher Strukturen .....	9
2.4. PXRD-Analytik / Ermittlung der Mikrostruktur.....	14
2.5. Materie im Mikrowellenfeld .....	18
2.6. Messung des Einkoppelverhaltens .....	32
3. Ergebnisse und Diskussion .....	38
3.1. Synthese und spezielle Charakterisierungsmethoden .....	38
3.1.1. Spinellsynthese mittels verschiedener Methoden .....	38
3.1.2. Phasenzusammensetzung und mikrostrukturelle Charakterisierung.....	43
3.2. Spinelle als Katalysatoren in Flüssigphasenreaktionen .....	56
3.2.1. Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd.....	57
3.2.2. Friedel-Crafts-Alkylierung.....	68
3.3. Spinelle als Katalysatoren in Gasphasenreaktionen.....	88
3.3.1. Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen unter klassischen Bedingungen .....	88
3.3.2. Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen .....	97
3.4. Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld .....	99
3.4.1. Aufheizverhalten unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen.....	99
3.4.2. Aufbau und Entwicklung eines Messstandes für das Einkoppelverhalten .....	105
3.4.3. Messung der Permittivität und Permeabilität bei 2,45 GHz .....	112
4. Zusammenfassung .....	126
5. Ausblick.....	129
6. Experimentalteil.....	131
7. Literaturverzeichnis .....	138

Anhang .....	147
Abbildungsverzeichnis .....	147
Schemata .....	152
Tabellenverzeichnis.....	152
Abkürzungsverzeichnis .....	155
Symbolverzeichnis .....	156
Veröffentlichungen zu dieser Arbeit .....	158
Lebenslauf .....	160
Selbstständigkeitserklärung.....	162

## 1. Einleitung

### 1.1. Motivation und Aufgabenstellung

Die Verwendung von Übergangsmetalloxiden in der Katalyse hat bereits eine lange Geschichte. Dabei sind besonders für die heterogene Katalyse in der Gasphase unterschiedlichste Katalysatorsysteme für verschiedenste Reaktionstypen entwickelt worden<sup>[1-9]</sup>. Mit ständig wachsenden analytischen Möglichkeiten gelingt es immer besser, die katalytische Aktivität dieser Materialien zu verstehen. Dabei sind neben der Zusammensetzung des Materials ebenso dessen mikroskopische wie makroskopische Morphologie und auch die elektronische sowie lokale (Defekt)Struktur von Bedeutung. Kristalline Materialien beinhalten meist auf Grund thermischer bzw. entropischer Effekte eine gewisse Anzahl an Baufehlern der Kristallstruktur. Daraus resultiert eine Vielzahl von Einflussgrößen auf die katalytische Aktivität des Materials. Eine interessante Gruppe von Übergangsmetalloxiden sind die Spinelle. Der relativ hohe Anteil an Sauerstoff in den Systemen des Typs  $AB_2O_4$  legt z.B. eine Anwendung in oxidativen Prozessen nahe. Die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von A und B sowie das Vorliegen zweier unterschiedlicher Oxidationsstufen lassen zudem weitreichende Redoxaktivität vermuten. In der Gasphasenkatalyse haben die Spinelle bereits großes Potential bewiesen<sup>[5;10-23]</sup>, für Anwendungen in der heterogenen Flüssigphasenkatalyse existieren hingegen weniger weitreichende Erfahrungen<sup>[24-33]</sup>. Weiterhin ist das meist nichtstöchiometrische Vorliegen dieser Oxide interessant, da das System den elektronischen Ausgleich durch die Bildung von Defekten unter Symmetriebruch des Kristallgitters vollzieht. Das oftmals nicht stöchiometrische und somit baufehlerbehaftete Auftreten von Nebengruppenmetalloxiden macht sie zu geeigneten Materialien für diese Untersuchungen und ihre weithin bekannten katalytischen Eigenschaften unterstützen die Auswahl dieser Stoffgruppe. Baufehler im Kristall können Orte veränderter Koordinationszahlen sein, wodurch auch veränderte elektronische Bedingungen vorzufinden sind. Dieser Sachverhalt ist sowohl für katalytische als auch elektromagnetische Gesichtspunkte relevant. Die Defekte können z.B. ein Sauerstoffüber- oder Unterschuss sein. Dieses Verhalten tritt naturgemäß bei vielen Oxiden der Nebengruppen auf, die zudem, wie bereits angeführt, als katalytisch aktive Substanzklasse bekannt sind. Dabei spielt der recht leichte Oxidationsstufenwechsel der Nebengruppenmetalle eine entscheidende Rolle für beide Effekte.

Die heterogene Katalyse verläuft an Grenzflächen, die im Grunde als ausgedehnte Fehler mit lokal hoher freier Energie betrachtet werden können<sup>[34]</sup>. Das Vorkommen von Punkdefekten an der Oberfläche bezeichnet Orte noch höherer freier Energie und somit erhöhter Reaktivität. Auf Grund der veränderten Koordination stellen sie auch die Zentren basischen oder sauren Verhaltens der Oberfläche dar. Daher sind diese Defekte oftmals die reaktiven Zentren katalytischer Reaktionen<sup>[15]</sup>. Dabei ist die Sichtweise, sie als basische bzw. saure Reaktionszentren zu betrachten, eine Verallgemeinerung aus den in der Flüssigphase gewonnenen Erkenntnissen<sup>[35]</sup>. (Siehe auch Abb. 3)

Im Rahmen der Verbesserung und Intensivierung von Prozessen gewinnt der Eintrag von Energie über alternative Wege, wie z.B. mittels Mikrowellenstrahlung, zunehmend an Bedeutung. In Hinblick auf ein geeignetes Katalysatormaterial treten zusätzlich elektromagnetische Eigenschaften des Materials als zu betrachtende Faktoren hinzu. Auch hierfür sind die innere Struktur sowie die Morphologie des Katalysators relevant. Da es sich bei Defekten um relative Ladungen im Gitter und somit Ladungsträger handelt, ist ein Konzept bezüglich der Korrelationen zwischen der Defektkonzentration und dem Einkoppelverhalten bzw. der Energieaufnahme des Materials im Mikrowellenfeld keine Überraschung<sup>[36]</sup>. Im Idealfall führt somit die Kontrolle über den Defektanteil zu höherer katalytischer Aktivität sowie zu einem verbesserten Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld. In Bezug auf die Energieeffizienz katalytischer Reaktionen sind dabei durchaus Vorteile zu erwarten. Daher sollen verschiedene Synthesemethoden auf ihr Potential zur Defekterzeugung untersucht werden und die Relevanz für die Katalyse sowie das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld und die Quantität der Defekte untersucht werden. Als zu untersuchendes Material soll unter anderem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  verwendet werden. Dieser Spinell zeigt schon von sich aus Abweichungen von der nominellen Stöchiometrie in Form eines Sauerstoffüberschusses<sup>[37]</sup>, einen hohen dielektrischen Verlust sowie hohe katalytische Aktivität und reichhaltige Synthesemöglichkeiten. Das Konzept wird auch auf weitere Spinelle ausgedehnt.

Die Beeinflussung von katalytischer Aktivität und anderen Charakteristika durch Abwandlung der Synthesebedingungen ist ein Kernpunkt der Katalysatorpräparation. Dabei wird oftmals zur Verbesserung der Aktivität oder Selektivität von z.B. Metalloxiden ein Zusatz von weiteren Komponenten unternommen. Dotierung oder die Verwendung eines Promotors sind gängige Verfahren zur Optimierung von Katalysatoren<sup>[38]</sup>. Beide Verfahren zielen auf eine Veränderung der ursprünglichen Katalysatorstruktur oder deren elektronischer

Eigenschaften ab. Die Promotierung oder Dotierung erfolgt dabei meist mit Hilfe zusätzlicher Fremdelemente<sup>[6;9;28;30;39-41]</sup>. Eine weitere und auch augenscheinlich elegante Methode ist die „native Dotierung“ durch das Auftreten bzw. das Erzeugen von z.B. Kationdefekten<sup>[42]</sup>. Ähnlich kann auch ein Sauerstoffüberschuss oder Mangel zu Veränderungen der (elektronischen) Struktur führen. Dabei kann die gewählte Synthesemethode von entscheidender Bedeutung für die Menge an Defekten im Syntheseprodukt sein<sup>[16]</sup>. Hoch defektbehaftete Materialien befinden sich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes, daher sind drastische und vor allem auf der Zeitskala rasche Temperaturänderungen von Vorteil. Eine Art Abschreckvorgang und die Herstellung nanoskaliger Kristallite lässt sich mit der Durchführung einer „Combustion Synthesis“ (CS) erreichen. Als zweiter Syntheseweg ist eine mechanochemische Synthese unter Verwendung einer Planetenkugelmühle möglich. Aber auch Ultraschall-assistierte Routen können geeignet sein. Eben diese alternativen Strategien zur Verbesserung der katalytischen Eigenschaften wirken sich auch auf andere Eigenschaften aus. Das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld wird ebenfalls durch das Vorliegen von Defekten beeinflusst<sup>[36]</sup>. Diese Vielfältigkeit an Auswirkungen verdeutlicht die Notwendigkeit der Untersuchung von defektbehafteten Strukturen, um sowohl katalytische als auch elektromagnetische Eigenschaften sowie deren eventuellen Zusammenhang besser zu verstehen. Dabei ist ein genaues Studium der Katalysatorzusammensetzung und der Morphologie wie auch seiner inneren Struktur in enger Verbindung mit seinen elektromagnetischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung.

Demzufolge besteht grundlegender Bedarf, die katalytische Aktivität verschieden erhaltener Materialien sowohl in Gasphasenreaktionen wie auch in der Flüssigphasenkatalyse zu untersuchen. Des Weiteren ist zu überprüfen, ob sich die katalytische Aktivität der Spinelle über den Sauerstoffanteil bzw. den Defektanteil, resultierend aus den Bedingungen der Synthese, verändern lässt.

Es besteht grundsätzlich die Möglichkeit, dass die Defektkonzentration durch geeignete Wahl der Synthesemethode und deren Parameter variiert wird und damit die katalytische Aktivität wie auch das Einkoppelverhalten positiv beeinflusst werden kann. Damit stellt die gezielte Erzeugung von defektreichen Materialien eine Schnittstelle zur Verbesserung zweier Eigenschaften dar und erlaubt die Optimierung von Katalysatoren für Mikrowellen-assistierte Reaktionsführung (in zwei parallelen Richtungen gleichzeitig). Zusammen mit der stofflichen Charakterisierung dieser Materialien und der Untersuchung bestimmender Parameter für das

Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld bietet dieses Konzept ein breites wissenschaftliches Betätigungsfeld.

### 1.2. Vorteile für die Katalyse und Mikrowellen-assistierte Bedingungen

Im Bereich der Katalyse z.B. mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  lassen sich bereits wichtige Erkenntnisse aus der Literatur entnehmen. So findet man die Aussage, dass oktaedrisch koordiniertes  $\text{Co}^{3+}$  als aktives Zentrum in der Oxidation von CO wirkt, während das tetraedrisch umgebene  $\text{Co}^{2+}$  nahezu inaktiv ist<sup>[43]</sup>. Das bedeutet weiterhin, dass die Zahl aktiver Zentren in real vorliegendem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  an sich schon erhöht ist, da dieses überstöchiometrischen Sauerstoff enthält und  $\text{Co}_3\text{O}_{4+x}$  die korrekte Beschreibung der Verbindung ist<sup>[37]</sup>. Dabei wird auch deutlich, dass die Größe von x maßgeblich durch die Synthesebedingungen beeinflusst wird. Der überschüssige Sauerstoff befindet sich dabei vornehmlich in oberflächennahen Regionen, so dass die Cobaltkonzentration an der Oberfläche geringer ist als in tieferen Schichten. Unterstützend zur Aussage von  $\text{Co}^{3+}$  als aktivem Zentrum wird hier vornehmlich  $\text{Co}^{3+}$  als Kation in der Oberflächenschicht gefunden. Weiterhin existiert ein generelles Konzept zur Rolle verschiedener Sauerstoffspezies in der heterogenen Katalyse<sup>[44]</sup>. Danach heißt es, selektive Oxidation geht von fester gebundenem Gittersauerstoff mit nukleophilem Charakter aus, wohingegen Totaloxidation in Verbindung mit leichter gebundenem Oberflächensauerstoff und elektrophiler Charakteristik beobachtet wird. Weiterhin wird die Rolle der Anionenradikale  $\text{O}_2^-$  sowie  $\text{O}^-$  beleuchtet und es wird erwähnt, dass  $\text{O}^-$  eine hohe katalytische Aktivität, bei allerdings geringer thermischer Stabilität, besitzt. Weiterführend scheint ein Zusammenhang zwischen Defekten im Material und der Bildung von  $\text{O}^-$ -Spezies zu bestehen<sup>[45]</sup>. Mit Erhöhung der Defektkonzentration lässt sich eine Erhöhung des Anteils an  $\text{O}^-$ -Spezies und damit wiederum eine Erhöhung der katalytischen Aktivität beobachten. Experimente mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als Katalysator bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken (1-98 kPa) zeigen eine gewisse Abhängigkeit der Reaktionsrate vom Partialdruck<sup>[12]</sup>.

Es finden sich einige Untersuchungen, die einen positiven Einfluss von defektbehafteten Cobaltoxid-Katalysatoren aufzeigen<sup>[15],[45],[46]</sup>. Eine abnehmende Partikelgröße kann sowohl steigende<sup>[47]</sup> als auch abnehmende<sup>[48]</sup> katalytische Aktivität nach sich ziehen, wobei dies an zwei verschiedene Reaktionen gezeigt wurde. Allgemein kann aber eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Partikelgröße gefunden werden<sup>[49]</sup>. Im Idealfall lässt sich mit kleineren Partikeln eine gesteigerte TOF (turn over frequency) durch einen verminderten Teil

an Bulkphase und somit mehr verfügbaren aktiven Zentren beobachten sowie durch einen höheren Anteil an Defekten eine größere Reaktionsrate erreichen, da mit dem erhöhten Defektanteil eine höhere Konzentration an aktiven Zentren zur Verfügung steht. Weiterhin zeigen die Befunde zur Abhängigkeit des Defektanteils und der katalytischen Aktivität von der Annealingtemperatur<sup>[15],[46]</sup>, dass eine katalytische Reaktion mit moderater thermischer Belastung als geeignetes Instrument zur Charakterisierung der Proben zu bevorzugen ist, da sich erste Veränderungen in der Defektkonzentration bereits durch eine Behandlung von Cobaltoxid bei 150 °C zeigen. Dies ist im Bereich der heterogenen Katalyse in flüssiger Phase weniger ein Problem als für Anwendungen in der Gasphase. Dies stellt ebenso eine besondere Herausforderung an die Synthese der Katalysatoren dar, da Calcinationsschritte weitestgehend vermieden werden sollten.

Im Bereich der Mikrowellenstrahlung als Heizquelle sind ebenfalls interessante Ergebnisse zu finden. Eine Untersuchung mit dem Ziel des selektiven Heizens des Katalysators (Pt oder Fe auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder MgO) in der heterogenen Gasphasenkatalyse zeigt eine starke Abhängigkeit der Heizeffizienz von der Partikelgröße auf<sup>[50],[51]</sup>. Ebenso existiert eine Abhängigkeit von der Frequenz der Mikrowellenstrahlung. Weiterhin existieren Erkenntnisse, die ein verbessertes Einkoppelverhalten in Verbindung mit abnehmender Materialdichte zeigen<sup>[52-54]</sup>. Weitere denkbare Einflussfaktoren für das Einkoppelverhalten beinhalten die bereits erwähnten Defekte, die Kristallitgröße, die enthaltenen Elemente sowie deren Arrangement bzw. Struktur. Dabei seien die gebildete Raumgruppe sowie die Besetzung des Gitters relevant. Die verantwortlichen Parameter sind somit sehr zahlreich und bieten auch breite Möglichkeiten der Beeinflussung.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Spinelloxide

Für die Gruppe der Spinelle ist das Material  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  als „Spinel“ oder „gewöhnlicher Spinel“ namensgebend.<sup>[55]</sup> Die allgemeine stoffliche Beschreibung folgt der Formel  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Dabei liegt dem gebildeten Gitter eine kubisch-dichteste Packung von Oxidionen zugrunde. Die Kationen können dabei zwei verschiedene Strukturvarianten des Spinells formen, die als normaler oder inverser Spinel bezeichnet werden. Als Beispiel soll ein typischer 2/3-Spinell, also  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$ , angeführt werden. Im Falle des normalen Spinells sind 12,5% der Tetraederlücken der Oxidpackung von  $\text{A}^{2+}$  und 50% der vorhandenen Oktaederlücken von  $\text{B}^{3+}$  besetzt. Ein für diese Arbeit wichtiger Vertreter der normalen Spinelle ist  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , dessen Struktur als Ausschnitt in Abb. 1 gezeigt ist.

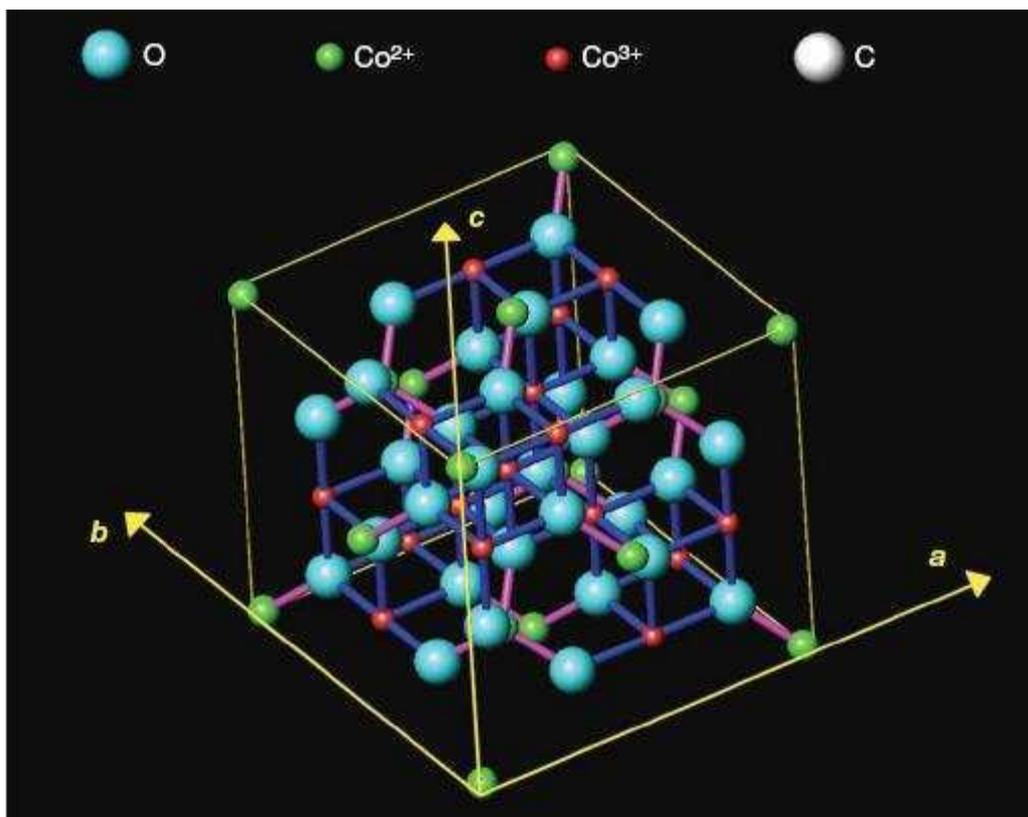


Abb. 1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (normaler Spinel)<sup>[43]</sup>.

Der inverse Spinel lässt sich besser mit der Formel  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$  beschreiben, wonach die A-Kationen in diesem Falle ausnahmslos Oktaederlücken besetzen. Die Ursache für diese geänderte Koordination ist die Gitterenergie und die Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Aus der Besetzung von Oktaederlücken mit A-Kationen folgt eine Aufteilung der B-Kationen auf

Oktaeder- und Tetraederplätze, wobei 50% der B-Kationen auf tetraedrischen Gitterplätzen lokalisiert sind. Die Struktur des inversen Spinells  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ist in Abb. 2 dargestellt. Weiterhin sind auch andere Verteilungen der Kationen auf die Tetraeder- bzw. Oktaederplätze möglich. Diese Spinelle werden als „ungeordnet“ bezeichnet. Schon bei Betrachtung der 2/3-Spinelle ist eine enorme Variation der möglichen Kationen realisierbar. Im Rahmen dieser Arbeit werden Materialien mit  $\text{A}^{2+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  und  $\text{B}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$  betrachtet. Wie bereits in Kapitel 1.2. angeführt, tritt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  meist mit einem Sauerstoffüberschuss auf<sup>[37]</sup>. Dies eröffnet weitere strukturelle Möglichkeiten. Wie die ungeordneten Spinelle gehören Abweichungen von der Sauerstoffstöchiometrie zu „defekten Spinellstrukturen“. Ein klassisches Beispiel ist hierbei  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das formal durch den Ersatz von  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$  in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  gebildet werden kann<sup>[56]</sup>. Hierbei bleiben Kation-Leerstellen im Kristall zurück. Aus kristallografischer Sicht treten Spinelle im Regelfall, gemäß der kubisch dichtesten Packung der Oxidionen, im

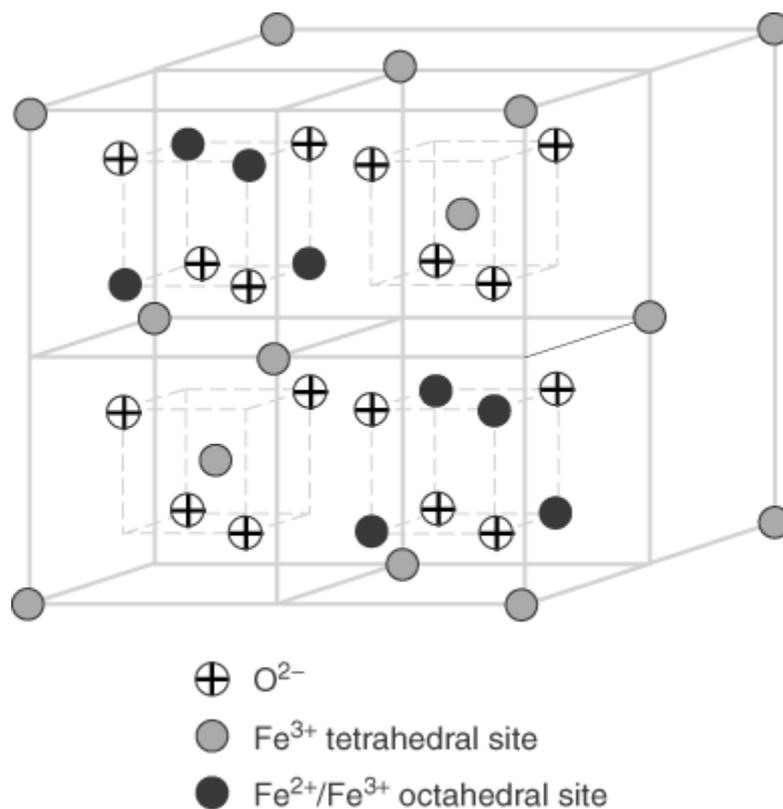


Abb. 2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (inverser Spinell)<sup>[57]</sup>.

kubischen Kristallsystem mit hexakisoktaedrischer Symmetrie (Schoenflies-Symbol  $\text{O}_h$ ) in der Raumgruppe  $\text{Fd-}3\text{m}$  auf.

## 2.2. Defektstrukturen

Mit dem Auftreten von Defekten wird das Auftreten zusätzlicher oder das Fehlen von Teilchen im Vergleich zur idealen Kristallstruktur gemeint<sup>[35]</sup>. Die Reduktion der realen Kristallstruktur auf relevante Teilchen in Abb. 3 verdeutlicht dies.

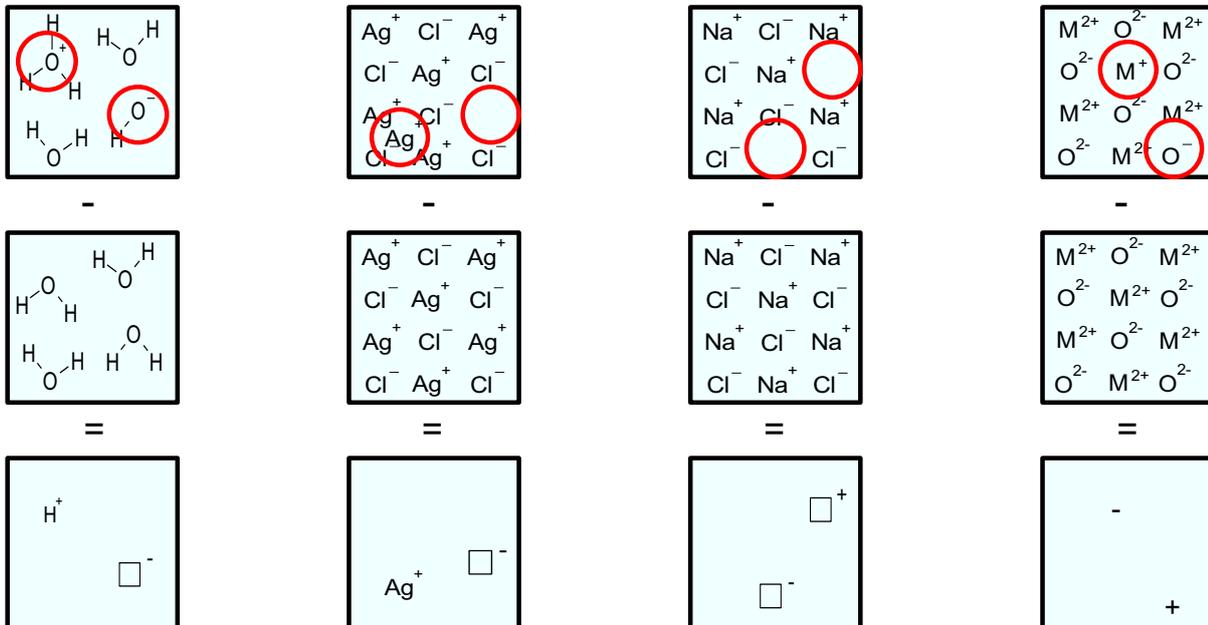


Abb. 3: Reduktion realer Strukturen auf relevante Teilchen<sup>[35]</sup>.

Mit dieser Reduktion können prinzipiell Erkenntnisse aus der Flüssigphase in Festkörperstrukturen übertragen und z.B. Lewis-basisches wie Lewis-saures Verhalten erklärt werden. Im Zusammenhang damit sind zwei Gruppen von Defekten zu unterscheiden. Erfolgt die Versetzung von Teilchen innerhalb der Kristallphase, liegen Frenkel-Defekte vor. Beim Auftreten eines Frenkel-Defektes wird ein Metall-Ion von seinem angestammten Gitterplatz auf einen freien Zwischengitterplatz verschoben, wobei ein Defektpaar entsteht. Der besetzte Zwischengitterplatz erhält eine dem Metall-Ion entsprechende Anzahl an positiven Ladungen relativ zum idealen Gitter, wohingegen auf dem nun leeren Platz eine dem Metall-Ion entsprechende Anzahl an negativen Ladungen relativ zum idealen Gitter zurückbleibt. Ist von der Verschiebung ein Anion betroffen, wird dies als Anti-Frenkel-Defekt bezeichnet. Die zweite Baufehlerart sind Schottky-Defekte. Dabei betrifft die Verschiebung nicht nur eine Ionenart, sondern ein Ionenpaar, dessen Partner aber nicht direkt benachbart sein muss. Eine Bedingung für das Auftreten von Schottky-Defekten ist das Vorhandensein einer Grenzfläche bzw. Oberfläche. Auch hier werden Schottky- und Anti-Schottky-Defekte unterschieden. Wird ein Ionenpaar von seinen jeweiligen Plätzen auf die Oberfläche umgebaut, ist dies der

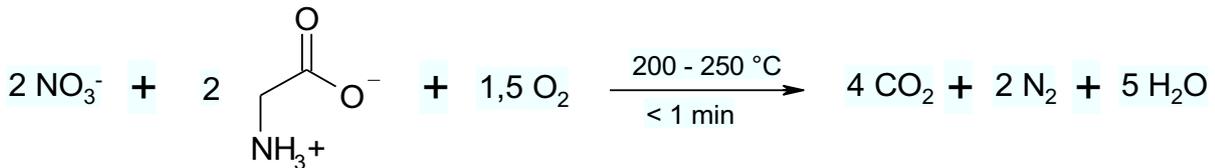
klassische Schottky-Defekt. Dabei bleiben eine Kation- und eine Anionfehlstelle mit den jeweiligen relativen Ladungen in der Bulkphase zurück. Umgekehrt kann auch ein Ionenpaar aus der Oberfläche in die Bulkphase eintreten und auf freie Zwischengitterplätze eingebaut werden, wobei hier ebenfalls die entsprechenden relativen Ladungen im Gitter auftreten. So können durch Baufehler der Schottky-Art auch Terrassen und Versetzungen auf der Oberfläche entstehen.

Zur Beschreibung von Punktdefekten wird die Kröger-Vink-Notation verwendet<sup>[58]</sup>. Dabei wird eine Leerstelle oder Fehlstelle mit einem  $\square$  (Vacancy) gekennzeichnet. Das Symbol kann dabei mit verschiedenen Indices versehen sein, die auf die Natur der Fehlstelle schließen lassen. Der Index  $i$  bedeutet dabei einen leeren Zwischengitterplatz (Interstitial). Weitere Möglichkeiten sind  $v$  oder  $i$ , die neben der Art der Leerstelle (hier: Anion X oder Kation M) auch die im Gitter verbliebene relative Ladung angeben. Positive Ladungen werden dabei durch einen Punkt und negative Ladungen durch einen Strich gekennzeichnet. Ein Kreuz steht für ungeladene Teilchen. Die zugehörigen Symbole für die Defektpartner aus dem letzten Beispiel sind z.B. ein Anion im Zwischengitter  $X_i$  und ein Kation auf einem Interstitialplatz  $M_i$ . Dabei zeigt M bzw. X an, dass der Platz von einem Kation bzw. Anion besetzt ist und der Index gibt Auskunft über die Natur dieses Platzes sowie die relative Ladung. Weiterhin existiert die Möglichkeit einer Fremdbesetzung. So ergibt sich durch die Besetzung eines Kupfer(II)-Gitterplatzes durch Nickel(II) das Symbol  $Ni_{Cu}$ . Auch Oxidationsstufenwechsel können auf diese Weise gekennzeichnet werden. So gestaltet sich die Darstellung der Besetzung einer  $Fe^{4+}$ -Stelle mit  $Fe^{3+}$  als  $Fe_{Fe}^{3+}$ , wobei der Strich das überschüssige Elektron als negative Ladung angibt. Auch Elektronen und Löcher als elektronische Defekte können über die Kröger-Vink-Notation beschrieben werden. Ein freies Elektron erhält das Symbol  $e'$ , wobei ein Loch durch  $h^\bullet$  angegeben wird.

### 2.3. Synthesemethoden defektreicher Strukturen

Zur Erzeugung von Defekten kommt das Prinzip der Combustion Synthesis<sup>[15;59]</sup> (Schema 1) und die Charakteristik der mechanochemischen Synthese<sup>[60;61]</sup> zu Hilfe. Beide Methoden sind vielversprechend zur Synthese hochaktiver Spinellspezies<sup>[62;63]</sup>. Die entstehenden Gase tragen die bei der Synthese freigesetzte Wärmemenge schnell aus dem Reaktionsgemisch, sodass eine Art Quenchingvorgang stattfindet. Dadurch werden die während der Synthese zunächst

gebildeten Defekte quasi eingefroren und ein Ordnungsprozess, wie während einer langsamen Abkühlung, ist nahezu unmöglich.



Schema 1: Reaktionsgleichung der Combustion Synthesis.

Ähnliche Auswirkungen zeigen sich für das Kristallwachstum. Durch das rasche Abkühlen wird das Wachstum gehemmt und es werden Nanokristallite erhalten. Die „Combustion Synthesis“ ist eine Synthesemethode, die die oftmals hohen Synthesetemperaturen in Verbindung mit hohem Zeitaufwand in der Herstellung von oxidischen Keramiken umgeht<sup>[64]</sup>. Grundsätzlich wird dabei von einer Synthesemischung, bestehend aus Oxidans (fast ausnahmslos Metallnitrate) und Treibstoff in einem geeigneten Lösungsmittel, ausgegangen. Als Treibstoff eignet sich eine Vielzahl organischer Verbindungen wie Glycin, Glycerin, Harnstoff, Citronensäure usw. und als Lösungsmittel wird oftmals Wasser verwendet<sup>[15;16]</sup>. Bei Erhitzen des Synthesegemisches erfolgt eine Selbstentzündung durch den stattfindenden Redoxprozess oder es wird extern gezündet. Neben dieser ersten Unterscheidung existieren weitere Modi und Varianten der CS. Eine vertiefende Differenzierung kann bezugnehmend auf den physikalischen Status der Reaktanden nach Solid State (SSC) und Solution Combustion (SC) getroffen werden<sup>[59]</sup>. In der Solid State Variante liegen Reaktanden sowie Intermediate als auch Produkte in fester Phase vor. Die Zersetzung kann dabei in zwei Modi erfolgen. Entweder als lineare bzw. selbstfortpflanzende Reaktion in Form einer Hochtemperatursynthese (Self-propagating, High Temperature Synthesis SHS) oder als Volumen- oder Massenzersetzung (Bulk oder Volume Combustion Synthesis VCS). In beiden Fällen werden Presslinge von einer externen Quelle, wie einem Wolframdraht, Laserbeschuss oder Mikrowellenstrahlung, gezündet. Die Reaktion sollte dabei eine Exothermie von mindestens -16,8 kJ/mol aufweisen und die Wärmefreisetzung durch die Reaktion muss den Fluss abgeführter Wärme pro Zeiteinheit übersteigen. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, läuft nach Zündung eine Synthesefront selbsterhaltend durch das Precursormaterial. In der VCS-Variante wird der Pressling gleichmäßig erwärmt, bis eine gleichzeitige Zersetzung über das ganze Volumen des Presslings erfolgt. Es wird auch die Anwendung magnetischer Felder während der SSC diskutiert, die die Zersetzungsgeschwindigkeit erhöhen und auch die magnetischen Eigenschaften des erhaltenen Materials verbessern. So zeigt Bariumhexaferrit, hergestellt unter Einfluss eines magnetischen Feldes, eine größere Koerzitivität und

Remanenz. Am Beispiel von  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  zeigt sich das Phänomen, dass unter Einfluss eines magnetischen Feldes eine tetragonale, bei Abwesenheit des Feldes, aber eine kubische Phase gebildet wird. Weiterhin wird auch der Einfluss von Mikrogravitation (CS außerhalb der Erdgravitation in einer Raumstation durchgeführt) diskutiert. In der SC wird von einer Lösung der Reaktanden (meist in Wasser) ausgegangen. Auch hier wird ein Treibstoff in Form eines oftmals kleinen organischen Moleküls eingesetzt. In der SC hat der Treibstoff allerdings zwei Aufgaben. Zum einen stellt er das Reduktionsmittel des Redoxpaares dar und zum anderen erfüllt er die Aufgabe eines Komplexbildners und ähnelt somit im Idealfall einem Chelatbildner. Typische Vertreter sind hierbei Harnstoff, Citronensäure oder auch Glycerin. Dabei übt der Treibstoff einen Einfluss auf die Partikelgröße und Mikrostruktur des Produktes aus. Überschüssiges Lösungsmittel wird entfernt und das oftmals gebildete Gel zur Zündung gebracht (Gel Combustion GCS)<sup>[15]</sup>. Auch bei der SC-Variante existieren die Möglichkeiten der Eigen- oder Fremdzündung. Am Beispiel eines Synthesegemisches aus  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  und Harnstoff lässt sich in Abhängigkeit der Zusammensetzung eine Unterscheidung verschiedener Modi treffen<sup>[65]</sup>. Mit einem idealen Verhältnis von Oxidationsmittel und Treibstoff, diese Region schließt auch eine stöchiometrische Zusammensetzung ein, kann eine SHS realisiert werden. Ober- und unterhalb dieser Region findet ein schwelender Umsatz statt. Dies wird als Smoldering Combustion Synthesis (SCS) bezeichnet. Bei noch weiterer Entfernung von der Idealstöchiometrie schließt sich die Region einer unterbrochenen Reaktion (Cutting-off Combustion Synthesis CCS) an. Dies ist die letzte Region, die eine Reaktion erlaubt. Außerhalb dessen fallen nicht zündfähige Gemische an.

Ebenso führt die mechanochemische Synthese zu einer erhöhten Anzahl von Defekten<sup>[66-68]</sup>. Dies wird hier durch die eingetragene Energie per Stoß erreicht. Dadurch werden Spannungen und Scherungen im Kristall erzeugt, die zur Ausbildung von Defekten führen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, durch mechanochemische Synthese Spinelle zu synthetisieren<sup>[69;70]</sup>. Die Eduktkristalle werden durch mechanische Belastung gebrochen, wodurch reaktive Flächen entstehen, die die Bildung einer Spinellstruktur erlauben können. Hierbei führt die mechanische Belastung zu einer höheren Defektkonzentration, die durch die niedrige Synthesebulktemperatur ( $\approx 50\text{ °C}$  durch das Mahlen) eingefroren werden. In Folge des Mahlens werden ebenso kleine Partikelgrößen wie auch kleine Kristallitgrößen realisiert. Der Gegeneffekt zur Erzeugung von Defekten ist das Annealing oder Tempern. Dabei wird auf Grund thermischer Beweglichkeit von Ionen die Defektkonzentration erniedrigt. Dieser

Effekt ist stark temperaturabhängig, wie sich am folgenden Beispiel zeigen lässt. Dabei wird der Perowskit SrTiO<sub>3</sub> als die der Untersuchung zugrundeliegende Verbindung betrachtet<sup>[71]</sup>. Es können insgesamt vier verschiedene Temperaturregime festgestellt werden (Tab. 1).

Tab. 1: Einteilung der Temperaturregime<sup>[71]</sup>.

Temperatur	Regime	Kontrollparameter
T > 1300 K	0	reversibel: fest:
600 < T < 1300 K	1	reversibel: fest:
T < 600 K	2	reversibel: fest:
(unrealistisch)	3	reversibel: fest:

Im Regime 0 über 1300 K sind alle Kontrollparameter reversibel. Sämtliche Ionen und Fehlstellen sind beweglich. Dies ist der „Synthesebereich“ in dem sich sowohl der Sauerstoffpartialdruck als auch der „Partialdruck an SrO“ reversibel auswirken. Im Regime 1 bei einer Temperatur zwischen 1300 K und 600 K sind Sr-Fehlstellen bereits eingefroren. Wird die Temperatur unter 600 K in das Regime 2 gesenkt, sind schließlich auch Sauerstofffehlstellen festgesetzt und der Sauerstoffpartialdruck fällt als reversibler Parameter weg. In einem theoretischen Regime 3 sind auch Defekte in Form von Elektronenlöchern eingefroren, aber unter realen Bedingungen ist dies nicht zu erwarten. Eine Untersuchung zum Annealingverhalten von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bestätigt ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Defekte<sup>[46]</sup>. Ein Vergleich von Proben mit einer Annealingtemperatur von 150 – 800 °C für 1 h mit Proben wie aus der Synthese erhalten zeigt, dass der Defektanteil mit steigender Annealingtemperatur abnimmt (Tab. 2).

Tab. 2: Entwicklung verschiedener Parameter für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Abhängigkeit der thermischen Belastung.<sup>[46]</sup>

Probe	BET-Fläche m <sup>2</sup> /g	% Co auf 48f	% Co auf 16c	Kristallitgröße (Å)		strains (Δd/d) * 10 <sup>4</sup>
				PXRD	BET	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - AP	230	5,16	6,31	32	43	57
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 150°C	205	5,62	3,19	41	48	44
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 200°C	182	4,53	2,76	54	55	46
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 300°C	125	2,39	2,52	78	80	44
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 400°C	74	1,48	1,67	102	130	34
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 500°C	36	0,64	0,55	227	277	14
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 600°C	25	0,05	0,62	1000	400	9
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 700°C	21	0,01	0,56	>1000	476	4
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 800°C	1	0,00	0,00	>1000	900	4

So sinkt der Wert für die Mikroverzerrung von  $\Delta d/d = 0,0057$  nach der Synthese auf  $0,0004$  bei einer Behandlung mit  $700$  oder  $800$  °C. Dieser Sachverhalt deutet auf eine „Entspannung“ des Kristalls unter Temperaturbehandlung. Der größte Verlust ist bei einer Erhöhung von  $400$  °C auf  $500$  °C zu verzeichnen. Ähnliches Verhalten zeigt sich für die prozentuale Fehlbesetzung von Cobaltionen in der Kristallstruktur (Abb. 4).

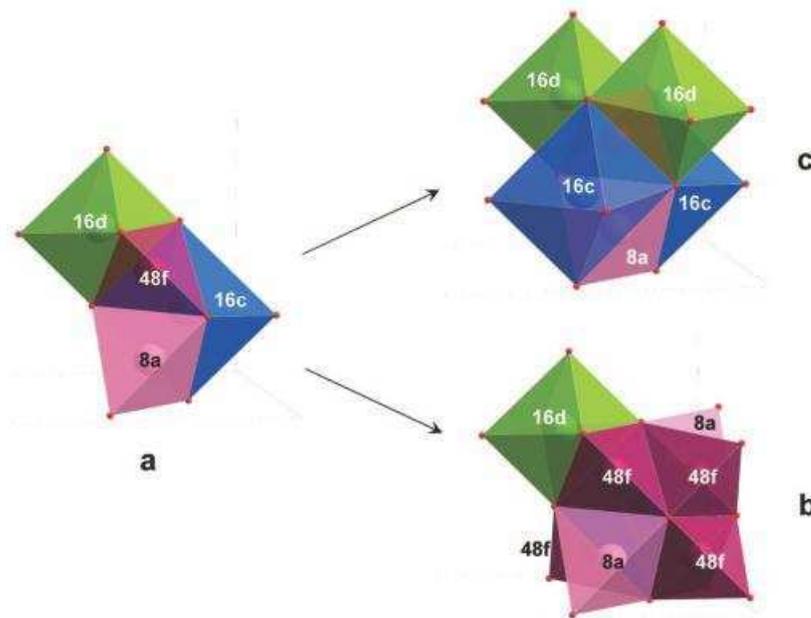


Abb. 4: Mögliche Positionen und Wykhoff-Symbole für  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .<sup>[46]</sup>

Die Besetzung der 16c-Position fällt von  $6,31\%$  auf  $0\%$  bei  $800$  °C. Schon der erste Schritt auf  $150$  °C bewirkt hier einen Verlust von  $3,12\%$ . Ein Teil dieser Ionen wechselt zunächst auf 48f-Plätze, die ebenfalls einer Fehlbesetzung entsprechen. Daher erfolgt hier bei  $150$  °C im Vergleich zur Ursprungsprobe zunächst ein Anstieg von  $5,16\%$  auf  $5,62\%$ . Aber auch hier beträgt bei  $700$  °C die Besetzung dieser Zwischengitterpositionen  $0\%$ . Die BET-Fläche der Proben sinkt kontinuierlich von  $230 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  und die Kristallitgröße steigt ebenfalls kontinuierlich von  $32 \text{ \AA}$  auf über  $1000 \text{ \AA}$ . So zeigen sich einige katalytisch relevante Eigenschaften, die sich mit steigender Annealingtemperatur negativ entwickeln. Die negative Auswirkung bestätigt sich in Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Proben in der Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . So unterscheiden sich die Reaktionsraten einer Probe direkt aus der Synthese und einer Probe nach Behandlung mit  $400$  °C enorm<sup>[46]</sup>. Ähnliche Abhängigkeiten lassen sich auch bei der Verwendung von Mischmetalloxid-Katalysatoren zur Totaloxidation von Propan beobachten<sup>[15]</sup>. Daher ist das vorgestellte Regime 2 mit eingefrorener

Sauerstoffleerstellenkonzentration bzw. ein Bereich mit insgesamt möglichst invarianter Defektmenge als Temperaturbereich für katalytische Anwendungen zu bevorzugen.

## 2.4. PXRD-Analytik / Ermittlung der Mikrostruktur

Im Bereich der Analytik stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, die in Kombination zu einem Gesamtbild zusammengefügt werden können. Die oft angegebenen Werte für Mikroverzerrungen sowie die mittlere Kristallitgröße lassen sich z.B. über das Rietveld-Refinement<sup>[72]</sup> aus Messungen mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) ermitteln. Aus dem Gauss- bzw. Lorentzteil lassen sich Gitterverzerrungen und Kristallitgröße errechnen<sup>[46]</sup>. Für diese Berechnungen eignet sich beispielsweise die Software BRASS 2<sup>[73]</sup> nach der Rietveld-Methode oder TOPAS<sup>[74]</sup>, mit dem nach der Pawley-Methode vorgegangen wurde. Über das Rietveld-Refinement können auch Atombesetzungszahlen und Phasenkonzentrationen erhalten werden<sup>[72]</sup>. Die Auswirkung von Defekten auf die Gitterkonstanten ist in Abb. 5 gezeigt.

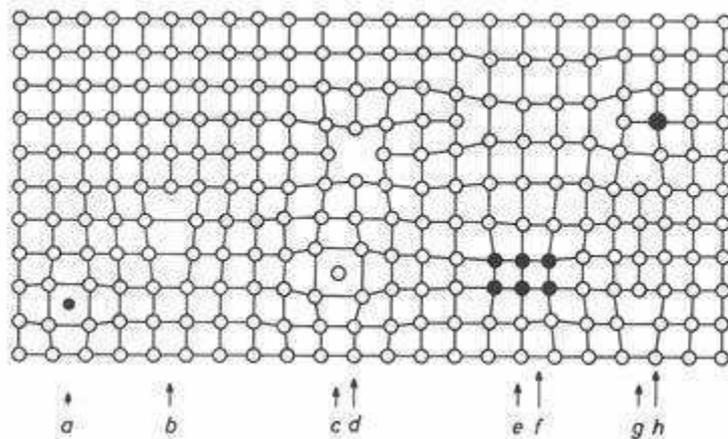


Abb. 5: Auswirkungen von Defekten auf die Gitterkonstanten<sup>[75]</sup>.

Die in Kapitel 2.2. erläuterten Defektstrukturen treten in Summe als Mikroverzerrungen oder Mikroverspannungen im Kristallit auf<sup>[76]</sup>. Mit Hilfe der PXRD können wichtige Erkenntnisse zur Mikrostruktur der Materialien gewonnen werden. Die Grundlage dafür ist die Verbreiterung der Reflexe im Diffraktogramm. Die Gesamtverbreiterung  $\beta$  setzt sich dabei aus den drei Beträgen in Gleichung 1

$$\beta = \beta_{inst} + \beta_D + \beta_S \quad \text{Gleichung 1}$$

zusammen. Dabei handelt es sich um den Beitrag des Instruments mit dem Index *inst* sowie den Beitrag der Kristallitgröße mit dem Index *D* sowie dem Beitrag des Anteils an

Mikroverzerrungen mit dem Index  $s$ . Zur Analyse der Verbreiterung stehen mehrere Methoden zur Verfügung. In den häufigsten Fällen wird eine Kristallitgrößenbestimmung nach der Scherrer-Gleichung vorgenommen<sup>[77]</sup>. Dabei sind besonders die Abhängigkeiten der verwendeten Scherrer-Konstante (Modellierung der Kristallitform) zu beachten. Dazu existiert ein Übersichtsartikel mit der Bezeichnung „Sechzig Jahre nach Scherrer“, der sich sowohl mit dieser Problematik als auch mit dem Vergleich der Ergebnisse bei Verwendung der Halbwertsbreite oder der integralen Breite der verbreiterten Peaks im Diffraktogramm befasst<sup>[78]</sup>. Zur detaillierteren Untersuchung, unter Berücksichtigung von Mikroverzerrungen, ist sowohl die Analyse nach Williamson-Hall<sup>[79]</sup> als auch die Methode nach Warren-Averbach<sup>[80;81]</sup> prinzipiell zur parallelen Bestimmung der Kristallitgröße sowie zur Ermittlung des Anteils an Mikroverzerrungen geeignet<sup>[82]</sup>.

Für beide Methoden gilt als Grundlage, dass der Beitrag der Kristallitgröße zur Verbreiterung unabhängig, der Beitrag des Anteils an Mikroverzerrungen zur Reflexverbreiterung aber abhängig vom Diffraktionswinkel  $\theta$  ist. Ausgehend davon erfolgt die Analyse der Verbreiterung nach Williamson-Hall durch eine Auftragung nach Gleichung 2,

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + 2\varepsilon_s \cdot Q \quad \text{Gleichung 2}$$

wobei  $\beta$  der Halbwertsbreite oder der integralen Breite des Reflexes entspricht,  $\theta$  den Diffraktionswinkel darstellt,  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung angibt und  $K$  die Scherrer-Konstante ist. Die Größen  $D$  und  $\varepsilon_s$  sind dabei die zu ermittelnde Kristallitgröße sowie der Anteil an Mikroverzerrungen. Der Parameter  $Q$  entstammt dem reziproken Raum und enthält die laufende Variable  $\theta$  über die Beziehung Gleichung 3.

$$Q = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Gleichung 3}$$

Dabei wird die Verwendung der Bragg-Gleichung (Gleichung 4)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Gleichung 4}$$

deutlich. Aus der über die Williamson-Hall-Beziehung erhaltenen Gerade kann über den Achsenabschnitt die Kristallitgröße  $D$  nach der Scherrer-Methode und über den Anstieg der Anteil an Mikroverzerrungen  $\varepsilon$  ermittelt werden. Diese Analyse ist mathematisch wesentlich einfacher zu handhaben als die Warren-Averbach-Methode. Hierbei erfolgt eine Fourier-Transformation des Diffraktogramms. Über die dabei erhaltenen Fourier-Koeffizienten lassen

sich ebenso Kristallitgröße und Anteil an Mikroverzerrungen berechnen. Über die Zerlegung Gleichung 5

$$A(L, Q_p) = A_D(L) \cdot A_S(L, Q_p) \quad \text{Gleichung 5}$$

wird die ebenso von Williamson und Hall verwendete Grundlage der  $\theta$ -Abhängigkeit bzw. Unabhängigkeit von Verzerrungs- und Kristallitgrößenbeitrag zur Verbreiterung deutlich. Der Koeffizient der Kristallitgröße mit dem Index  $D$  zeigt sich lediglich abhängig von  $L$ , einer Koordinate des Realraumes, wohingegen der Koeffizient der Verzerrungen mit dem Index  $s$  zusätzlich eine Abhängigkeit von  $Q_p$  aufweist. Dieser Parameter  $Q_p$  ist mit dem Parameter  $Q$  gleichzusetzen und enthält den Diffraktionswinkel  $\theta$  als laufende Variable. Über weitere Umformungen kann eine Geradengleichung erhalten werden. In der Gleichung 6

$$\ln A(L, Q_p) = \ln A_D(L) - 2\pi L^2 \langle \epsilon_s^2(L) \rangle Q_p^2 \quad \text{Gleichung 6}$$

wird so der Koeffizient der Kristallitgröße aus dem Achsenabschnitt und der Anteil der Verzerrungen aus dem Anstieg der Geraden erhalten. Der Vorteil der Warren-Averbach-Analyse liegt darin, dass die Möglichkeit zur Ermittlung einer Kristallitgrößenverteilung besteht, was mit Hilfe der Williamson-Hall-Methode nicht möglich ist.

Zur Auswertung der in dieser Arbeit gemessenen Diffraktogramme kommt die Software `DiffraCplus` TOPAS der Firma Bruker zum Einsatz<sup>[74]</sup>. Zur Anpassung des Profils des gemessenen Diffraktogramms nutzt dieses Programm die Doppel-Voigt-Methode<sup>[83]</sup>. Meist bestehen die Peaks im gemessenen Diffraktogramm aus einem Lorentz- sowie Gaußanteil, sodass eine Beschreibung mittels Voigtfunktionen (Faltung aus Lorentz- und Gaußfunktion) oder Pseudo-Voigt-Funktion (Linearkombination aus Lorentz- und Gaußfunktion, die eine Faltung annähert) die Form des Reflexes modelliert werden kann und so ihre mathematischen Charakteristika erfasst werden. Mit den so gewonnen Informationen werden die weiteren Berechnungen durchgeführt. Über eine volumengewichtete Berechnung unter Verwendung der integralen Breite wird die Kristallitgröße bestimmt. Mit der Verwendung der integralen Breite zur Berechnung der Kristallitgröße wird meist ein geringerer Fehler beobachtet, als bei Verwendung der Halbwertsbreite und die Abhängigkeit von der die Kristallitform beschreibenden Scherrer-Konstante besteht nicht. Unter der Annahme einer isotropen Verteilung können auch die Mikroverzerrungen  $\epsilon_s$  als ein quadratischer Mittelwert aus den Anpassungen an die Reflexe seitens des Programms unter jeweiliger Verwendung von Gleichung 7

$$\beta = 4\epsilon_s \cdot \tan \theta \quad \text{Gleichung 7}$$

erhalten werden, wobei  $\beta$  bei der Berechnung der Mikroverzerrungen der Halbwertsbreite des eines Reflexes entspricht. Demzufolge wird hierbei ähnlich wie bei der Williamson-Hall-Methode vorgegangen, aber im Gegensatz dazu, wie in der Warren-Averbach-Analyse eine flächengewichtete Berechnung durchgeführt. An dieser Stelle wird die Halbwertsbreite statt der integralen Breite (volumengewichtete Berechnung) verwendet, da sonst lediglich ein Maximalwert der Mikroverzerrungen bestimmt würde, der weniger Rückschlüsse zulässt. Der Ausgangspunkt für die Berechnung der Kristallitgröße sowie der Mikroverzerrungen ist die Festlegung der Raumgruppe der Verbindung. Dieses Vorgehen wird als Pawley-Methode bezeichnet. Mit diesen Basisdaten erfolgt die Anpassung des Profils, gefolgt von den Berechnungen. Das bildliche Ergebnis einer solchen Anpassung ist in Abb. 6 für eine  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Probe ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  MO) als Beispiel gezeigt.

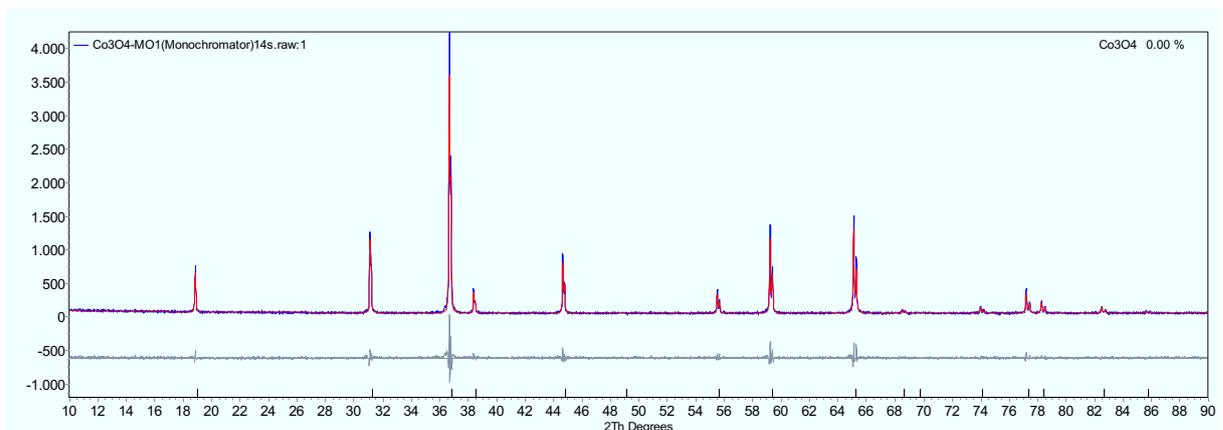


Abb. 6: Ergebnis der Anpassung eines Diffraktogramms unter Anwendung der Pawley-Methode auf Basis der ermittelten Raumgruppe.

Zur Bewertung der Berechnung der Kristallitgröße ist zu bemerken, dass diese nicht identisch mit der Partikelgröße ist und somit nicht zwangsweise vergleichbare Werte erhalten werden. In Abb. 7 wird dieser Sachverhalt verdeutlicht.

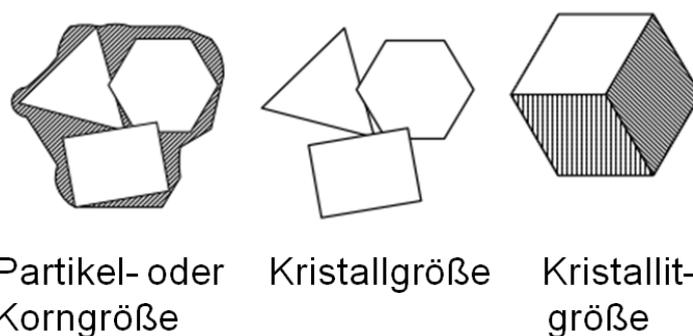


Abb. 7: Schematische Darstellung der Begrifflichkeiten<sup>[74]</sup>

Mit Hilfe der PXRD wird stets die Kristallitgröße (rechte Darstellung) bestimmt. Dabei können mehrere Kristallite einen Kristall aufbauen. Die Beschreibung dieser Kristalle erfolgt durch die Kristallgröße. Durch z.B. Sinterprozesse können Partikel entstehen, die aus einem Verbund mehrerer Kristalle bestehen, die beispielsweise über eine amorphe Phase miteinander verbunden sind. Bestimmt man die Größe dieser Konglomerate, z.B. mit Hilfe der BET-Methode, Laserstreuung, TEM oder ähnlicher Techniken, wird die Partikel- oder auch Korngröße erhalten.

### **2.5. Materie im Mikrowellenfeld**

Der Energieeintrag über Mikrowellenstrahlung anstelle von konventioneller Erwärmung durch Konvektion erlaubt wesentlich höhere Aufheizraten und somit ein schnelleres Erreichen der Zieltemperatur für Reaktionen und Prozesse. Damit kann, in mitunter erheblichem Maße, Zeit gespart werden. Aber auch bei Abschalten der Energiequelle kann das System schneller abkühlen, sodass in Notsituation die Gefahr eines „thermal runaways“ des Reaktors vermindert werden kann. Ob die Reaktionen selbst mit Mikrowellenstrahlung beschleunigt werden können, wird in der Literatur nach wie vor zum Teil kontrovers diskutiert. Am wahrscheinlichsten ist aber das Vorliegen (lokal) höherer Temperaturen, als diese konventionell erreicht werden<sup>[84]</sup>. Für den Fall der Gasphasenkatalyse mit geträgerten Systemen existieren hierfür drei Möglichkeiten. Entweder die Katalysator- und/oder Trägertemperatur unterscheiden sich von der Temperatur der umgebenden Gasphase oder die Temperatur des Katalysators ist höher als die des Trägers. Hierbei handelt es sich um mikroskopische messtechnisch nicht erfassbare „hot spots“. Weiterhin ist die Bildung von messbaren mesoskopischen „hot spots“ in Betracht zu ziehen, die lokal im Katalysatorbett höhere Temperaturen erzeugen können und somit zu höheren Umsätzen und zu einer vermeintlich durch Mikrowellen beschleunigten Reaktion führen. Daher sind verlässliche Temperaturmessungen und umfassende Untersuchungen zur Charakteristik der Materialien in Wechselwirkung mit dem Mikrowellenfeld unerlässlich.

Ganz allgemein betrachtet beruht die Wechselwirkung von gasförmiger oder flüssiger Materie mit Mikrowellenstrahlung auf verschiedenen Prinzipien. Dazu gehören die Anregung der Rotation von permanenten Dipolen oder Translationsvorgänge. In Gasen oder in Lösung werden die Dipole zu Rotationen angeregt und über den Reibungsverlust in Folge der Ausrichtung im Wechselfeld wird das Medium erwärmt. In Feststoffen, die hier im Fokus stehen sollen, sind zum Teil andere Mechanismen für die Erwärmung zuständig<sup>[85]</sup>. In der

älteren Literatur finden sich Arbeiten, die standardmäßig zwischen dielektrischen und magnetischen Eigenschaften unterscheiden, die die Wechselwirkung der Materie mit elektromagnetischer Strahlung beeinflussen, wenngleich die Ermittlung beider Komponenten unter dem Begriff „dielektrischer Spektroskopie“ zusammengefasst wird<sup>[86;87]</sup>. Die magnetischen Eigenschaften werden hier speziell in der Form diskutiert, inwieweit magnetische Domänen (Blochwände) oder Spins ferromagnetischer Halbleiter mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirken. Die Blochwandverschiebung als Reaktion auf ein alternierendes magnetisches Feld ist in Abb. 8 gezeigt.

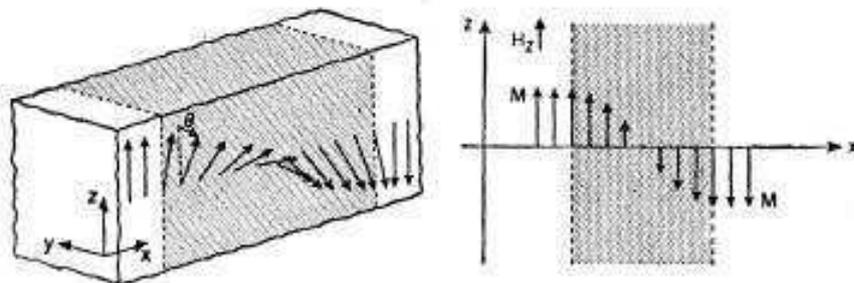


Abb. 8: Struktur einer 180° Blochwand<sup>[86]</sup>.

Ebenso können sich Spins in Form wellenförmiger Muster ausrichten. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 9 dargestellt.

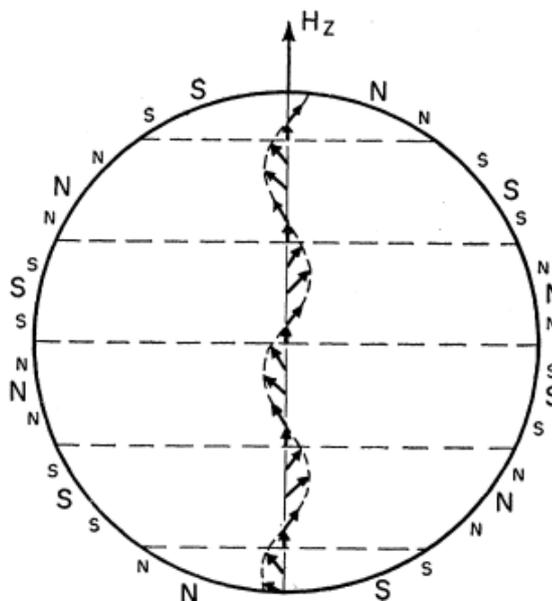


Abb. 9: Dynamische Polverteilung verursacht durch eine Spinwelle<sup>[86]</sup>.

In dieser Untersuchung wird für Nickel-Zink-Ferrit bei Raumtemperatur eine Resonanz als Ursache für magnetische Dispersion im Bereich von  $10^9 - 10^{10}$  Hz gefunden. Demzufolge sind diese Phänomene auch für Untersuchungen im Mikrowellenfeld relevant.

In der neueren Literatur werden neben den etablierten Einflussfaktoren der elektrischen Feldkomponente nun vereinzelt auch wieder magnetische Effekte diskutiert<sup>[85;88-94]</sup>. Es können zunächst drei große Gruppen von Feststoffen unterschieden werden. Die Unterteilung ist in Tab. 3 veranschaulicht.

Tab. 3: Unterteilung von Feststoffen nach ihren Eigenschaften und der resultierenden Wechselwirkung mit Mikrowellenstrahlung (erstellt nach<sup>[85]</sup>).

	<b>Eigen- schaft</b>	<b>Verlustmecha- nismus</b>	<b>Eindring- -tiefe</b>	<b>Erwär- mung</b>	<b>Molekulare Ursache</b>	<b>Para- meter</b>
„dichter“ Leiter	massive Metalle	- (Reflexion)	keine	Oberfläche	-	-
elektrische Effekte	Isolator	dielektrischer Verlust	endlich	ja	Ladungen	Permit- tivität $\epsilon$
	Leiter	Leitungsverlust				
magne- tische Effekte	Leiter	Wirbelstrom	endlich	ja	Spins	Permea- bilität $\mu$
	magne- tische Stoffe	Hysterese				
		Blochwandreso- -nanz				
		Elektronenspin- resoanz				
durchläs- sig	Transpa- renz	- (Transmission)	unendlich	keine	-	-

Es existieren transparente Stoffe, in die die Mikrowellenstrahlung unendlich tief eindringen kann und welche sich somit nicht durch diese erwärmen lassen. Die zweite Gruppe umfasst leitende Stoffe, die für Mikrowellenstrahlung undurchlässig sind. Hier erfolgt im besten Fall lediglich eine Erwärmung der Oberfläche, jedoch wird die Mikrowellenstrahlung meist komplett reflektiert. Die dritte Gruppe enthält Stoffe, in denen die Mikrowellenstrahlung eine endliche Eindringtiefe aufweist und somit eine stetige Abnahme der Amplitude zu verzeichnen ist. Dieser Verlust an Intensität der applizierten Strahlung führt zur Erwärmung des Feststoffes. Die dominant verantwortlichen Mechanismen zur Erwärmung des Stoffes richten sich wiederum nach den vorliegenden Materialeigenschaften. Für nichtmagnetische Materialien sind vor allem dielektrische Verluste und Leitungsverluste entscheidend, wobei

der dielektrische Verlust für verlustbehaftete elektrische Isolatoren bzw. der Leitungsverlust für z.B. metallische leitfähige Stoffe die überragende Rolle spielt. Für magnetische Materialien treten zusätzliche Verlustmechanismen auf. Bei diesen handelt es sich z.B. um Hystereseeffekte, Blochwandresonanz oder Elektronenspinresonanz.

Auch bei den bestimmenden Parametern für das Einkoppelverhalten kann nach der elektrischen und magnetischen Feldkomponente unterschieden werden<sup>[85]</sup>. Für die Absorption eines Materials im elektrischen Wechselfeld sind besonders bei Vorliegen eines verlustbehafteten elektrischen Isolators die Parameter  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  entscheidend. Sie formen im Zusammenspiel nach Gleichung 8

$$\varepsilon = \varepsilon_0(\varepsilon' - i\varepsilon'') \quad \text{Gleichung 8}$$

die komplexe Permittivität des Materials. Dabei ist der Realteil  $\varepsilon'$  die relative dielektrische Konstante und der Imaginärteil  $\varepsilon''$  der relative dielektrische Verlustfaktor. Bei Eindringen des elektrischen Feldes wird ein internes Feld im Material erzeugt, das Bewegungen von freien oder gebundenen Ladungen induziert. Diese Ladungen können Elektronen oder Ionen, aber auch Ladungspaare sein. Die Ladungspaare als Dipole erfahren eine Kraft, die sie zur Ausrichtung gegenüber dem Feld treibt. Ebenso verhalten sich isolierte Defekte bzw. Defektpaare. Trägheit und Reibung im Gitter sowie die Elastizität des Gitters wirken der Ausrichtung entgegen und verursachen somit eine Dämpfung der Anregungswelle, die in Form von Wärme im Material verbleibt. Die Kombination dieser eben erwähnten Effekte äußert sich in Summe im Parameter  $\varepsilon''$ . Aus den Komponenten der komplexen Permittivität  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  lässt sich der Verlusttangens nach Gleichung 9

$$\tan \delta(\varepsilon) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Gleichung 9}$$

definieren, der in der Literatur für einige wenige Anwendungen von Mikrowellenstrahlung als Heizquelle angegeben ist<sup>[84]</sup>. Über den dielektrischen Verlusttangens lässt sich eine Aussage in Bezug auf Mikrowellenstrahlung als Erwärmungsquelle für das jeweilige Material treffen<sup>[95]</sup>. Die eingetragene Leistung lässt sich näherungsweise nach Gleichung 10

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta |E|^2 \quad \text{Gleichung 10}$$

ermitteln, wobei  $|E|$  der Betrag des internen elektrischen Feldes ist. Die eingetragene Leistung ist somit frequenzabhängig und wird maßgeblich auch durch  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  bestimmt.

In ähnlicher Weise können Betrachtungen zur magnetischen Komponente der Mikrowellenstrahlung angestellt werden. Der relevante Parameter ist hier die Permeabilität  $\mu$  des Materials. In Analogie zur Permittivität lässt sich ebenfalls ein Verlusttangens nach Gleichung 11

$$\tan \delta(\mu) = \frac{\mu''}{\mu'} \quad \text{Gleichung 11}$$

definieren. Gleiches gilt für die eingetragene Leistung in Gleichung 12.

$$P = 2\pi f \mu_0 \mu' \tan \delta |H|^2 \quad \text{Gleichung 12}$$

Der Verlusttangens  $\tan \delta$  kann weiterhin nach Gleichung 13

$$\tan \delta(\mu) = \tan \delta_h + \tan \delta_e + \tan \delta_r \quad \text{Gleichung 13}$$

in verschiedene Beiträge zerlegt werden. Dabei bedeutet  $h$  den Hystereseverlust,  $e$  den Wirbelstromverlust (eddy current) und  $r$  einen Restbeitrag wie z.B. Resonanzverluste, deren Bedeutung bei steigender Frequenz zunimmt. Die Hystereseverluste treten beim Durchlaufen einer B-H-Hystereseschleife in Folge von Ummagnetisierung auf und tragen so zur Erwärmung bei. Der dabei stattfindende Verlust lässt sich in integraler Weise über Gleichung 14

$$W_h = \oint B dH \quad \text{Gleichung 14}$$

beschreiben. Beeinflusst wird dieser Teil des Verlusts vor allem durch Porosität, Korngröße und auch enthaltene Verunreinigungen. Für den Betrag des Wirbelstromverlustes sind maßgeblich die Leitfähigkeitseigenschaften des Materials verantwortlich. Als Beispiel wird Magnetit angegeben, bei dem durch einen Wechsel der Oxidationsstufen zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Elektronen „springen“ können und somit eine Leitfähigkeit erzeugen. Ähnliche Phänomene scheinen für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ebenfalls durch einen Wechsel von zwei- und dreiwertigem Cobalt möglich. Ebenfalls in Analogie zur elektrischen Feldkomponente lässt sich im magnetischen Bereich im Zusammenhang mit den Wirbelstromverlusten eine Eindringtiefe definieren. Sie verhält sich wie die bekannte Eindringtiefe im elektrischen Feld. Nimmt sie Werte an, die groß im Vergleich zum Probendurchmesser sind oder läuft gar gegen unendlich, ist der Beitrag von Wirbelstromverlusten vernachlässigbar. Große Beiträge des Wirbelstromverlustes sind eher für hohe Leitfähigkeiten zu erwarten. Im Bereich der Resonanzverluste treten vordergründig die Blochwandresonanz sowie die Elektronenspinresonanz auf. Die Blochwandresonanz tritt bei niedrigeren Frequenzen auf als

die Elektronenspinresonanz. Durch Drehen und Verschieben der Blochwände erfolgt eine Ummagnetisierung des Materials unter Aufwendung von Arbeit, wobei schon kleine Lageänderungen einer Wand oder eines Bezirkes im Wechselfeld rücktreibende Kräfte und somit einen Verlust verursachen. Der Effekt schwächt sich mit abnehmender Korngröße ab und verschwindet ganz für den Fall eines Vorliegens als Eindomänenkristallite. Die Elektronenspinresonanz vermag über Relaxationsmechanismen wie die Spin-Gitter-Relaxation Wärme in das Material einzubringen.

Diese erste Übersicht zeigt bereits, dass für zahlreiche Materialien auch die Betrachtung der magnetischen Komponente zur Charakterisierung des Einkoppelverhaltens im Mikrowellenfeld sinnvoll ist. Dramatisch äußert sich dieser Effekt in einer Untersuchung, bei der das Erwärmungsverhalten verschiedener Materialien im separierten elektrischen bzw. magnetischen Feld untersucht wurde<sup>[89]</sup>. Auffällig ist, dass der Spinell  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sich sowohl im magnetischen als im elektrischen Feld aufheizen lässt (Abb. 10) und somit offensichtlich beide Komponenten maßgeblich zur Erwärmung im Mikrowellenfeld beitragen.

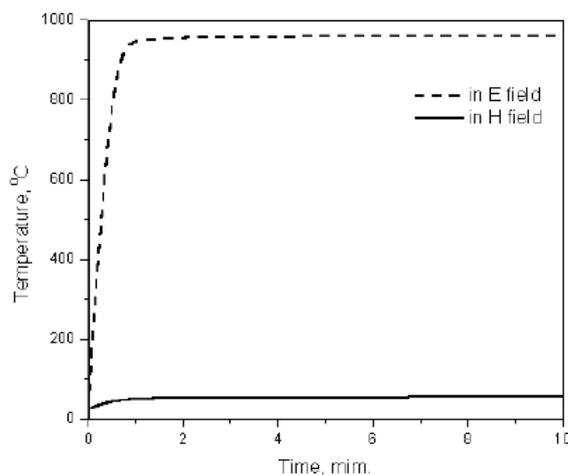


Fig. 11 Comparison of the heating rate of Zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) powder-compact sample in microwave H and E fields

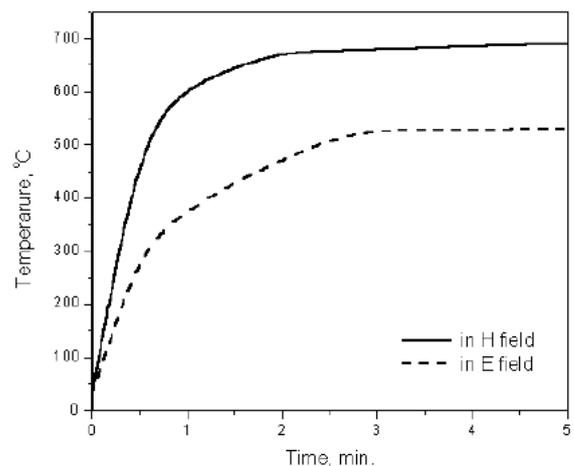


Fig. 15 The heating rate of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powder-compact sample in microwave H and E fields

Abb. 10: Aufheizverhalten im separierten elektrischen bzw. magnetischen Feld für  $\text{ZnO}$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>[89]</sup>

Dabei wird im elektrischen Feld eine Temperatur von ca. 500 °C erreicht, im magnetischen Feld findet sogar ein Aufheizen bis nahe 700 °C statt. Bezüglich der magnetischen Komponente der Mikrowellenstrahlung und deren Auswirkung auf magnetische Materialien existiert eine theoretische Arbeit, in der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{TiO}_2$  in Hinblick auf eine selektive Erwärmung durch die magnetische Feldkomponente von Mikrowellen betrachtet werden<sup>[88]</sup>. Es wird ein Beispiel angeführt, in dem ein Hämatit-Magnetit-Pulvergemisch mit Partikeln im  $\mu\text{m}$ -Bereich mittels der magnetischen Komponente eines Mikrowellenfeldes gesintert werden

soll. Dabei lässt sich der Spinell  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf Grund seiner elektromagnetischen Eigenschaften effizient im Mikrowellenfeld erhitzen. Hämatit hingegen lässt sich auf Grund seiner schwachen spontanen Magnetisierung schlechter erwärmen. Dies wird auf nichtresonante (nicht bei spezifischer Frequenz beobachtete) Prozesse zurückgeführt, die mit oder ohne zusätzlichem statischen Feld für jede Amplitude eines magnetischen Wechselfeldes bei festen Mikrowellenfrequenzen auftreten. Ferromagnetische Resonanz wird hierbei auf Grund der Notwendigkeit eines statischen magnetischen Feldes und des Auftretens meist unterhalb der Raumtemperatur außen vor gelassen. Für die Sinterprozesse werden nichtresonante Antworten der Elektronenspins in nicht vollbesetzten 3d-Orbitalen verantwortlich gemacht. Die These wird durch den Befund gestützt, dass sich perfekt stöchiometrisches  $\text{TiO}_2$  nicht aufheizen lässt, wohingegen bei Anwesenheit von Sauerstoffdefekten, verbunden mit der Anwesenheit von  $\text{Ti}^{3+}$ , Titandioxid erwärmt werden kann. Demnach führt eine Störung der vorhandenen Spins als Antwort auf ein alternierendes magnetisches Feld durch Austauschwechselwirkung zu einer starken Veränderung der inneren Energie ( $\Delta U$ ) des Systems. Die Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Heizrate wird bei diesen theoretischen Betrachtungen auf Basis des Imaginärteils der magnetischen Suszeptibilität erhalten. Die Übertragung von  $\Delta U$  des magnetischen Systems an die Gitteratome wird als irreversibler Dissipationsprozess beschrieben, der beispielsweise über Spin-Gitter-Wechselwirkungen erfolgen kann. Die aus dem Imaginärteil der magnetischen Suszeptibilität berechneten Heizraten zeigen für Magnetit ein Maximum bei 800 K und der Imaginärteil der magnetischen Suszeptibilität selbst zeigt wiederum eine Abhängigkeit von der Relaxationszeit des magnetischen Systems. Sinkt die Relaxationszeit mit steigender Temperatur, resultiert dies in steigenden Heizraten mit der Temperatur. Hämatit verfügt über eine nur schwache spontane Magnetsierung und reagiert auf ein alternierendes magnetisches Feld mit einer schwächeren Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  und somit niedrigeren Heizraten.

Als Hauptmechanismen der Wechselwirkung zwischen Materie und Mikrowellenstrahlung gelten somit, wie bereits dargelegt, elektrische Verluste, Wirbelstromverluste, Hysterese und Resonanz (Blochwand, Elektronenspin)<sup>[90]</sup>. Dabei besitzen die jeweiligen Mechanismen auch unterschiedliche Einflussfaktoren wie Proben typ, Mikrostruktur, Frequenz, Temperatur, Dichte und Korngröße<sup>[50]</sup>. In einer Arbeit, die sich mit den dielektrischen Eigenschaften des Spinells  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  im Bereich von 1 kHz bis 1 MHz befasst<sup>[96]</sup> wird zwar auf die magnetischen Eigenschaften dieses Spinells hingewiesen, betrachtet werden sie aber nicht. Die bereits erwähnten Einflussfaktoren werden zusätzlich durch weitere ergänzt. Es treten die

Fehlerhaftigkeit der Ausprägung des Gitters (Defekte), mikrostrukturelle Einflüsse (auch Porosität), chemische Zusammensetzung und hier im speziellen der Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$  hinzu. Der jeweilige Beitrag der Einflüsse hängt wiederum von der Probenzusammensetzung und deren thermischer Vorgeschichte ab.

Dass beide Teile des elektromagnetischen Feldes einen Effekt haben können, zeigt ein Artikel von Roy *et al.* sehr deutlich. Auf Grund ihrer Erkenntnisse ist die magnetische Komponente eine ebenso wichtige oder sogar wichtigere Komponente der Energieverlustmechanismen im Mikrowellenfeld. Diese Argumentation stützt sich auf Untersuchungen im separierten E- bzw. H-Feld einer  $\text{TE}_{103}$  „single mode cavity“ bei 2,45 GHz<sup>[91]</sup>. Dabei zeigen sich deutlich unterschiedliche Effekte beim Aufheizen von Spinellen wie z.B.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  und auch anderer Oxide. Im magnetischen Feld findet ein Dekristallisierungsprozess statt, der auf mikroskopischer Ebene zu glasähnlichen Eigenschaften führt. Dies äußert sich sowohl in den Diffraktogrammen (Abb. 11) als auch in SEM-Aufnahmen (Abb. 12).

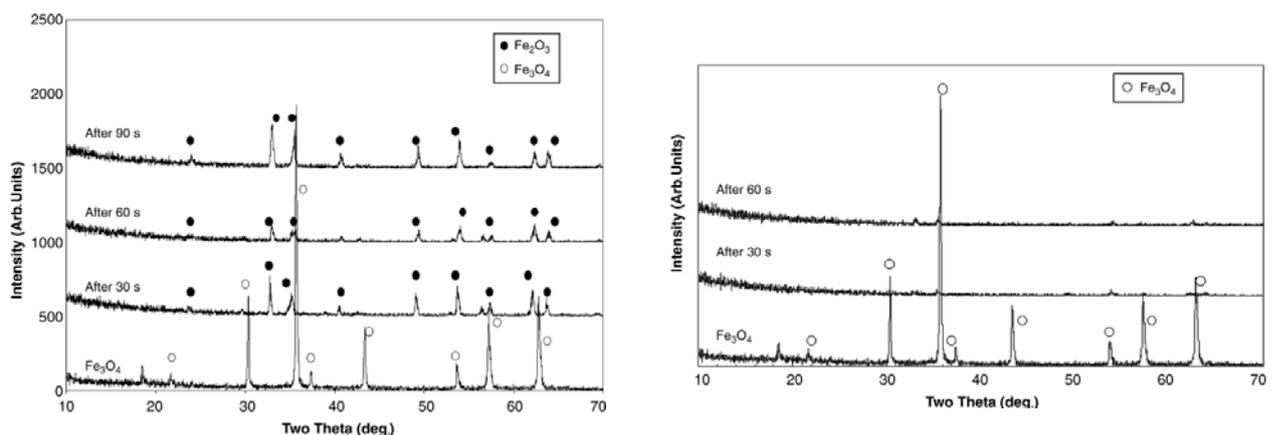


Abb. 11: Pulverdiffraktogramme von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (links Aufheizen im elektrischen Feld, rechts Aufheizen im magnetischen Feld)<sup>[91]</sup>.

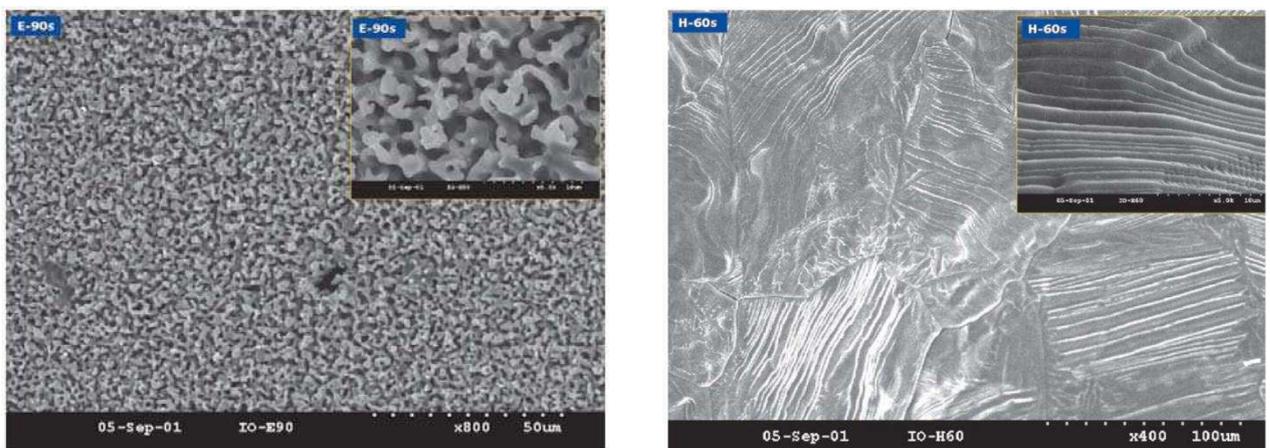


Abb. 12: SEM-Aufnahmen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nach Aufheizen im elektrischen Feld (links) oder magnetischen Feld (rechts)<sup>[91]</sup>.

Im Falle des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  z.B. erfolgt im elektrischen Feld eine Oxidation zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (zunächst zu Maghemit schon oberhalb  $80\text{ }^\circ\text{C}$  und über  $300\text{ }^\circ\text{C}$  Umwandlung zu Hämatit)<sup>[56;97]</sup>, wie dies unter den Bedingungen (erreichte Temperatur über  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  bei max.  $900\text{ W}$ ) zu erwarten ist. Im magnetischen Feld ist die erreichte Temperatur mit etwas über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  geringer, aber das Ergebnis völlig verschieden von den Beobachtungen im elektrischen Feld. Obwohl makroskopisch kein Schmelzvorgang zu beobachten ist (Schmelzpunkt  $1538\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[97]</sup>, bilden sich glasartige Strukturen, die sich im Diffraktogramm als röntgenamorphes Material zeigen und auch auf den SEM-Aufnahmen deutlich zu erkennen sind. Dabei sind die ferromagnetischen Eigenschaften des Materials von entscheidender Bedeutung. Weiterhin belegen diese Ergebnisse, dass der Beitrag der magnetischen Komponente der Mikrowellenstrahlung nicht vernachlässigt werden kann. In weiteren Untersuchungen<sup>[92]</sup> zu dieser Problematik konnte für nickelsubstituierte Zinkferrite der Zusammenhang zwischen dem Aufheizverhalten im magnetischen Feld und den bestimmenden Parametern  $\mu'$  und  $\tan \delta(\mu)$  (Zusammenspiel mit  $\mu'$ ) gezeigt werden. Als Messmethode wurde dabei ein schwaches Messsignal bei  $3,4\text{ GHz}$ , gefolgt von einem starken Prozesssignal bei  $2,45\text{ GHz}$ , eingestrahlt und die erhaltene Antwort ausgewertet. Eine Betrachtung von magnetischen und dielektrischen Einflüssen aus Sicht katalytischer Prozesse wird mit der Untersuchung von  $\text{ZnO}$  und  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysatoren unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen unternommen<sup>[93]</sup>. Dabei werden Versuche unter Einstrahlung von vorwiegend der magnetischen Feldkomponente sowie unter Einfluss beider Feldkomponenten ausgeführt. Die Autoren stellen heraus, dass bisher keine Untersuchung existiert, die Reaktionen in Bezug auf die magnetische oder dielektrische Feldkomponente getrennt diskutiert. Für den magnetischen Teil werden Hystereseverluste als Erwärmungsmechanismus vorgeschlagen. Zur Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren werden allerdings lediglich die dielektrischen Eigenschaften bestimmt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede im Abbau von *p*-Chlorphenol in Abhängigkeit der Bedingungen. Für  $\text{ZnO}$  wird unter Anwendung von E- und H-Feld ein schnellerer, bei vorwiegendem H-Feld der schnellste Abbau im Vergleich zum konventionellen Heizen beobachtet. Für  $\text{TiO}_2$  zeigt sich bei Bestrahlung im E- und H-Feld keine Verbesserung gegenüber dem konventionellen Heizen, bei Anwendung des H-Feldes aber eine Verschlechterung der Abbaugeschwindigkeit. Fehlend ist aber ein Vergleich der Temperaturverläufe beider Katalysatoren unter den jeweiligen Bedingungen von E- und H-Feld, H-Feld und konventionell über die Heizdauer. Erst mit diesem Vergleich könnte die Aussage einer Beeinflussung der Reaktion durch die Heizmethode bzw. der Feldkomponenten

schlüssig diskutiert werden. Die Arbeit von Petrov und Gagulin befasst sich mit mikrowellenabsorbierenden Materialien<sup>[94]</sup>. Dabei wird die Effizienz „magnetodielektrischer Absorber“, wie z.B. Ferrit-Spinellen, mit ihren dielektrischen und magnetischen Eigenschaften begründet. Es wird hohe Absorption beobachtet, wenn die Realteile von Permittivität ( $\epsilon'$ ) und Permeabilität ( $\mu'$ ) verschieden von eins und die Imaginärteile  $\epsilon''$  und  $\mu''$  verschieden von null sind. Für eine effektive Umwandlung der absorbierten Mikrowellenstrahlung in Wärme sollten dabei idealerweise die Realteile klein und die Imaginärteile groß sein. Als beste Mikrowellenabsorber werden dabei die Magnetodielektrika herausgestellt. Die auf der magnetischen Seite für die Absorption verantwortliche Komponente ist  $\mu''$ . Mit Hilfe der Betrachtung eines Nickel-Zink-Kupfer-Ferrits wird der frequenzabhängige Verlauf von  $\mu'$  und  $\mu''$  beschrieben. Es wird die Schwierigkeit der Verwendung von magnetischen Materialien zur Abschirmung erwähnt. Auf Grund magnetischer Dispersion sinkt  $\mu'$  von einigen 100 bis 1000 im niederfrequenten Bereich bis auf unter eins im cm-Wellenbereich. Der magnetische Verlust  $\mu''$  hingegen behält annehmbar hohe Werte bis zu einer Frequenz bis 10 GHz. Was hier allerdings für die Anwendung zur Abschirmung als nachteilig beschrieben wird, würde einer Umwandlung von Mikrowellenstrahlung in Wärme förderlich sein. Mit dem Verweis auf das US-Patent 4003840 von 1977<sup>[98]</sup>, in dem Spinelle der Gestalt  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg$  und weitere) untersucht wurden, wird auf eine Partikelgrößenabhängigkeit der Mikrowellenabsorption hingewiesen. Im Bereich von 0,5 bis 1,5 GHz sind 1,65 – 0,7 mm Partikelgröße vorteilhaft und im Bereich von 2,5 bis 12 GHz werden Partikelgrößen unterhalb 0,1 mm bevorzugt.

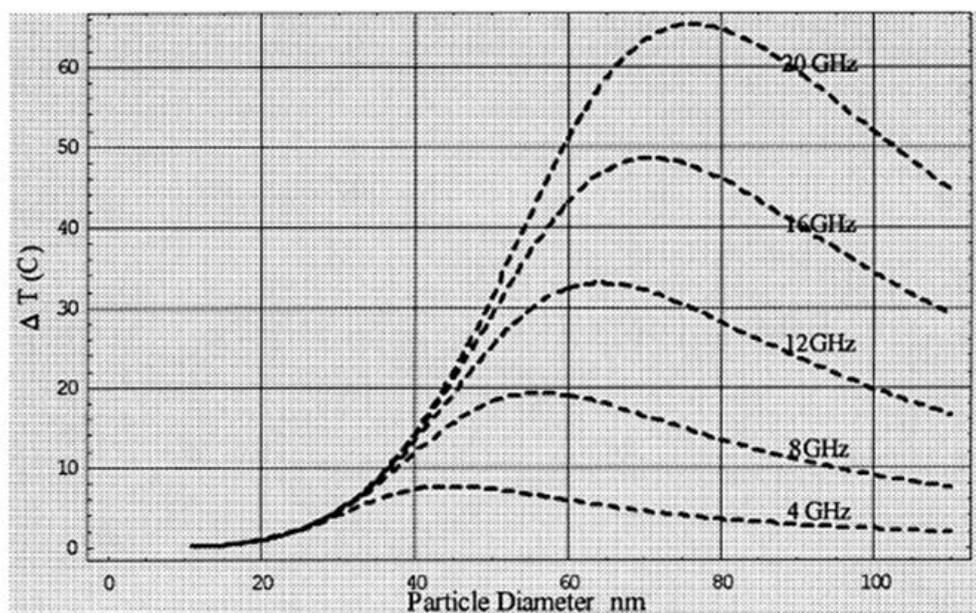


Abb. 13: Effekt der Partikelgröße und Mikrowellenfrequenz auf die Temperaturerhöhung<sup>[50]</sup>.

Thomas zeigte ebenfalls in seiner Arbeit zu getragenen Metallkatalysatoren, dass die Partikelgröße einen signifikanten und mitunter auch frequenzabhängigen Einfluss auf das Aufheizverhalten und somit die Ausführung selektiven Heizens hatte<sup>[50]</sup>. Dabei wurde ausgeführt, dass für Partikel mit 10 nm Größe die Frequenzabhängigkeit vernachlässigbar klein, für Partikel mit 50 nm allerdings signifikant ist. Daraus resultierte für jede eingestrahlte Frequenz eine ideale Partikelgröße für optimale Wärmeerzeugung (Abb. 13). Untersuchungen zur Partikelgrößenabhängigkeit der dielektrischen Konstante an  $\text{PbTiO}_3$  im Bereich von 20 – 200 nm zeigen einen klaren Verlauf mit ähnlichen Erkenntnissen<sup>[99]</sup>. Die dielektrische Konstante bei Raumtemperatur durchläuft bei etwa 40 nm Partikelgröße ein Maximum und fällt zu kleineren Partikelgrößen drastisch ab. Untersuchungen an Kupferpulver zum Aufheizverhalten in H-Feld der Mikrowellenstrahlung bei 2,45 GHz zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit der Heizraten von der Partikelgröße<sup>[100]</sup>. Dabei werden maximale Heizraten bei einem Partikeldurchmesser von 7 - 8  $\mu\text{m}$  ermittelt. Die zu Grunde liegende Behandlung der einzelnen Partikel als isolierte Absorber bedingt ebenso eine Abhängigkeit der Heizrate von der Partikelzahl pro bestrahltem Volumen und somit der Dichte der Probe.

Weiterhin wird die Eignung von Ferroelektrika und Seignettmagneten besprochen. Ferroelektrika besitzen hohe Werte für  $\epsilon''$ , die in der Mikrowellenregion Maximalwerte durchlaufen, die über  $\epsilon'' = 100$  liegen können. Für die Eigenschaft des Ferroelektrikums (Abb. 14) ist das Vorhandensein einer polaren Achse im Kristall nötig, da im elektrischen Wechselfeld eben diese spontanen Polarisierungen ausgerichtet werden können.

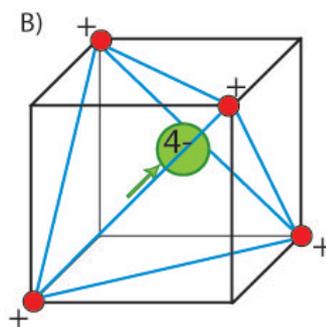


Abb. 14: Anordnung der Ladungen mit resultierender Polarisierung in einem Ferroelektrikum<sup>[101]</sup>.

Seignettmagneten stellen eine Gruppe von Materialien dar, in denen ferro-, antiferro- oder ferrielektrische Eigenschaften mit ihren magnetischen Analoga kombiniert werden können. Als Beispiel eines Seignettmagneten als Mikrowellenabsorber bei Raumtemperatur wird das ferroelektrisch-ferrimagnetische  $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$  genannt. Weitere Beispiele für

Seignettmagneten finden sich unter den Perowskiten, so z.B.  $\text{BiMnO}_3$  und  $\text{BiCrO}_3$ . Eine Untersuchung zu elektromagnetischen Eigenschaften im Mikrowellenbereich sowie Absorptionsverhalten von Mikrowellen in porösen Eisenpulvern wird in einer Arbeit von Tang *et al.* unternommen<sup>[102]</sup>. Die Porosität der Pulver wurde über eine Aktivkohle-assistierte Synthesemethode realisiert. Durch diese Synthesemethode werden im Pulver Mesoporen (BET 20 - 70 nm) erhalten. Die magnetische Resonanz von Blochwänden findet normalerweise im Bereich  $< 2$  GHz statt, wird aber bei diesen porösen Eisenpulvern bei Frequenzen um 4 GHz gefunden. Der magnetische Teil des Verlustes wird mit einer zeitlichen Verschiebung des Magnetisierungsvektors zum oszillierenden magnetischen Feldvektor erklärt. Daher sollen die Rotation der Magnetisierung sowie Blochwandverschiebungen einen Beitrag zu  $\mu''$  leisten. Da sich die Permeabilität stärker mit der Frequenz ändert als die Permittivität, ist die Frequenzabhängigkeit des Absorptionsverhaltens in diesem Falle eher magnetischer Natur. Wie bereits erwähnt, wird bei etwa 4 GHz starke magnetische Resonanz beobachtet, deren Ausläufer bis 2 GHz reichen. Die Impedanz  $Z$  der Materialien, also ebenso der elektromagnetische Verlust, zeigt sich somit Abhängig von 6 Variablen (Gleichung 15).

$$Z = Z_0 \left( \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \right) \tanh \left[ j \left( \frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad \text{Gleichung 15}$$

Dabei handelt es sich um Real- sowie Imaginärteil der Permittivität ( $\epsilon'$  und  $\epsilon''$ ) und der Permeabilität ( $\mu'$  und  $\mu''$ ) und der Frequenz  $f$  sowie der Schichtdicke  $d$  des Absorbers.

Es zeigt sich in zahlreichen Beispielen, dass das Einkoppelverhalten von Materie im Mikrowellenfeld nicht allein von den dielektrischen Eigenschaften abhängt. Verfügt die dem Feld ausgesetzte Materie über magnetische Eigenschaften, so tragen auch diese, je nach betrachtetem Aspekt oder auch Frequenzregion maßgeblich oder teilweise, zum Einkoppelverhalten bei und können nicht vernachlässigt werden. Aus diesem Grund ist die Untersuchung der magnetischen Seite des Einkoppelverhaltens von Materialien, sowie deren für katalytische Anwendungen im Mikrowellenfeld relevante Temperaturabhängigkeit, von besonderem Interesse.

Defekte in einem Kristallverbund können, wie in Abschnitt 2.2. vorgestellt, als Ladungspaar relativ zur idealen Kristallstruktur aufgefasst werden. Daher sollten Defekte, wie bereits in diesem Abschnitt mehrfach angedeutet, in dieser Form einen Einfluss auf das Einkoppelverhalten von Materialien im Mikrowellenfeld haben. Dies wurde in der

Mikrowellenspektroskopie in den 1950-er bereits beobachtet<sup>[87]</sup> und von Schlömann 1964 als Einfluss auf das Einkoppelverhalten vorausgesagt<sup>[103]</sup>. Er beschreibt, dass kristalline Materialien meist einen dielektrischen Verlust im Infrarotbereich aufweisen, aber durch einen Bruch der Periodizität der Ladungen eines idealen Gitters dieser Verlust auch zu niedrigeren Frequenzen verschoben sein kann. Diese Vermutung wird später bei Betrachtungen zu dielektrischen Resonatormaterialien als in diesem Fall negativer Effekt bestätigt<sup>[36]</sup>. Für einen idealen Kristall ist der dielektrische Verlust bei einer Frequenz von 0 Hz ebenfalls null. Für eine reale und damit defektbehaftete Probe wird dies nicht erreicht. Auch bei einer Frequenz von 0 Hz bleibt ein endlicher Wert für den dielektrischen Verlust zu beobachten. Auf Grund der Frequenzabhängigkeit steigt die Diskrepanz zum idealen Kristall mit zunehmender Frequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Welle. Auf Grund von Defekten, die einem Periodizitätsbruch des Gitters entsprechen, wird der dielektrische Verlust unter Einstrahlung von Mikrowellen erhöht. Sind die Defekte innerhalb der Korrelationslänge, beispielsweise innerhalb einer Gitterzelle, ladungsneutral und somit die Defektpartner quasi direkt benachbart, ist eine Erhöhung des dielektrischen Verlustes kaum merklich. Erst außerhalb der Korrelationslänge tritt ein sichtbarer Unterschied auf. Demzufolge kann je nach der Sachlage bei dem von Tamura<sup>[36]</sup> angestellten Vergleich einer Erhöhung von  $\tan \delta$  in der Größenordnung von  $10^{-6}$  oder  $10^{-4}$  bei 1 GHz auftreten, wobei das defektfreie Material einen  $\tan \delta$  im Bereich von  $10^{-4}$  aufweist (Abb. 15).

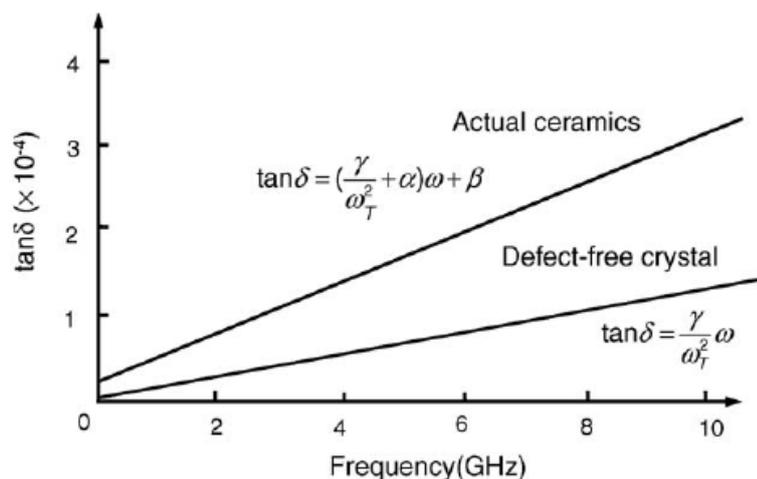


Abb. 15: Frequenzabhängiger Vergleich von  $\tan \delta$  für ein defektfreies und reales defektbehaftetes Material<sup>[36]</sup>.

Die Differenz von zwei Größenordnungen unterstreicht die Relevanz dieses Sachverhalts. Der Defektanteil in dieser Betrachtung bewirkt annähernd eine Verdoppelung des Wertes für  $\tan \delta$ . Auch das Vorliegen eines polykristallinen Materials übt Einfluss auf den dielektrischen

Verlust aus. Allerdings sind hierfür Frequenzbereiche von 10 – 1000 GHz nötig. Daher fallen diese Betrachtungen für Anwendungen im Mikrowellenfeld bei 2,45 GHz weg.

Dabei ist die vorliegende Raumgruppe einer Verbindung in der Weise von Bedeutung, als das ihre Symmetrie einen Einfluss auf das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld haben kann. So ist die Raumgruppe  $Fd-3m$  ein Vertreter des kubischen Kristallsystems. Diese Raumgruppe kann mit einer Kantenlänge und einem Winkel von je  $90^\circ$  beschrieben werden. Die trigonale Raumgruppe  $R-3c$  verfügt über eine geringere Symmetrie, wobei eine Seitenkante sowie ein Winkel sich von den restlichen Gitterkonstanten unterscheiden. Im tetragonalen Kristallsystem sind alle Winkel mit  $90^\circ$  zu veranschlagen, allerdings unterscheidet sich eine Kantenlänge von den beiden anderen. Zu diesem tetragonalen System gehört beispielsweise die Raumgruppe  $I41/amd$ . Je weniger symmetrisch eine Raumgruppe ist, desto eher lassen sich Polarisierungseffekte im Kristall/Kristallit erwarten, die das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld positiv beeinflussen sollten. Ferroelektrische Eigenschaften (vgl. Abb. 14) sind eher typisch für Perowskite<sup>[42]</sup>. Die Struktur z.B. des Spinells  $Co_3O_4$  hingegen ist zentrosymmetrisch und erlaubt somit keine polare Achse im Kristall. Allerdings kann auch hierbei durch den Einbezug von Defekten eine Änderung erfolgen und diese hochsymmetrische Struktur verändert werden (Abb. 16).

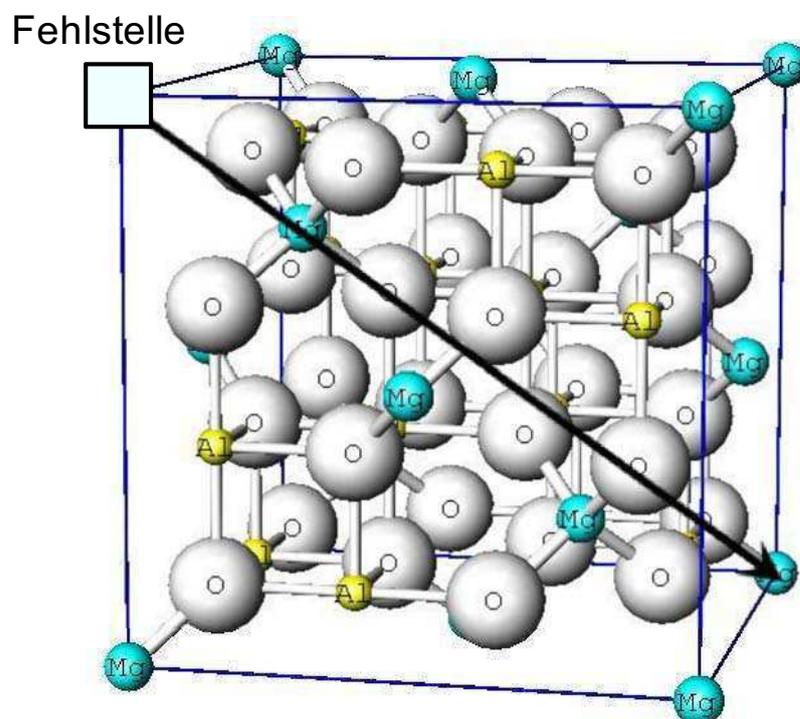


Abb. 16: Verdeutlichung des Symmetriebruches in der Kristallstruktur eines Spinells (bearbeitet ausgehend von<sup>[104]</sup>).

Durch jegliche Art von Defekten in der Elementarzelle erfolgt ein Symmetriebruch. Dabei ist es gleich, ob ein Atom entfernt oder ein zusätzliches eingeführt wird. Selbst die Verschiebung eines Atoms zieht einen Symmetriebruch und somit die Ausbildung einer Vorzugsrichtung nach sich. So kann auch in der Elementarzelle von Spinellen eine polare Achse existieren. So besteht die Möglichkeit der Erzeugung eines quasi-ferroelektrischen Verhaltens bezogen auf die fehlgeordnete Elementarzelle. Ein verbessertes Absorptionsverhalten für Mikrowellenstrahlung über eine Erhöhung des Verlusttangens ist in diesem Fall zu erwarten. Je höher der Wert für den dielektrischen Verlusttangens, desto mehr Mikrowellenstrahlung kann in Wärme umgewandelt werden. So können Zieltemperaturen mit weniger Energieaufwand erreicht und gehalten werden. Daher ist eine Erhöhung des dielektrischen Verlustes als relevant für eine erhöhte Energieeffizienz zu sehen. Die vorgestellten Befunde zeigen die Wichtigkeit der bestimmenden Summenparameter  $\epsilon'$  bzw.  $\epsilon''$  im elektrischen Feld als auch  $\mu'$  und  $\mu''$  im magnetischen Feld, um das Gesamtbild des Einkoppelverhaltens im Mikrowellenfeld tiefgründiger zu verstehen.

### 2.6. Messung des Einkoppelverhaltens

Die experimentelle Bestimmung dieser Parameter ist aus mehreren Gründen kompliziert. Zum einen ist der Frequenzbereich der Mikrowellenstrahlung z.B. für die Impedanzspektroskopie als mögliche Methode zur Untersuchung der Permittivität zu hochfrequent. Zum anderen ist die Probenpräparation z.T. aufwendig bzw. die Flexibilität einiger Methoden begrenzt. Die Impedanzspektroskopie bietet die Möglichkeit zur Messung der Permittivität und kann problemlos mit Pulverproben umgehen. Weiterhin besteht hier auch die Möglichkeit, über den Anschluss an einen Ofen, die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter zu prüfen<sup>[105]</sup>. Problematisch ist hierbei der Frequenzbereich, der im besten Falle bis in den niederen GHz-Bereich, aber unterhalb der für diese Arbeit relevanten Mikrowellenfrequenzen, reicht<sup>[106]</sup>. Aus diesem Grunde fällt die Wahl des Analysengerätes meist auf einen enorm kostenintensiven vektoriellen Netzwerkanalysator (VNA) mit wesentlich flexiblerem Messbereich. Je nach Modell sind Frequenzen vom kHz-Bereich bis über 20 GHz möglich. Problematisch sind bei kommerziell erhältlichen Systemen die Probenbeschaffenheit und Messungen zur Temperaturabhängigkeit. So sind oftmals flache feste oder kristalline bzw. gepresste und somit „vorbehandelte“ Proben nötig. Messtemperaturen über 200 °C sind selten realisierbar und liegen somit weit unterhalb der relevanten Temperaturen für die Gasphasenkatalyse. Weiterhin gestaltet sich bei kommerziellen Systemen die simultane

Ermittlung der magnetischen Eigenschaften in Form der komplexen Permeabilität als zusätzlich problematisch. Ergänzende SQUID-Messungen zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften sind prinzipiell bis 700 °C durchführbar, bieten aber keinen Zugang zu den komplexen Komponenten  $\mu'$  und  $\mu''$  der Permeabilität  $\mu$ . Der ideale Messaufbau muss somit mehrere wichtige Kriterien erfüllen. Es sollen Messungen im Frequenzbereich der Mikrowellenstrahlung auch unter für die Gasphasenkatalyse relevanten Temperaturen realisierbar sein, in denen eine simultane Untersuchung von Permittivität und Permeabilität sowie deren komplexer Bestandteile einer unveränderten Pulverprobe möglich ist. Für die Messung von magnetischen und dielektrischen Eigenschaften bei Mikrowellenfrequenzen sind Netzwerkanalysatoren prinzipiell geeignet<sup>[107]</sup>. Für einen Messaufbau mit Netzwerkanalysator sind wiederum verschiedene Messmethoden möglich (Abb. 17)<sup>[108;109]</sup>.

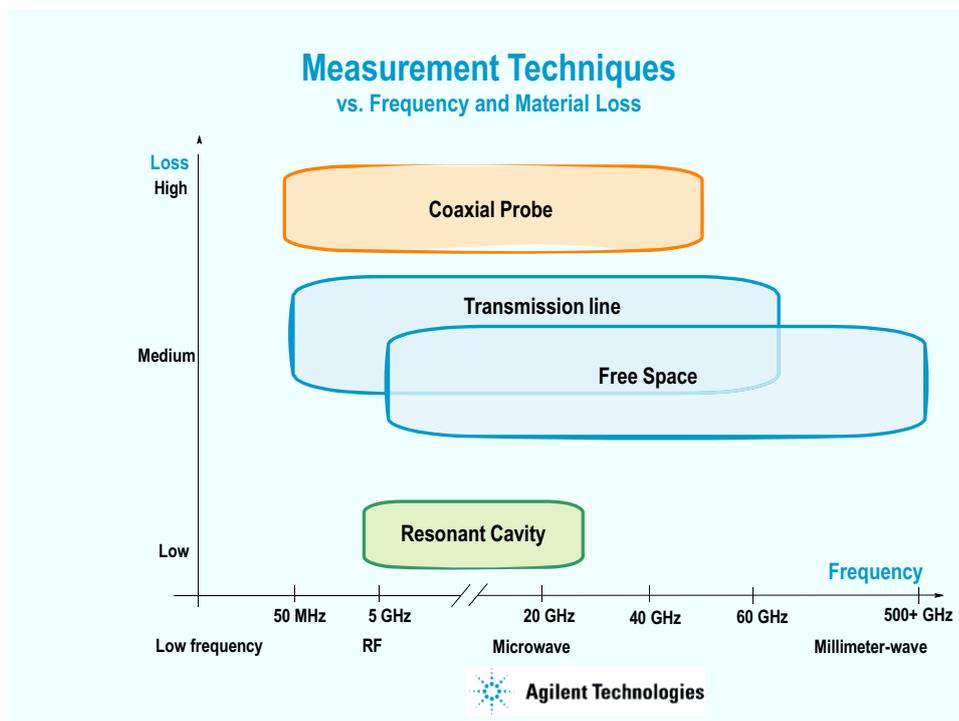


Abb. 17: Messtechniken für Frequenzbereiche und Verluste<sup>[108]</sup>.

Das Koaxialverfahren beruht auf dem Kontakt eines Koaxialleiters mit der Probe. Schwierig ist dabei, dass kein Hohlraum zwischen Leiter und Probe entstehen darf, da sonst die notwendige vorherige Kalibration nicht verwendbar ist. Weiterhin ist hierbei die parallele Ermittlung der Permeabilität nicht möglich. Für Pulverproben scheint diese Technik somit wenig geeignet. Beste Ergebnisse werden hier mit Flüssigkeiten erhalten. Schließlich konnte in einer Arbeit aus dem Jahr 2011, mit Hilfe von Messungen an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  über Koaxialleitungen in Verbindung mit einem Netzwerkanalysator, die Temperaturabhängigkeit und

Frequenzabhängigkeit der dielektrischen und magnetischen Parameter gemessen werden<sup>[110]</sup>. Eine Anpassung der Probe für die Kontakte der Koaxialleitungen ist dafür nötig. Auf weitere Abhängigkeiten bezüglich der Probenbeschaffenheit wurde, außer auf die relative Dichte, nicht eingegangen. Eine zweite Messvariante ist das Hohlleiterverfahren in Transmission, das eine parallele Bestimmung von  $\varepsilon$  und  $\mu$  erlaubt, aber auch hier ist eine sensible Kalibration von Nöten, die wiederum eine Probenvorbereitung bedingt, da auch hier Hohlräume zwischen Leiter und Probe zu verfälschten Ergebnissen führen. Für Pulverproben müssen somit Presslinge präpariert werden, die auf Grund dieser Behandlung durchaus Unterschiede zur Originalprobe aufweisen können. Weiterhin gestaltet sich eine Messung bei hohen Temperaturen als schwierig, da ein direkter Kontakt zwischen Probe und Leiter bzw. Messmodul besteht und deren Materialien meist nicht auf derartige Temperaturbelastungen ausgelegt sind. Die größtmögliche Flexibilität bietet eine frei strahlende Anordnung (free-space Technik). Es sind simultane Messungen von  $\varepsilon$  und  $\mu$  unter hohen Temperaturen bei Durchstimmung der Frequenzen möglich. Auch die Untersuchung von Pulverproben ohne Probenvorbereitung ist durch Verwendung spezieller Probenhalter denkbar. Einziges aber gravierendes Problem bei dieser Methode ist die notwendige Probengröße bzw. -menge. Für die free-space Technik sind besonders im Bereich der relevanten Mikrowellenfrequenzen Probenmengen im Multigrammmaßstab notwendig. Die praktikabelste Messanordnung ist das Resonanzverfahren, bei dem in einer Resonanzkammer im Amplitudenmaximum einer stehenden Welle der elektrischen bzw. magnetischen Feldkomponente gemessen wird (Abb. 18 und Abb. 19). Die Kammer kann rektangular oder zirkular gestaltet sein. Ein rektangularer Aufbau wird in dieser Arbeit bevorzugt. Die Kammer bzw. der Resonator wird auf eine feste Frequenz (für die für diese Arbeit angedachten Messungen um 2,45 GHz) eingestellt. Die Probe wird dergestalt eingebracht, dass sie z.B. als Stäbchen in senkrechter Richtung komplett durch den Resonator ragt. Als Probenhalter sind bevorzugt Quarzglas oder auch Borosilikatglas geeignet<sup>[109]</sup>. Die Probenpräparation kann als Stäbchen erfolgen, wobei ebenfalls lose Pulver als Füllung eines Probenhalters o. ä. möglich sind, sodass eine Probenpräparation im Grunde komplett entfällt und somit reale, originale Proben gemessen werden können. Die Auswertung erfolgt nach der „cavity perturbation method“<sup>[109;111;112]</sup> bzw. Hohlraumstörungsmethode, wobei der Resonator den Hohlraum (cavity) und die Probe die Störung des Feldes (perturbation) darstellt. Dabei wird aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz  $f$  bzw. Abschwächung der Signalgüte  $Q$  der Parameter  $\varepsilon'$  bzw.  $\varepsilon''$  berechnet.

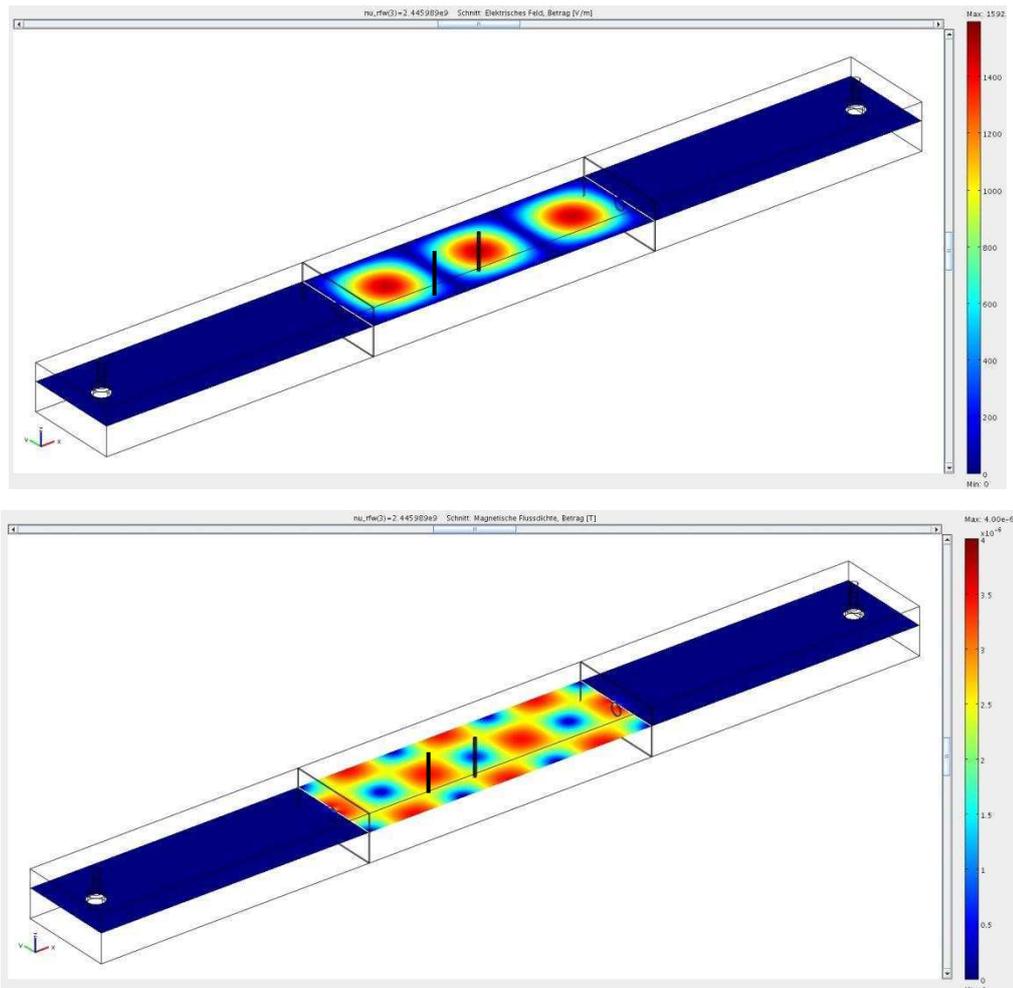


Abb. 18: Simulierte Feldverteilung in einem Hohlleiter des Resonatoraufbaus (oben elektrisches Feld, unten magnetisches Feld (Comsol Multiphysics durchgeführt am Fraunhofer ICT Pfinztal).

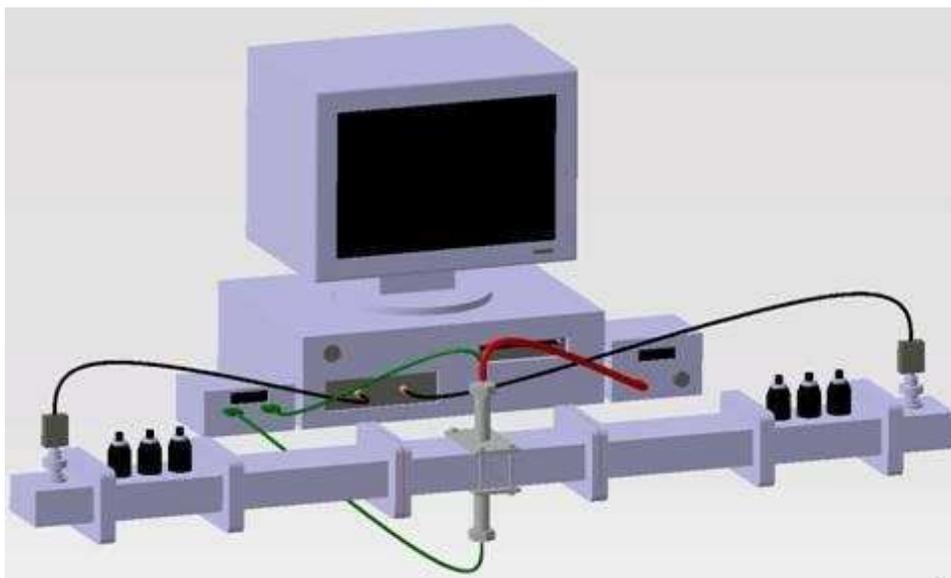


Abb. 19: Kompletter Resonator-Messaufbau mit Auswerteeinheit (Messaufbau Fraunhofer ICT Pfinztal).  
 Sender-Tuner-Hohlleiter-Blende-Resonator-Blende-Hohlleiter-Tuner-Empfänger

Die Grundlage für die Ermittlung der komplexen Permittivität und Permeabilität besteht in der Verschiebung der Resonanzfrequenz im Resonator mit eingebrachter Probe im Vergleich zur leeren Kammer und der dabei beobachteten Abschwächung der eingestrahlten Leistung (Abb. 20).

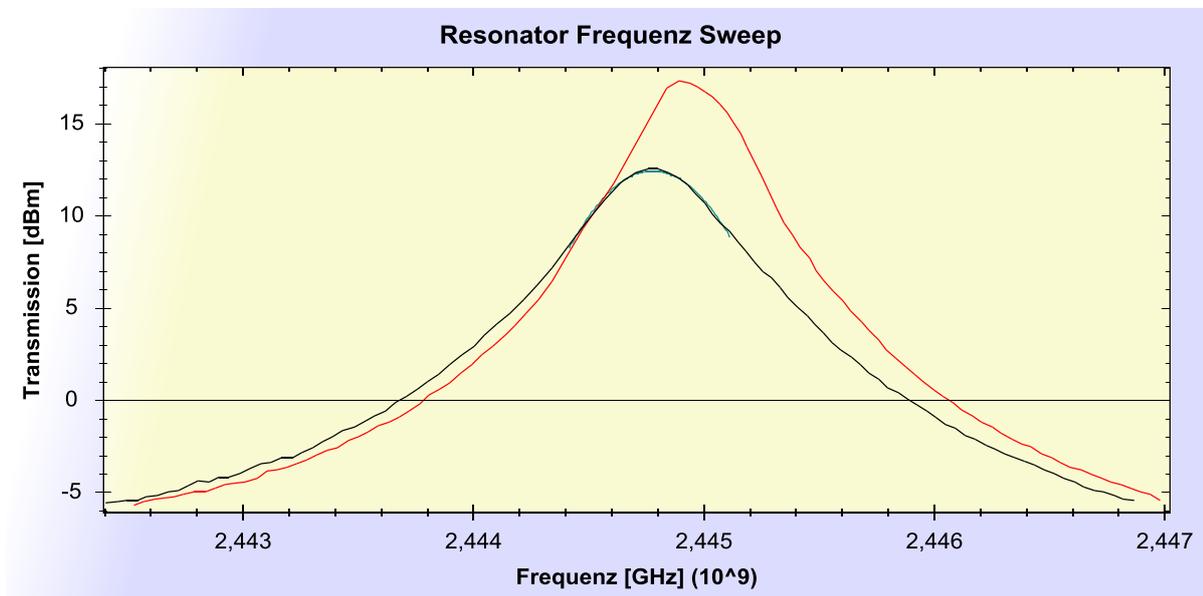


Abb. 20: Erhaltenes Diagramm einer Messung mit Referenzmessung (rot) und Probe (schwarz).

Aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz lässt sich nach Gleichung 16

$$\epsilon' = 1 + \frac{V_{\text{Resonator}} \cdot f_{\text{Referenz}} - f_{\text{Probe}}}{2V_{\text{Probe}} \cdot f_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 16}$$

der Realteil der komplexen Permittivität bestimmen, wobei  $f$  die jeweiligen Resonanzfrequenzen bezeichnet und  $V$  den Volumina von Resonator bzw. Probe entspricht. Die Resonanzfrequenz wird als Maximum eines Peaks erhalten. Die Ermittlung der Signalgüte  $Q$  erfolgt durch Abtastung der Peaks ausgehend vom Maximum nach -3 dB links und rechts des Maximums. Mit Hilfe der Signalgüte für Referenzmessung und Probenmessung erfolgt die Berechnung des Imaginärteils der Permittivität nach Gleichung 17.

$$\epsilon'' = \frac{V_{\text{Resonator}}}{4V_{\text{Probe}}} \cdot \left( \frac{1}{Q_{\text{Probe}}} - \frac{1}{Q_{\text{Referenz}}} \right) \quad \text{Gleichung 17}$$

Die Ermittlung von  $\mu'$  und  $\mu''$  erfolgt analog  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$ .

Über einen externen Ofen können die Proben vorgeheizt werden und je nach Beschaffenheit des Ofens Messungen bei Temperaturen bis 1000 °C erfolgen. Die Probe wird in ein

Glasröhrchen eingefüllt, das in die Kammer eingebracht wird. Damit sind sowohl Messungen an Flüssigkeiten wie auch unbehandelten Pulverproben bei geringer Probenmenge (Milligrammaßstab) möglich. Durch Einbringen einer zweiten Probenkammer kann im Maximum der magnetischen Feldkomponente gemessen und die Werte für  $\mu'$  und  $\mu''$  ermittelt werden. Dabei ist lediglich die Umsetzung des Probenröhrchens in einen zweiten Halter nötig, d. h., es können alle vier Parameter von derselben Probe auch in Abhängigkeit der Temperatur erhalten werden. Das Zugeständnis an diesen Aufbau ist eine eingeschränkte Frequenzflexibilität. Durch die Anordnung der notwendigen Hohlleiter zur Erzeugung einer stehenden Welle mit dem Maximum in der Resonanzkammer kann lediglich bei einer festen Frequenz gemessen werden. Für Proben mit größeren Verlustwerten ist aber eine Messung unter Reduktion der Probenmenge denkbar, was die Flexibilität stark erhöht. Insgesamt ist diese Variante mit der Einschränkung der Messfrequenzen der einzige Aufbau, der allen gestellten Anforderungen gerecht wird. Weiterhin besteht durch die Entwicklung einer geeigneten Software die Chance, auf den enorm teuren Netzwerkanalysator zu verzichten, was als anzustrebender möglicher Fortschritt in der Literatur vorgeschlagen wird<sup>[109]</sup>. In Anbetracht dessen, dass ein solcher Aufbau nicht als Komplettsystem kommerziell erhältlich ist, ist eine Apparateentwicklung in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ICT Pfinztal unternommen worden.

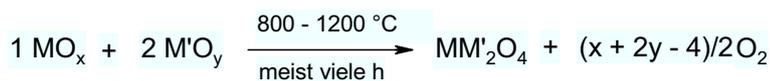
### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Synthese und spezielle Charakterisierungsmethoden

Auf der Basis der Erwartungen an die Combustion Synthesis und die weiteren genannten Methoden bezüglich einer veränderten Mikrostruktur (geringere Kristallitgröße, höherer Anteil an Mikroverzerrungen) durch die Charakteristika dieses Syntheseprozesses wurden verschiedene Verbindungen als Zielsubstanzen ausgewählt. Die Produkte der verschiedenen Synthesemethoden wurden auf ihre Mikrostruktur und Zusammensetzung analysiert. Die gewählten Verbindungen entstammen der Stoffgruppe der Spinelle mit der Summenformel  $AB_2O_4$ . Bei der Wahl der Metalle wurde auf in der Katalyse häufig verwendete 3d-Übergangsmetalle zurückgegriffen. Dabei handelte es sich namentlich um Cr, Fe, Co, Ni und Cu. Als A wurden Fe, Co, Ni und Cu in ihrer zweiwertigen Oxidationsstufe und als B wurden Cr, Fe und Co in ihrer dreiwertigen Oxidationsstufe eingebaut. Die entstehenden Chromite, Ferrite und Cobaltite wurden in der Flüssigphasenkatalyse sowie im Weiteren in der Gasphasenkatalyse eingesetzt. Unterstützend zur Ermittlung der katalytischen Eigenschaften sowie des Einkoppelverhaltens im Mikrowellenfeld wurden mikrostrukturelle Analysen angefertigt.

##### 3.1.1. Spinellsynthese mittels verschiedener Methoden

Die klassisch-keramische Route zur Herstellung von Spinellen (Schema 2) verläuft im Regelfall über Hochtemperatursinterprozesse von Oxiden zur Bildung der Mischmetalloxidphasen. Die benötigten Temperaturen liegen dabei, in Abhängigkeit vom Reaktionssystem, um die 1000 °C und oft auch darüber<sup>[113;114]</sup>. Die Synthesezeiten reichen dabei bis in den zweistelligen Stundenbereich<sup>[115]</sup>.

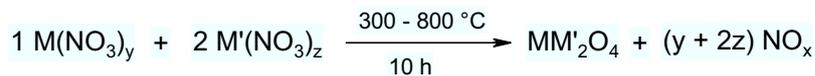


Schema 2: Klassisch-keramische Route der Spinellsynthese.

Zusätzlich erfolgt das Abkühlen meist sehr langsam im Bereich von Stunden, sodass gebildete Kristalldefekte ausheilen können und die Möglichkeit der Bildung größerer Kristallite gegeben ist. Die Proben der keramischen Route wurden von kommerziellen Herstellern

bezogen und dienten als Vergleichsproben mit einer geringen Defektkonzentration, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird.

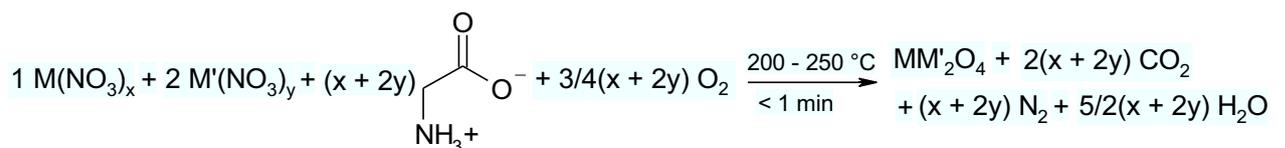
Für vergleichende Analysen wurden die gleichen Metalloxide nach einer zweiten Methode durch bloße Nitratersetzung ( $AB_2O_4 MO$ ) im Muffelofen (Schema 3) hergestellt<sup>[116]</sup>.



Schema 3: Thermische Metallnitratersetzung im Muffelofen.

Zur Vermeidung von Ionenwanderung unter Spinellbildung zu Aluminaten bei Verwendung von Korundtiegel wurde auf Quarzglasiegel zurückgegriffen. Hierbei wurden die Nitratre für 1 g Metalloxid als Produkt ebenfalls in einem Minimum Wasser gelöst und anschließend eingedampft. Nach Überführung in den Muffelofen wurden für 6 h bei 300 °C und für 4 h bei 800 °C unter Luft die Nitratre zu Oxiden zersetzt. Hierbei lagen die Massenausbeuten im Bereich von 91 bis > 99%. Auch hierbei erfolgte das Abkühlen der Proben im Zeitraum von Stunden, sodass die Tendenz zur Ausheilung von Defekten sowie zur Bildung größerer Kristallite bestand.

Für die Combustion Synthesis kamen Mischungen aus Metallnitrat und Glycin zum Einsatz<sup>[15]</sup>. Dabei wurde nach Schema 4 ein Verhältnis von Nitrat zu Glycin von 1:1 eingesetzt.



Schema 4: Reaktion von Nitrat mit Glycin.

Die Komponenten wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung bis zur Gelbildung bei 100 °C eingedampft. Anschließend erfolgte ein Erhitzen bis zum Zündpunkt des Gemisches (200 – 250 °C), wobei innerhalb weniger Sekunden voluminöse Metalloxidschäume entstanden. Dabei wurde zur Ermittlung der Handhabung zunächst mit Ansätzen für 1 g Metalloxid als Zielprodukt begonnen ( $AB_2O_4 CS1$ ). Hierbei zeigte sich die Kombination von Metallnitrat und Glycin als verlässlichste Methode. In allen gewählten

Metallnitratkombinationen konnte eine Zündung erreicht werden. Der Ablauf einer solchen Synthese ist in Abb. 21 gezeigt.



Abb. 21: Verlauf einer Combustion Synthesis CS1 mit Selbstzündung des Gemisches (links), Verlauf unter Glühen (mitte) und Ende der Reaktion (rechts).

Die Massenausbeuten lagen dabei im Bereich von 64 bis > 99%. Dabei wurden die Produkte als enorm voluminöse Schäume erhalten. Für weitere Untersuchungen bezüglich der verschiedenen Eigenschaften wurde die Ansatzgröße der CS auf 10 g Zielprodukt erhöht ( $\text{AB}_2\text{O}_4$  CS10). Hierbei gestaltete sich die Gelbildung langwieriger und es verbleiben größere Mengen Wasser im Reaktionssystem, die zunächst entfernt werden, bevor schließlich eine Zündung stattfand. Aber auch in dieser Ansatzgröße blieben die Reaktionssysteme handhabbar. Die erreichten Massenausbeuten lagen im Bereich von 76 bis > 99%. Die geringe Dichte der entstehenden Metalloxidschäume war dabei bemerkenswert. So wurde beispielsweise aus einem Ansatz für 10 g  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  ein Gel mit einem Volumen von etwa 40 ml gebildet. Nach erfolgter CS wurde daraus Metalloxidschaum mit einem Volumen von 1,5 l erhalten. Die daraus resultierende enorm geringe Schüttdichte lässt sich mit Hilfe eines Vergleichs in Abb. 22 verdeutlichen.

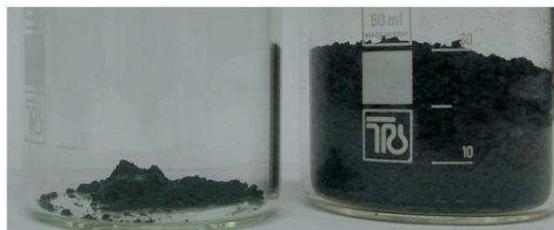


Abb. 22: Vergleich von jeweils 1 g  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  aus keramischer Methode K (links) und Combustion Synthesis CS10 (rechts).

Diese makroskopische Schaumstruktur setzt sich in Form der Partikel fort, wie sich an Hand von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines Perowskits nachweisen lässt (Abb. 23).

Dabei zeigt sich weiterhin die enorme Abhängigkeit der Morphologie von der angewendeten Methode.

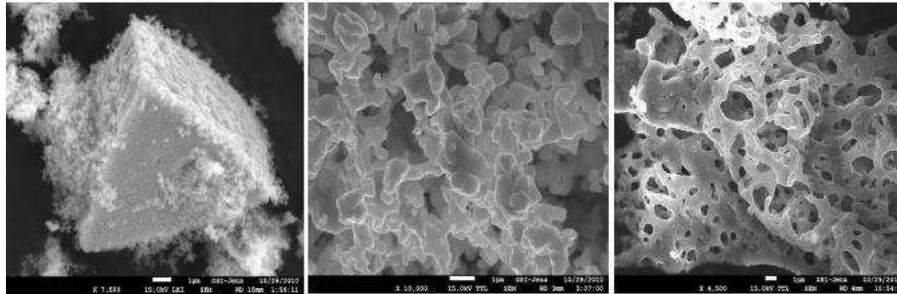
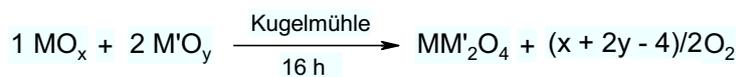


Abb. 23: REM-Aufnahmen von  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ : erhalten mittels hydrothormaler Methode (links), keramischer Methode im Mikrowellenofen (mitte), Combustion Synthesis (rechts)<sup>[54]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Spinellen besteht in der Mechanochemie. Dabei wurden die individuellen Oxide des binären Zielsystems eingesetzt (Schema 5). Im Idealfall handelte es sich dabei um eine stöchiometrische Zusammenführung der Oxide des zwei- und dreiwertigen Metalls ( $\text{AO}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) zum Spinell  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .



Schema 5: Mechanochemische Synthese von Spinellen.

Dabei entstanden keine weiteren Produkte, sodass die Atomökonomie 100% betrug. Hierbei wurden die Spinellsysteme  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  betrachtet. Die Behandlung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in der Kugelmühle erfolgte zu Vergleichszwecken.

Möglich ist ebenso die Herstellung nanoskaliger Spinellkristallite über die Synthese von Precursorverbindungen im Ultraschallfeld. Hierbei wurde ausschließlich  $\text{Co}_3\text{O}_4$  untersucht. Auf der Basis von Erkenntnissen aus der Literatur<sup>[117;118]</sup> wurde ein Vorversuch unternommen. Dabei wurde eine ethanolische Lösung von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  mit einer wässrigen  $\text{NaOH}$ -Lösung zusammengegeben und mit Hilfe einer Tauchsonotrode mit 100 W für 15 min beschallt. Die Reaktionslösung wurde dabei mit Hilfe eines Doppelwandreaktionsgefäßes auf 25 °C temperiert und gehalten. Die Beschallung sorgt gleichzeitig für eine starke Durchmischung der Lösung. Als Reaktionsprodukt wurde dabei  $\text{CoO}(\text{OH})$  erhalten. Somit führte die Behandlung im Ultraschallfeld zu einer Oxidation von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $\text{Co}^{3+}$ . Der gefällte

Precursor wurde neutral gewaschen. Die anschließende Trocknung führte zum gewünschten Produkt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , was mit Hilfe der PXRD bestimmt werden konnte ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  US1, Abb. 24).

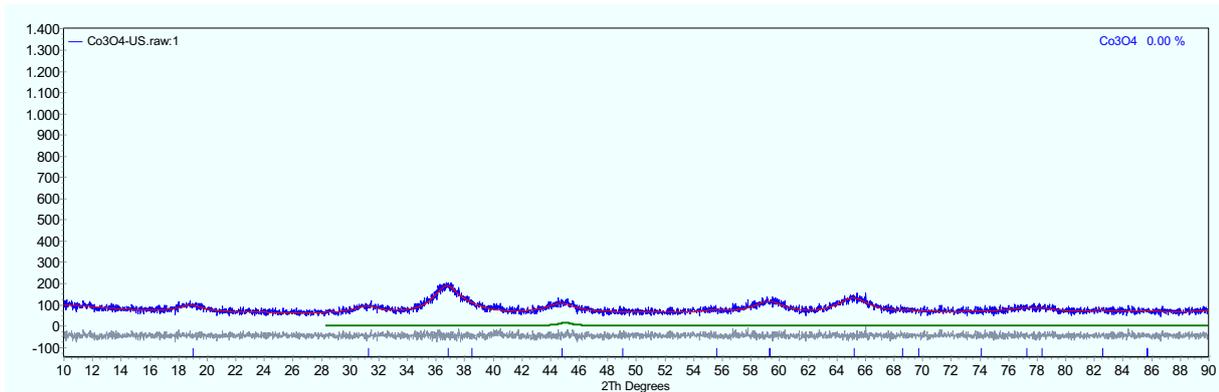
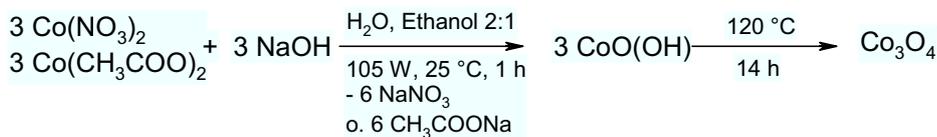


Abb. 24: Anpassung des Diffraktogramms von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  US1.

Dabei weist bereits die enorme Breite der Reflexe auf sehr geringe Kristallitgrößen hin. Für weitere Untersuchungen wurden größere Ansätze für 1 g Produkt verwendet. Dazu wurden  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  bzw.  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in Ethanol gelöst und mit  $\text{NaOH}$  in Wasser zusammengegeben und bei ca. 105 W für 1 h beschallt (Schema 6).



Schema 6: Ultraschall-assistierte Synthese von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

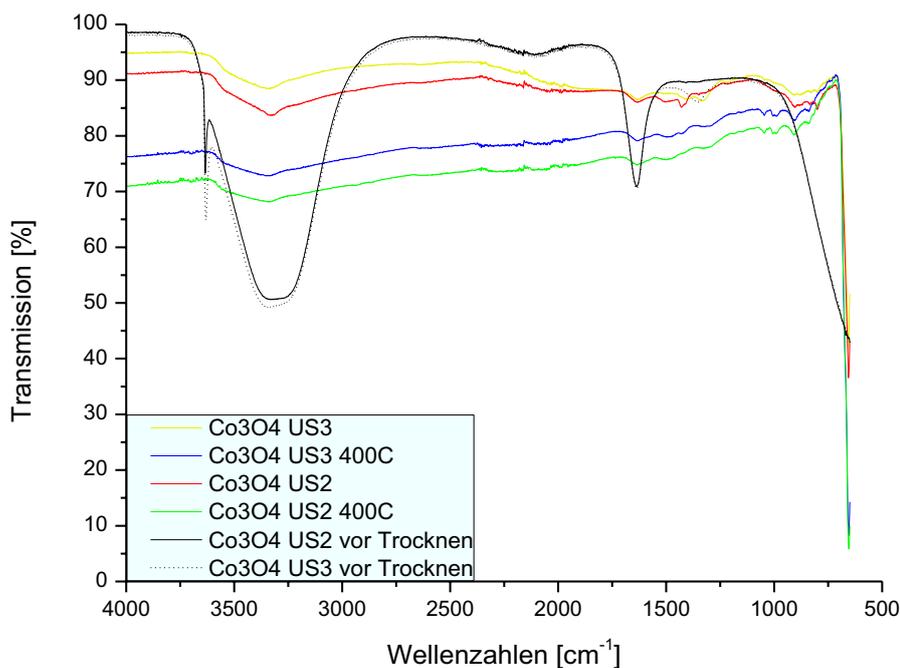


Abb. 25: ATR-FT-IR-Spektren der verschiedenen Schritte für die Herstellung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mittels Ultraschall-assistierter Fällung.

Der Reaktionsverlauf zeigte sich hier trotz der stark erhöhten Konzentration der Reaktanden vergleichbar zum Vorversuch und in beiden Fällen wurde nach dem Trocknen ein schwarzes Pulver von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erhalten. Die Massenausbeuten lagen bei  $> 99$  bzw.  $107\%$ . Die Ausbeute über  $100\%$  weist auf die Anwesenheit verbliebenen Acetats ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  US2) bzw. in geringerem Maße Nitrats ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  US3) hin. Im IR-Spektrum zeigten sich Banden von Acetat bzw. sehr schwache Banden für Nitrat, die bei thermischer Behandlung ( $400\text{ °C}$  für  $2\text{ h}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  USx 400C) verschwanden (Abb. 25). Es zeigt sich ebenso, dass bei der Verwendung von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  bzw.  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  als Cobaltquelle intermediär die gleiche Verbindung  $\text{CoO}(\text{OH})$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  USx vor Trocknen) erhalten wird.

### 3.1.2. Phasenzusammensetzung und mikrostrukturelle Charakterisierung

Auf der Basis der theoretischen Betrachtungen wurden PXRD-Untersuchungen zur Überprüfung der vorliegenden Phasen sowie zur Bestimmung der Kristallitgröße und des Anteils an Microstrains angefertigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den

Tab. 4 bis Tab. 12 zusammengefasst. Angegeben wird die Kristallitgröße, berechnet unter Verwendung der integralen Breite, sowie im Vergleich dazu berechnet mit Hilfe der Scherrer-Gleichung. Die Mikroverzerrungen  $\varepsilon_S$  sind als  $4\varepsilon_S \cdot 10^3$  entsprechend der Ausgabe des Programms TOPAS aufgeführt. Weiterhin ist als Grundlage der Berechnung mit Hilfe der Pawley-Methode die jeweilig verwendete Raumgruppe vermerkt.

Tab. 4: Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB) bzw. unter Verwendung der Scherrer-Gleichung), Mikroverzerrungen  $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der kommerziellen Spinelle.

Probe	$D$ (IB) [nm]	$D$ (Scherrer) [nm]	$\varepsilon_S$ [ $4 \cdot 10^3$ ]	Raum- gruppe	detektierte Phasen
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ K	22,14 (25)	30,95 (35)	65,2 (42)	Fd-3m	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ K	150,7 (30)	210,7 (43)	2,4 (23)	Fd-3m	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
$(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ K	92,3 (14)	129,0 (19)	35,8 (11)	Fd-3m	$\text{Ni}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{Fe}_{1,97}\text{Cr}_{0,3}\text{O}_4$
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ K	11,87 (45)	16,60 (64)	0,0 (13)	Fd-3m	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ K	59,9 (13)	83,8 (19)	0,0 (14)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ K <sup>a</sup>	77,5 (30)	108,3 (42)	74,5 (37)	R-3c	$\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ K	137,7 (24)	192,5 (33)	0,0 (62)	Fd-3m	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ K	132,4 (59)	185,1 (82)	0,0 (14)	I-42d	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ; $\text{CuO}$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; $\text{CuCrO}_2$

<sup>a</sup> Es wurde kein Spinell erhalten.

Es wurde darauf geachtet, dass für Proben einer Familie, z.B.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , möglichst mit den identischen JCPDS-Dateien (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) als Quelle der Initialparameter wie Gitterkonstanten und Winkel begonnen wurde, um eine Vergleichbarkeit der Proben untereinander zu gewährleisten. Die Anpassungen und Berechnungen wurden erst dann akzeptiert, wenn sich das jeweilige Ergebnis konsistent reproduzieren ließ. Die Angaben in runden Klammern geben dabei den Fehler der berechneten Größe an, wobei sie sich auf die letzten beiden aufgeführten Stellen der jeweils berechneten Größe beziehen. Die Angabe 22,14 (25) nm bezeichnet somit eine Kristallitgröße von  $22,14 \pm 0,25$  nm.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der PXRD-Untersuchungen sowie der Berechnungen von Kristallitgröße und Mikroverzerrungen für die, über klassische Nitratzersetzung im Muffelofen, erhaltenen Proben (MO) zusammengefasst. Es war zu beobachten, dass in nahezu allen Fällen Spinellphasen erhalten werden konnten. Lediglich die Phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wurde unter den angewendeten Bedingungen nicht gebildet und stattdessen eine Mischung aus vornehmlich Hämatit und geringeren Anteilen Maghemit aufgefunden.

Tab. 5: Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB) bzw. unter Verwendung der Scherrer-Gleichung), Mikroverzerrungen  $\epsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der mittels thermischer Nitratzersetzung im Muffelofen erhaltenen Spinelle.

Probe	$D$ (IB) [nm]	$D$ (Scherrer) [nm]	$\epsilon_S$ [ $4 \cdot 10^3$ ]	Raum- gruppe	detektierte Phasen
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ MO <sup>a</sup>	-	-	-	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ MO	46,9 (22)	65,6 (30)	85,7 (50)	Fd-3m	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; $\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ MO	39,8 (18)	55,6 (25)	62,1 (59)	Fd-3m	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; NiO
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MO	134 (67)	188 (94)	129 (21)	I41/amd	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; CuO
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ MO	36,5 (19)	51,1 (27)	116,6 (65)	Fd-3m	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; $\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ MO	214 (19)	299 (27)	0,0 (55)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ MO	42,7 (38)	40,5 (36)	98,2 (77)	Fd-3m	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ; NiO; $\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{CuCo}_2\text{O}_4$ MO	57,3 (74)	54,3 (70)	28 (72)	Fd-3m	$\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ; CuO; $\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ MO <sup>a</sup>	78,3 (50)	74,2 (47)	92,5 (55)	R-3c	$\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ MO	66,1 (56)	92,4 (78)	240,6 (51)	Fd-3m	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$ MO					
tetr.	217 (47)	303 (66)	45,9 (41)	I41/amd	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$ (tetr.; kub.); $\text{Cr}_2\text{O}_3$
kub.	156 (48)	217 (67)	175,9 (72)	Fd-3m	
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ MO	86,4 (62)	120,8 (87)	66,3 (35)	I41/amd	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$

<sup>a</sup> Es wurde kein Spinell erhalten.

Die Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus Eisen(III)-nitrat ist bekannt<sup>[119]</sup>. Die Umwandlung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erfolgt erst bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[56]</sup>. Auch lag, wie im klassischen Fall, die Probe  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  MO

nicht in einer Spinellstruktur, sondern als  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  mit trigonaler Raumgruppe, vor. Zu erwähnen ist der Befund, dass im Falle von  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  MO und  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  MO statt der kubischen Phase Fd-3m je eine tetragonale Phase mit Raumgruppe I41/amd gebildet wurde. Für  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  MO liegen die kubische und tetragonale Phase nebeneinander vor, wobei die tetragonale Phase die Hauptphase darstellt. Außer für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  MO wurden bei dieser Synthesemethode für alle anderen Proben diverse Nebenphasen gefunden. Dabei handelt es sich um die individuellen Oxide der eingesetzten Metalle. Der Anteil an Mikroverzerrungen ist für den Großteil der Proben höher als für die kommerziellen Varianten, aber immer noch niedrig, wie sich im weiteren Vergleich mit den anderen Synthesemethoden zeigen wird. Die berechneten Kristallitgrößen weisen eine breite Spanne von über 200 nm bis etwa 40 nm auf. In einigen Fällen wurden für die kommerziellen Proben kleinere Kristallitgrößen gefunden.

Die folgende Tabelle Tab. 6 enthält die Ergebnisse der mikrostrukturellen Charakterisierung der über Combustion Synthesis hergestellten Materialien. Dabei zeigt sich, dass mit Hilfe der CS im Vergleich zu klassisch synthetisierten Proben ein deutlich höherer Anteil an Mikroverzerrungen ermittelt wurde.

Tab. 6: Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB) bzw. unter Verwendung der Scherrer-Gleichung), Mikroverzerrungen  $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der mittels Combustion Synthesis erhaltenen Spinelle.

Probe	$D$ (IB) [nm]	$D$ (Scherrer) [nm]	$\varepsilon_S$ [ $4 \cdot 10^3$ ]	Raum- gruppe	detektierte Phasen
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ CS1 <sup>a</sup>	-	-	-	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ CS1	32,88 (42)	45,96 (59)	47,2 (35)	Fd-3m	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ CS1	68,2 (17)	95,3 (23)	25,0 (28)	Fd-3m	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; NiO; $\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ CS1	37,2 (25)	52,0 (35)	159,7 (91)	Fd-3m	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; $\text{CuFeO}_2$
$\text{FeCo}_2\text{O}_4$ CS1	114 (34)	160 (48)	171 (11)	Fd-3m	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; Co; CoO; $\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ CS1	77 (13)	108 (18)	70,1 (86)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; Co; CoO
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ CS1	33,2 (59)	46,4 (83)	194 (18)	Fd-3m	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ; Ni; CoO
$\text{CuCo}_2\text{O}_4$ CS1 <sup>a</sup>	-	-	-	-	Co; Cu; CuO; CoO
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS1	7,08 (26)	9,90 (37)	181 (15)	Fd-3m	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ CS1	2,978 (73)	4,16 (10)	357 (51)	Fd-3m	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$
$\text{NiCr}_2\text{O}_4$ CS1 <sup>a</sup>	-	-	-	-	NiO; $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ CS1 <sup>a</sup>	-	-	-	-	CuO; $\text{Cr}_2\text{O}_3$

<sup>a</sup> Es wurde kein Spinell erhalten.

Zudem wurden für ausnahmslos alle Proben Werte von  $\varepsilon_S > 0$  gefunden. Ebenso wurden meist sehr kleine Kristallitgrößen errechnet. Die gewünschte Phase Magnetit konnte mit der hier

verwendeten Synthesemischung nicht erhalten werden. Stattdessen wurde eine Mischung aus Hämatit und Maghemit generiert. Dies gibt eine wichtige Auskunft über die erreichten Temperaturen während der CS. Die Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  benötigt  $1200\text{ °C}$ <sup>[56]</sup>, die hier offensichtlich nicht erreicht wurden. Für  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  CS1 wurde im Gegensatz zu  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  MO eine rein kubische statt tetragonale Spinellphase gefunden. Wichtig wird dieser Befund besonders in Bezug auf die Literatur<sup>[113]</sup>. Es wird beschrieben, dass die kubische Phase metastabilen Charakter besitzt und durch Quenchingprozesse erhalten werden kann. Auf Grund des Befundes einer rein kubischen Phase im Falle der unbehandelten Probe kann geschlossen werden, dass die CS einen solchen Quenching- bzw. Abschreckprozess realisiert und somit die metastabile Phase als einzige Spinellphase geliefert hat. Ebenso lassen sich daraus weitere Rückschlüsse auf die erreichten Temperaturen ziehen. Die kubische Phase ist erst oberhalb von  $760\text{ °C}$  die stabilere Phase und wird meist durch rasches Quenchen von einer Reaktionstemperatur von etwa  $900\text{ °C}$  auf Raumtemperatur erhalten<sup>[113]</sup>. Demzufolge ist aus diesen Erkenntnissen für die Reaktionstemperatur der durchgeführten Combustion Synthesis ein Bereich von  $900\text{ °C} \leq T < 1200\text{ °C}$  zu veranschlagen. Weiterhin auffällig ist das Auftreten von Nebenphasen, besonders bei den hergestellten Cobaltiten. Hierbei wurden neben den Monometalloxiden ebenso metallische Spezies der eingesetzten Übergangsmetalle gefunden.  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  CS1 und  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  CS1 weisen geringe Anteile der Spinellphase auf. Im Extremfall des  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  CS1 wurde gar keine Spinellphase gefunden. Die Ursache der Bildung von metallischen Spezies wird in der Reaktionsmischung der CS gesehen. Sowohl bei den Ferriten als auch den Chromiten wurden keine metallischen Spezies ausgemacht. Der Hauptunterschied dieser Gruppen hat im Verhältnis von Metallionen zur Glycin/Nitrat-Menge bestanden. Glycin wurde stets im Verhältnis 1/1 zu Nitrat eingesetzt. Dabei wurde als Eisen- sowie als Chromquelle das jeweilige Trinitrat verwendet. Im Falle des Cobalts kam das Dinitrat zur Anwendung. Im speziellen Fall bedeutet dies für einen Ansatz mit dem Zielprodukt der Formel  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , wobei B z.B. Eisen bzw. Cobalt ist, ein Verhältnis von 8/6. Demzufolge besitzt ein Reaktionsgemisch mit nur zweiwertigen Metallquellen lediglich 75% der eigentlichen Reaktionsmischung Nitrat/Glycin, verglichen mit dem Einsatz einer dreiwertigen Metallquelle für B. In den Diffraktogrammen der Proben  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  CS1,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS1 und  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS1 konnten keine Nebenphasen ausgemacht werden. Dabei wurde der größte Anteil an Mikroverzerrungen im Material  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS1 gefunden. Die Literaturwerte von  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  Nanokristallen<sup>[120]</sup>, erhalten über eine Polymer-assistierte Fällungsmethode mit anschließender Calcination bei  $500\text{ °C}$  für 3 h, wurden weit übertroffen bzw. wesentlich kleinere Kristallite erhalten. Der Anteil an Mikroverzerrungen von, auf die

Werteangabe hier umgerechnet,  $\varepsilon_S = 14,0$  (04) steht einem Wert von  $\varepsilon_S = 357$  (51) für  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS1 gegenüber. Die ermittelte Kristallitgröße der Nanokristalle von 12 (2) nm wurde von  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS1 mit 2,978 (73) nm deutlich unterboten. Die Literaturwerte wurden dabei mit Hilfe einer Williamson-Hall-Analyse des Diffraktogramms erhalten. Im Vergleich zur keramischen Route und Nitratzersetzung wurden mit dieser Synthesemethode meist kleinere Kristallite mit z.T. erheblich höheren Werten für den Anteil an Mikroverzerrungen ermittelt. Das Extrembeispiel ist hier  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Wurden über die Nitratzersetzung 214 nm Kristallitgröße und  $\varepsilon_S = 0,0$  für die Mikroverzerrungen errechnet, lieferte die CS 77 nm Kristallitgröße und  $\varepsilon_S = 70,1$  für den Anteil an Mikroverzerrungen. Lediglich  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  MO weist eine kleinere Kristallitgröße und einen höheren Anteil an Mikroverzerrungen auf, als die mittels CS erhaltene Probe  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  CS1. Demzufolge ist die CS, in Hinblick auf die Erzeugung kleinerer Kristallite und eines höheren Anteils an Mikroverzerrungen, der thermischen Nitratzersetzung im Muffelofen wie auch der keramischen Route überlegen.

Weiterhin wurde die Ansatzgröße der Combustion Synthesis auf 10 g Oxid als Produkt ausgedehnt (CS10). Dafür wurden einige der erfolgreichen Synthesen CS1 ausgewählt. Die Ergebnisse der mikrostrukturellen Analyse dieser Materialien sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tab. 7: Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB) bzw. unter Verwendung der Scherrer-Gleichung), Mikroverzerrungen  $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der mittels Combustion Synthesis (10 g) erhaltenen Spinelle.

Probe	$D$ (IB) [nm]	$\varepsilon_S$ [ $4 \cdot 10^3$ ]	Raum- gruppe	detektierte Phasen
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ CS10	81,0 (22)	62,2 (21)	Fd-3m	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ CS10	198 (35)	45,7 (36)	Fd-3m	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; NiO; $\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ CS10 kub. tetr.	99 (27) 24,1 (46)	97 (21) 278 (54)	Fd-3m I41/amd	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ kub.; $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ tetr.; CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ CS10	95(11)	68,0 (47)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; CoO; Co
$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ CS10	33 (11)	217 (40)	Fd-3m	$\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ; CoO, Ni
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	14,3 (20)	310 (55)	Fd-3m	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ CS10	26,3 (44)	430 (26)	Fd-3m	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$

Beim Vergleich dieser Daten mit den mikrostrukturellen Parametern der Variante CS1 (Abb. 26) fallen zwei Sachverhalte auf. Einerseits wurden durch das scale-up vornehmlich größere Kristallite gebildet. Andererseits weisen die Materialien CS10 meist höhere Werte für den Anteil an Mikroverzerrungen auf. Einzige Ausnahme ist  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , wobei hier beim scale-

up zusätzlich die tetragonale Variante auftrat und somit einen direkten Vergleich verhindert hat.

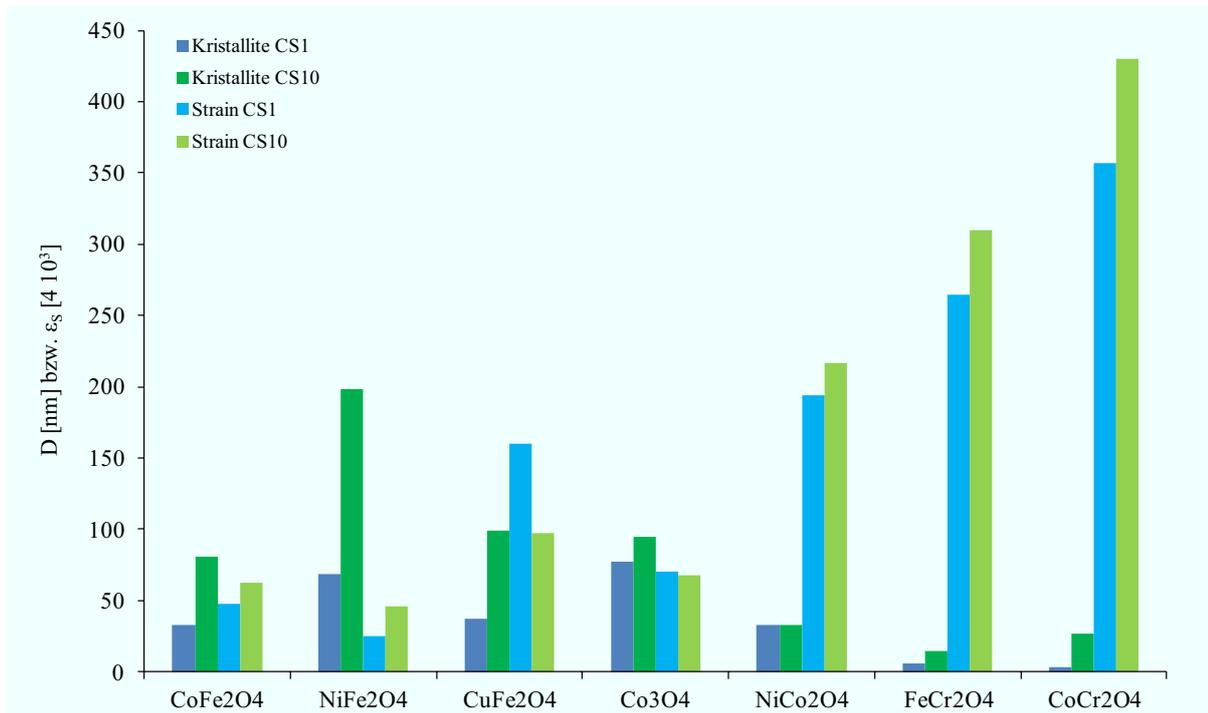


Abb. 26: Vergleich der mikrostrukturellen Parameter Kristallitgröße und Mikroverzerrungen für verschiedene Spinelle aus CS1 und CS10. (Daten vgl. Tab. 6 und Tab. 7).

Im Falle von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hatte das scale-up weit weniger drastische Folgen als für die weiteren Proben. Unter Annahme einer etwas langsameren Abkühlung, bedingt durch das höhere Volumen des größeren Ansatzes, ließe sich die Bildung größerer Kristallite erklären. Allerdings müsste in diesem Fall ebenso der Anteil an Mikroverzerrungen im Gegenzug durch thermisches Ausheilen sinken. Andererseits könnte eben dieses größere Volumen verbunden mit ebenso vergrößerter Oberfläche zu höheren Temperaturen im Inneren der Reaktionsmischung mit vergleichbar schnellem Abkühlen führen, sodass die Ionen während der Synthese beweglicher sind und eher zur Bildung von Defekten neigen, ohne ein verstärktes Annealing zu realisieren. Zur Überprüfung von Veränderungen durch thermische Belastungen wurden einige Proben einer Temperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h ausgesetzt (CS10 400C). Die sich dabei ergebenden Veränderungen sind in Tab. 8 im Vergleich zu den Ausgangswerten CS10 zusammengefasst. Hierbei zeigen sich mehrere Phänomene. Zunächst war bei Betrachtung von  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  festzustellen, dass die Hauptphase bei CS10 die kubische Phase war und die tetragonale Form als Nebenphase auftrat. Bei thermischer Belastung hat der Anteil an tetragonaler Phase signifikant zugenommen (Abb. 27). So erklärt sich auch die Abnahme der Kristallitgröße beider Phasen durch diese Phasenumwandlung.

Tab. 8: Vergleich der Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen  $\varepsilon_s$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der thermisch belasteten Spinelle mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien.

Probe	$D$ (IB) [nm]	$\varepsilon_s$ [4 10 <sup>3</sup> ]	Raum- gruppe	detektierte Phasen
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10				
kub.	99 (27)	97 (21)	Fd-3m	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> kub.; CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
tetr.	24,1 (46)	278 (54)	I41/amd	tetr.; CuO; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 400C				
kub.	43 (10)	163 (12)	Fd-3m	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> kub.; CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
tetr.	15,26 (50)	n. b. <sup>a</sup>	I41/amd	tetr.; CuO; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS10	95(11)	68,0 (47)	Fd-3m	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; CoO; Co
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS10 400C	101,4 (77)	51,5 (29)	Fd-3m	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; CoO; Co
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	26,3 (44)	430 (26)	Fd-3m	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 400C	9,21 (18)	242 (12)	Fd-3m	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

<sup>a</sup> Der Parameter ist in diesem Fall nicht berechenbar.

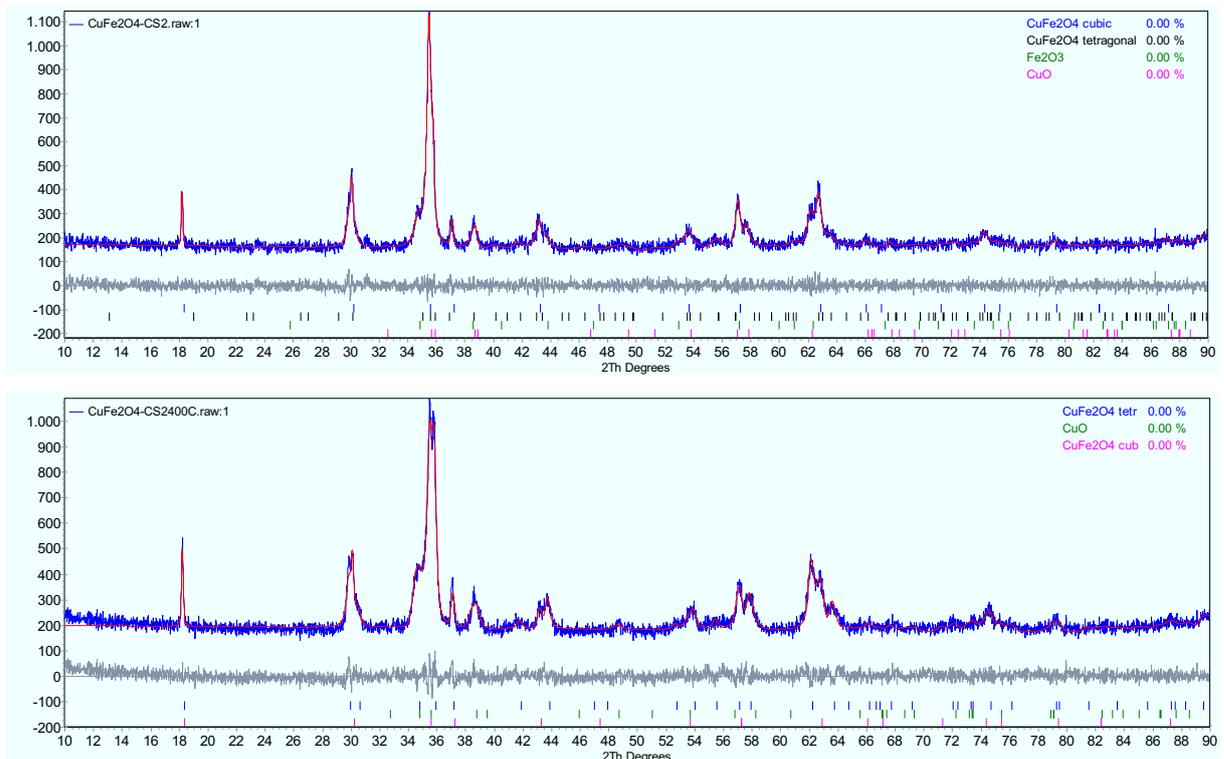


Abb. 27: Vergleich der Diffraktogramme von CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 (oben) und CS10 400C (unten).

Bei Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hat die Kristallitgröße als Folge von Sinterprozessen leicht zugenommen. Weiterhin war hier eine Oxidation der Nebenphasen CoO und Co zu beobachten. CoO konnte auch weiterhin nachgewiesen werden, allerdings in einem deutlich geringeren Anteil. Das metallische Co wurde nahezu komplett umgesetzt. Allen Proben ist gemeinsam, dass der Anteil an Mikroverzerrungen gesunken ist, wie dies bei thermischer Belastung durch

Ausheilen von Defekten zu erwarten war. Die Abnahme beträgt dabei bis zu 44%. Unlogisch erscheint die Abnahme der Kristallitgröße bei  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Denkbare Prozesse sind der Bruch von Kristalliten durch Auflösung lokaler Kristallverspannungen oder auch durchdringendes Wachstum mehrerer Kristallite (z.B. Zwillingsbildung und somit Unterbrechung der kohärent streuenden Domänen), das ein Vorliegen kleinerer Kristallite vortäuschte.

Im weiteren Verlauf wurde die Wiederholbarkeit der Methode CS10 und die Konsistenz der daraus berechneten mikrostrukturellen Parameter geprüft. Dazu wurde die Synthese von  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 wiederholt und eine weitere Synthese von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  im 5 g Maßstab (CS5) durchgeführt. Die Ergebnisse sind als Vergleich CS10 in Tab. 9 aufgeführt.

Tab. 9: Vergleich der Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen  $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der thermisch belasteten Spinelle mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien.

<b>Probe</b>	<b><math>D</math> (IB) [nm]</b>	<b><math>\varepsilon_S</math> [<math>4 \cdot 10^3</math>]</b>	<b>Raum- gruppe</b>	<b>detektierte Phasen</b>
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ CS10				
kub.	99 (27)	97 (21)	Fd-3m	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ kub.; $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
tetr.	24,1 (46)	278 (54)	I41/amd	tetr.; CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ CS10W				
kub.	176 (22)	53,9 (22)	Fd-3m	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ kub.; $\text{CuFe}_2\text{O}_4$
tetr.	80 (22)	96 (13)	I41/amd	tetr.; CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	14,3 (20)	310 (55)	Fd-3m	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10W	12,17 (36)	322 (12)	Fd-3m	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS5	18,61 (66)	364 (10)	Fd-3m	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$

Dabei zeigten sich bei  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Parallelen bezüglich der gefundenen Phasen, aber auch deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur. So sind die Kristallite signifikant größer, wohingegen ein geringerer Anteil an Mikroverzerrungen berechnet wurde. Als sehr gut wiederholbar erwies sich  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10. Im Rahmen der berechneten Fehler wurden nahezu identische Werte für die mikrostrukturellen Parameter gefunden und auch die detektierten Phasen haben sich nicht unterschieden. Interessanterweise wurden für die Variante CS5 noch mehr Mikroverzerrungen, sowie etwas größere Kristallite, berechnet. Beide Werte liegen etwas oberhalb der Werte für CS10 und noch deutlicher oberhalb von CS1 (vgl. Tab. 6).

Im Folgenden wird die Synthese von Spinellen durch mechanochemische Methoden in der Kugelmühle (MS) beleuchtet. Dabei wurde die Synthese so gestaltet, dass die jeweiligen individuellen Oxide als Reaktanden eingesetzt wurden. Dadurch sollte grundlegend geprüft

werden, ob unter mechanochemischen Bedingungen die Bildung von Spinellen möglich ist. Weiterhin sollte auf dieser Basis auf nachfolgende Calcinationsschritte zur weiteren Phasenbildung, die aber auch, wie bereits gezeigt, zum Ausheilen von Defekten und Kristallitwachstum führen, verzichtet werden. Zu Vergleichszwecken und aus Mangel des stabilen Vorliegens der individuellen Oxide wurde das Material  $\text{Co}_3\text{O}_4$  K lediglich mechanochemisch „behandelt“. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 dargestellt.

Tab. 10: Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen  $\epsilon_s$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der mechanochemisch erhaltenen Materialien.

Probe	$D$ (IB) [nm]	$\epsilon_s$ [ $4 \cdot 10^3$ ]	Raum- gruppe	detektierte Phasen
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MS	11,3 (10)	282 (44)	Fd-3m	$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; CuO
$\text{Co}_3\text{O}_4$ MS	12,6 (22)	354 (54)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; $\text{ZrO}_2$
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ MS	-	-	R-3c	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; FeO
$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ MS	-	-	Fd-3m, R-3c	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Lediglich im Falle des  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  konnte eine Synthese aus CuO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  realisiert werden, wie mittels PXRD nachgewiesen werden konnte (Abb. 28). Hierbei hat sich interessanterweise lediglich die kubische Form als alleinige Spinellphase gebildet. Die mögliche Nebenphase  $\text{ZrO}_2$ , resultierend aus dem Abrieb des Mahlmaterials (vgl. Experimententeil), wurde in die Anpassung mit einbezogen, konnte aber im Diffraktogramm nicht nachgewiesen werden.

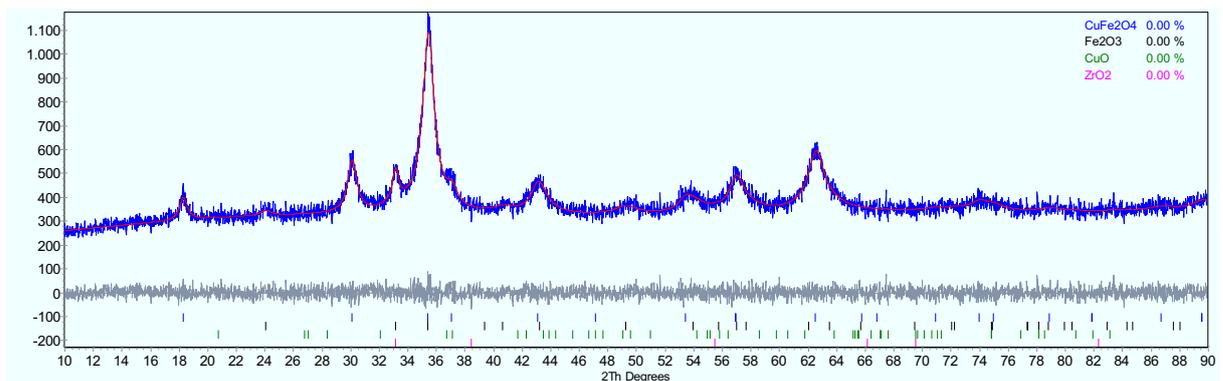


Abb. 28: Angepasstes Pulverdiffraktogramm von  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  MS mit Nebenphasen.

Die Chromite  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  wurden auf Grund der extremen Härte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Mohs-Härte 9,5) nicht gebildet (Abb. 29). Diese Härte hat den Bruch von Kristallen und somit die Bildung reaktiver Oberflächen verhindert, sodass keine Reaktion möglich war. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Befund aus der Literatur, dass  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  unter mechanochemischen Bedingungen sehr stabil und somit unreaktiv sein kann<sup>[60]</sup>. Die einzige

beobachtete Reaktion war eine Oxidation von für die Synthese von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  eingesetztem  $\text{FeO}$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

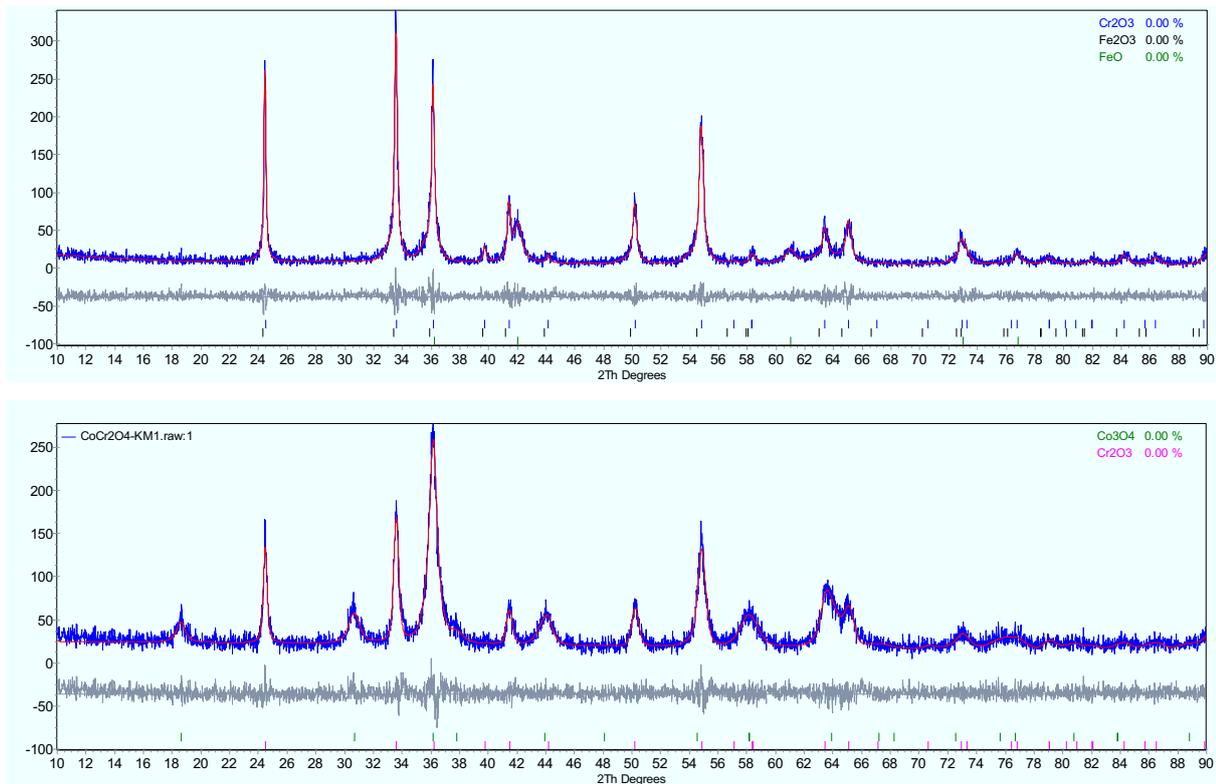


Abb. 29: Anpassung der Pulverdiffraktogramme von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  MS (oben) und  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  MS (unten) mit den gefundenen Phasen.

Im Diffraktogramm von  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  MS wurde zwar eine Spinellphase gefunden, diese war allerdings dem eingesetzten  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zuzuordnen. Im Falle der mechanochemischen „Behandlung“ von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  wurden drastischere Bedingungen und längere Reaktionszeiten gewählt (vgl. Experimentaltteil), sodass hier  $\text{ZrO}_2$  als Abrieb im Diffraktogramm nachgewiesen werden konnte (Abb. 30).

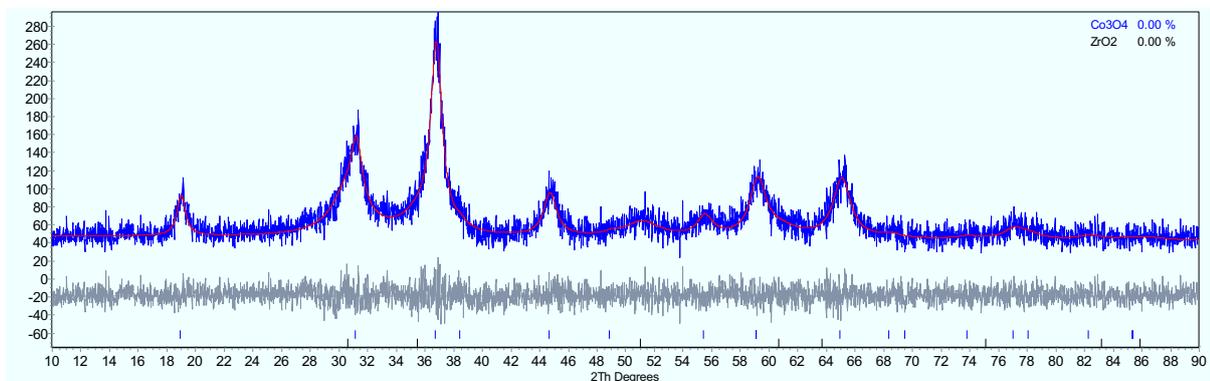


Abb. 30: Angepasstes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  MS mit der Nebenphase  $\text{ZrO}_2$ .

Schließlich wurden die Produkte der Ultraschall-assistierten Synthese von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mittels verschiedener Cobaltquellen (Cobaltacetat US2 und Cobaltnitrat US3) sowie deren bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 h thermisch belastete Gegenstücke analysiert. Diese Resultate sind in Tab. 11 aufgeführt.

Tab. 11: Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen  $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der Ultraschall-assistierten Synthese von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Probe	$D$ (IB) [nm]	$\varepsilon_S$ [ $4 \cdot 10^3$ ]	Raum- gruppe	detektierte Phasen
$\text{Co}_3\text{O}_4$ US2	9,76 (27)	130 (15)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; $\text{CoO}(\text{OH})$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ US3	10,37 (41)	63 (34)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; $\text{CoO}(\text{OH})$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ US2 400C	22,87 (32)	137,9 (34)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ US3 400C	20,64 (44)	100,6 (66)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$

Es ist zu sehen, dass sich nach der abschließenden Trocknung bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  die Spinellphase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ausbildete. Die Breite der Reflexe im Diffraktogramm (Abb. 31 oben) weist bereits auf kleine Kristallite hin. Weiterhin wurde bei den Ausgangsproben zunächst noch die Vorläuferverbindung  $\text{CoO}(\text{OH})$  in erheblichen Mengen gefunden, die bei den thermisch nachbehandelten Proben verschwunden war und phasenreines  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zurückließ (Abb. 31).

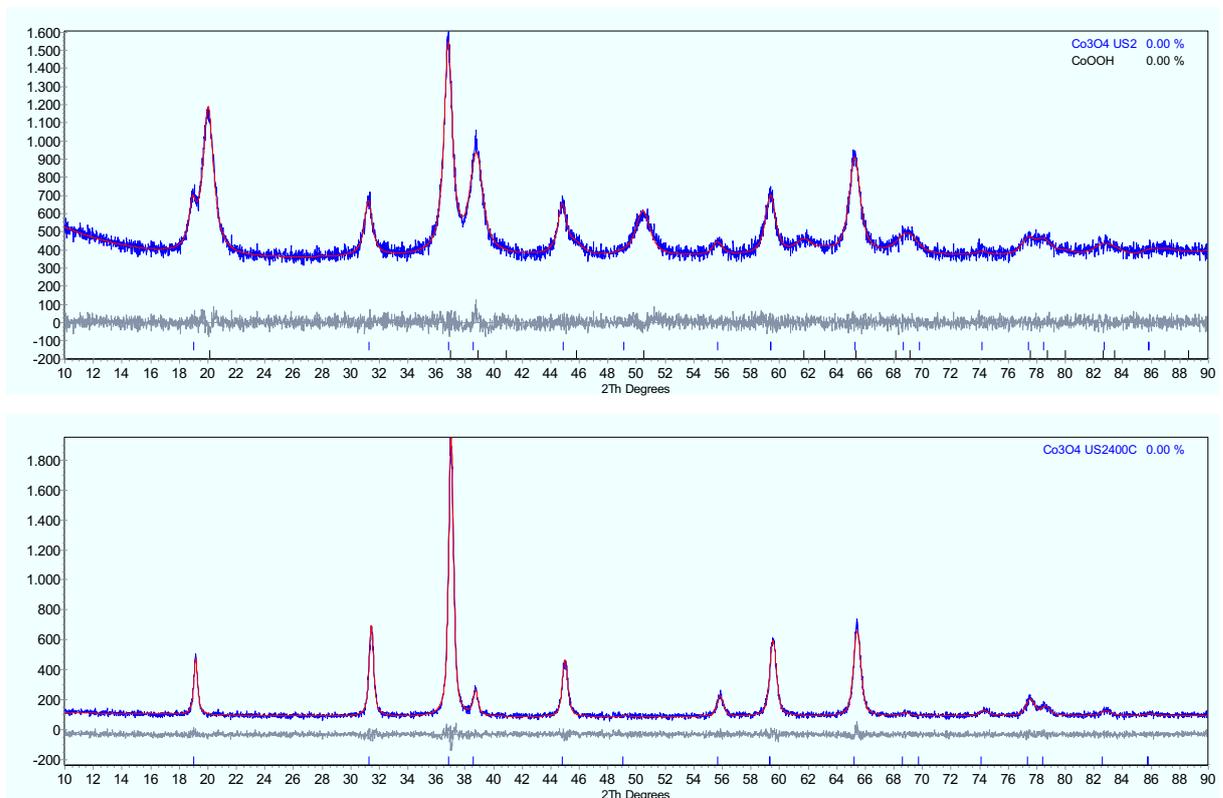


Abb. 31: Vergleich der angepassten Diffraktogramme von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  US2 (oben) und US2 400C (unten).

Auffallend ist beim Vergleich der beiden eingesetzten Cobaltquellen, dass sich die Kristallitgrößen sowohl vor als auch nach thermischer Belastung unabhängig von der eingesetzten Cobaltquelle in der jeweils gleichen Region bewegen und sich bei thermischer Belastung verdoppelt haben. Bei Betrachtung der Mikroverzerrungen wurde bei Verwendung von Cobaltacetat stets ein signifikant höherer Anteil an Mikroverzerrungen gefunden, der bei US3 (Conaltnitrat) bei thermischer Belastung aber deutlich größere Werte erreicht hat. Im Falle von US2 veränderte sich dieser Wert nahezu nicht.

Abschließend zu diesem Kapitel soll ein finaler Vergleich über alle Synthesemethoden anhand von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  angestellt werden, das diesen Überblick als Vertreter, der mittels aller Methoden und Nachbehandlungen darstellbar war, erlaubt. Zusätzlich wurden zwei weitere Varianten der Combustion Synthesis mit erhöhtem Nitrat-Glycinverhältnis (1:1,11 und 1:1,4) mit anschließender thermischer Belastung durchgeführt (CS1a 400C und CS1b 400C). Die Ergebnisse sind in Tab. 12 aufgeführt.

Tab. 12: Kristallitgröße  $D$  (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen  $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aus den verschiedenen Methoden.

<b>Probe</b>	<b><math>D</math> (IB) [nm]</b>	<b><math>\varepsilon_S</math> [4 10<sup>3</sup>]</b>	<b>Raum- gruppe</b>	<b>detektierte Phasen</b>
$\text{Co}_3\text{O}_4$ K	59,9 (13)	0,0 (14)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ MO	214 (19)	0,0 (55)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ CS1	77 (13)	70,1 (86)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; Co; CoO
$\text{Co}_3\text{O}_4$ CS1a 400C	18,76 (30)	113,2 (54)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ CS1b 400C	65,5 (45)	90,3 (43)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ CS10	95(11)	68,0 (47)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; CoO; Co
$\text{Co}_3\text{O}_4$ CS10 400C	101,4 (77)	51,5 (29)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; CoO; Co
$\text{Co}_3\text{O}_4$ MS	12,6 (22)	354 (54)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; $\text{ZrO}_2$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ US2	9,76 (27)	130 (15)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; CoO(OH)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ US3	10,37 (41)	63 (34)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$ ; CoO(OH)
$\text{Co}_3\text{O}_4$ US2 400C	22,87 (32)	137,9 (34)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$
$\text{Co}_3\text{O}_4$ US3 400C	20,64 (44)	100,6 (66)	Fd-3m	$\text{Co}_3\text{O}_4$

Der Vergleich zeigt deutlich, dass die klassisch-keramische Route, wie auch die thermische Nitratzersetzung, nahezu defektfreie Materialien lieferten, mit einem nicht mehr nachweisbaren Anteil an Mikroverzerrungen. Zudem wurden recht große Kristallite erhalten. Sowohl die CS als auch Ultraschall-assistierte Synthese und mechanochemische Synthese lieferten einen weitaus höheren Anteil an Mikroverzerrungen und somit defektreichere Materialien. Der Spitzenwert wurde hierbei durch die mechanochemische Behandlung erreicht. Die kleinsten Kristallite waren über Ultraschall-assistierte Synthese zu erreichen,

wobei ein hoher Anteil der Vorläuferverbindung  $\text{CoO}(\text{OH})$  verblieb, der über thermische Nachbehandlung, auf Kosten der Kristallitgröße, entfernt werden konnte. Auch die CS lieferte mitunter kleine Kristallitgrößen und hohe Werte für die Mikroverzerrungen. Daher sind alle drei Methoden zur Synthese defektreicher Spinelle geeignet und bieten somit ein breites Feld für die Untersuchung der Einflüsse dieser Parameter auf die katalytischen Eigenschaften wie auch auf das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld. Die CS erwies sich als die stofflich flexibelste Methode zur Synthese verschiedener Spinelle.

Weiterhin ist in der Literatur bekannt, dass ein Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Mikroverzerrungen bestehen kann<sup>[121]</sup>. Die Untersuchung dieses Zusammenhangs ist in Abb. 32 dargestellt.

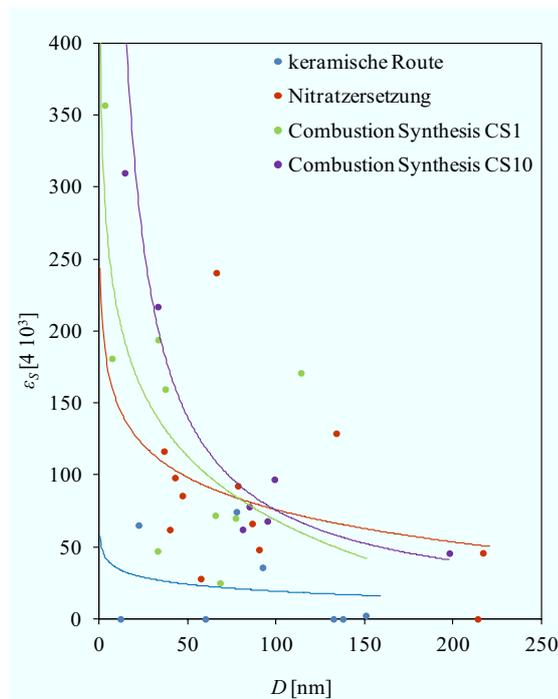


Abb. 32: Korrelation zwischen  $D$  und  $\epsilon_S$  für die vier Synthesemethoden keramische Route, thermische Nitratzersetzung, Combustion Synthesis und scaled-up Combustion Synthesis (vgl. Daten in Tab. 4 - Tab. 12).

Aus dem Zusammenhang zwischen  $D$  und  $\epsilon_S$  wird deutlich, dass mit Hilfe der scaled-up CS bei kleinen Kristallitgrößen die höchsten Werte für  $\epsilon_S$  im Vergleich der vier Methoden erreicht werden konnten. Die kommerziellen Proben haben auch bei kleinen Kristallitgrößen mit großem Abstand die niedrigsten Werte erreicht. Die Ergebnisse der Nitratzersetzung ordnen sich als zweitniedrigste Werte zwischen keramischer Route und CS ein. Auf Grund dieses Befundes und der bereits erwähnten stofflichen Flexibilität eignet sich die Combustion Synthesis hier am besten zur Herstellung defektreicher Materialien.

### 3.2. Spinelle als Katalysatoren in Flüssigphasenreaktionen

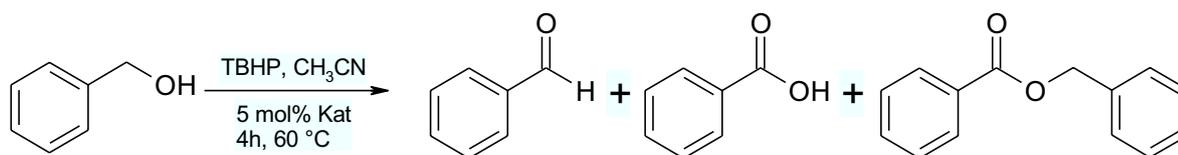
Spinelle können vielseitig und erfolgreich als Katalysatoren in der Gasphase eingesetzt werden<sup>[30;43;122;123]</sup>. Bezüglich der Katalyse in flüssiger Phase mit Spinellen existiert dabei weit weniger Erfahrung. Bereits 1974 wurde aber von einem Cobalt-Eisen-Spinell berichtet, der die Wasserstoffperoxidzerersetzung in flüssiger Phase katalysiert<sup>[124]</sup>. Im Jahre 1998 wurde über den Einsatz eines Kupfer-Chrom-Eisen-Spinells zur Friedel-Crafts-Alkylierung in flüssiger Phase berichtet<sup>[125]</sup>. In der neueren Literatur finden sich weitere, wenn auch wenige Beispiele für die Einsatzmöglichkeiten von Spinellen als Katalysatoren in der Flüssigphase. Eisenmodifiziertes Cobaltoxid (Co/Fe = 2:1) mit eingebautem Fe<sup>3+</sup> auf oktaedrischen Co<sup>3+</sup>-Gitterplätzen kann als Katalysator zur Behandlung von Abwasser eingesetzt werden<sup>[28]</sup>. Mit Hilfe dieses Spinells können innerhalb von 6 min 80% des als Modellverunreinigung zugegebenen Phenols bei 40 °C abgebaut werden, weit unterhalb der sonst üblichen Abbauparametern von 160 – 300 °C. Untersuchungen zum Einfluss von Gittersauerstoff in der Flüssigphasenkatalyse haben gezeigt, dass auch hier eine Art Mars-van-Krevelen Mechanismus ablaufen kann<sup>[126]</sup>. Mit Hilfe eines Nickel-Cobalt-Spinells lässt sich *p*-Nitrophenol durch Natriumborhydrid zu *p*-Aminophenol in einer Flüssigphasenreaktion bei Raumtemperatur reduzieren<sup>[25]</sup>. Die benötigte Reaktionszeit für die Reduktion kann dabei von 5,5 h ohne Katalysator auf 60 s verkürzt werden. Cobalt- und Mangan-substituierte Ferrite lassen sich in der aeroben Oxidation von Monoterpenen wie Caren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen und Limonen einsetzen<sup>[127]</sup>. Dabei wird ohne Lösungsmittel gearbeitet und der Katalysator kann nach beendeter Reaktion auf Grund seiner Eigenschaften magnetisch abgetrennt werden. Im Rahmen der katalytischen Tests werden die Selektivitäten bezüglich allylischer Oxidation bzw. Epoxidierung untersucht. Nickel-substituiertes Kupferchromit wurde in flüssiger Phase zur Oxidation von Ethylbenzen eingesetzt<sup>[26]</sup>. Als Oxidationsmittel dient hierbei *tert*-Butylhydroperoxid. Über verschiedene Substitutionsgrade und Lösungsmittel bzw. ohne Lösungsmittel können verschiedene Selektivitäten zu den Produkten Acetophenon bzw. 1-Phenylethanol erhalten werden. Die Zersetzung von Wasserstoffperoxid wurde ein weiteres Mal unter Einsatz von Cobaltferrit als Katalysator untersucht<sup>[24]</sup>. Dabei zeigte die katalytische Aktivität starke Abhängigkeit von der Calciniertemperatur und ebenso eine Abhängigkeit von den Syntheseparametern des Katalysators. Die Oxidation von Styrol mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde mit dem Spinell CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als Katalysator untersucht<sup>[29]</sup>. Dabei wurde das Oxidationsmittel im Verhältnis 1:1 zu Styrol eingesetzt und die Reaktion bei 40 bzw. bis 70 °C mit einer Dauer von 18 h durchgeführt. Hierbei wurden mit Aceton als Lösungsmittel die besten Ergebnisse in

Hinblick auf Umsatz und Selektivität zu Benzaldehyd erzielt. Es wurden Umsätze bis nahe 40% und Selektivitäten zu Benzaldehyd von über 90% beobachtet. Styrolepoxid wird bei dieser Arbeit nicht explizit als Produkt gefunden. Angegebene Calciniertemperaturen von 600 – 900 °C lassen hier ebenfalls vermuten, dass höhere katalytische Aktivität durch diese thermische Behandlung verloren geht. Als weitere Oxidationsreaktion wurde die Oxidation von Methylenblau mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und titansubstituiertem Magnetit als Katalysator untersucht<sup>[128]</sup>. Dieser Prozess wird auf eine über Hydroxylradikale verlaufende heterogene Fenton-Reaktion zurückgeführt. Mit steigendem Titangehalt zeigt sich dabei eine steigende Aktivität im Abbau von Methylenblau. Eine Ausgangslösung mit einem Gehalt von 100 mg/l wird innerhalb von 5 Minuten auf den halben Gehalt abgebaut. Eine interessante Anwendung von Cobalt-, Kupfer-, Nickel- und Zinkferrit findet sich als Lewis-saure Katalysatoren in der Zuckerchemie<sup>[129]</sup>. Die Katalysatoren werden auf SiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> geträgert. Es wurde D-Glucose in Toluol mit Fettalkoholen (C<sub>8-14</sub>) unter Bildung von Alkyl-poly-β-D-glykopyranosiden zur Reaktion gebracht. Die katalytische Aktivität der Materialien wird vornehmlich auf ein Springen von Fe<sup>3+</sup>-Ionen von Oktaeder- auf Tetraederplätze im Spinell zurückgeführt. Dabei zeigte ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als Katalysator die höchsten Umsätze bezüglich einer glykosidischen Bindungsknüpfung. Diese Befunde veranschaulichen, dass Spinelle sich auch als Katalysatoren für Flüssigphasenreaktionen eignen und verschiedene Reaktionstypen katalysieren können.

### 3.2.1. Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd

Um die Einflüsse der unter Kapitel 3.1. ermittelten mikrostrukturellen Eigenschaften auf die katalytische Aktivität in der Flüssigphase zu prüfen, wurde die selektive Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd betrachtet. Dabei handelt es um eine gut untersuchte Reaktion, die die Bewertung der katalytischen Aktivität verschiedener Katalysatoren erlaubt<sup>[130-134]</sup>. Es wurde in Bezug auf die Literatur zunächst H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in dreifacher Menge bezüglich des Substrates sowie 5 mol% Katalysator verwendet<sup>[32]</sup>. Die Reaktionen wurden bei 60 °C durchgeführt. Weiterhin kam zum Vergleich das Oxidationsmittel *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) zum Einsatz und es wurden verschiedene Reaktionszeiten untersucht. In Abb. 33 sind die Ergebnisse der Variation der Reaktionsbedingungen zum Vergleich aufgeführt. Mit dem Oxidationsmittel TBHP konnten weit höhere Selektivitäten bei kürzeren Reaktionszeiten erreicht werden. Anhand dieser Erkenntnis konnten Standardbedingungen für den Vergleich

der katalytischen Aktivität der verschiedenen Materialien festgelegt werden (Schema 7), die nachstehend angeführt werden.



Schema 7: Katalytische Selektivoxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit Spinellen als Katalysator.

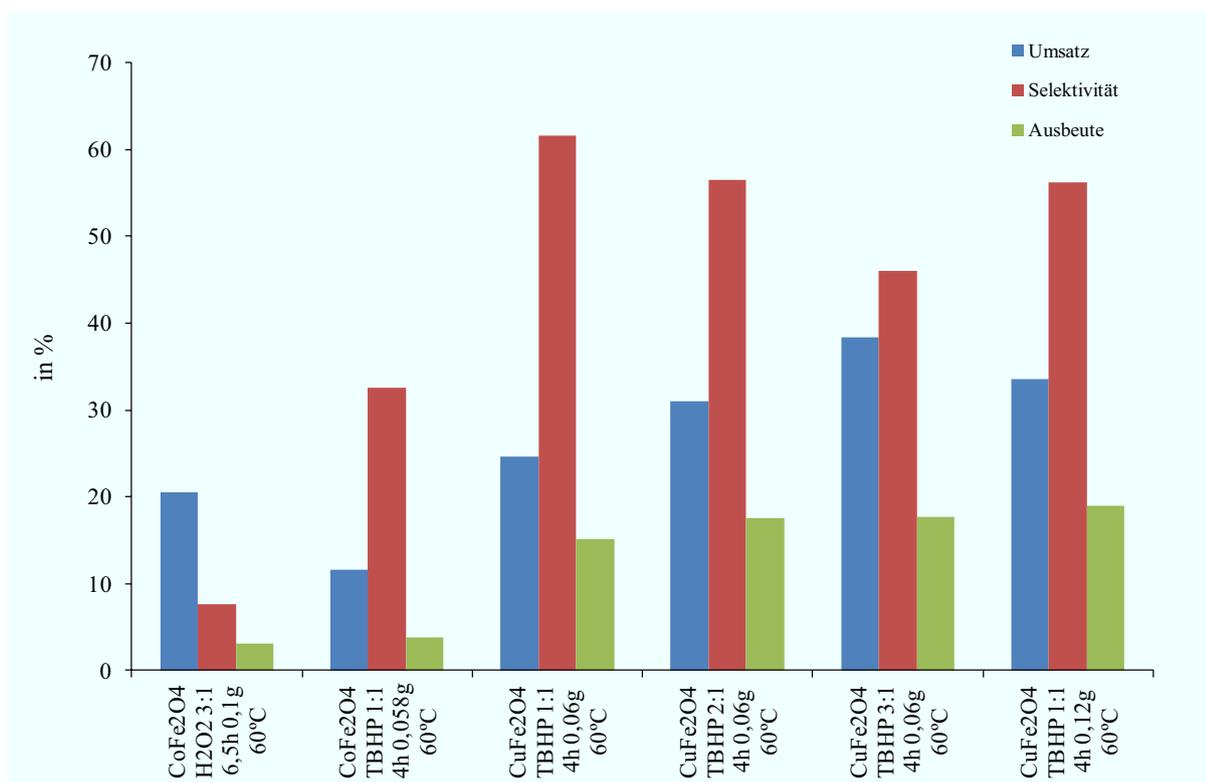


Abb. 33: Variation der Reaktionsbedingungen bei der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd.

In Abb. 33 ist deutlich zu erkennen, dass mit TBHP erheblich bessere Selektivitäten (bis über 60%) erreicht werden konnten. Zudem bestand hier die Möglichkeit, das Oxidationsmittel stöchiometrisch einzusetzen. Dies ist von großem Vorteil, da eine Erhöhung der Oxidationsmittelmenge auf 3:1 im geprüften Fall der Reaktion mit CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> K als Katalysator zwar zu einer Steigerung des Umsatzes von 25% auf 38% führte, aber die Selektivität von 62% auf 46% sank. Die Ausbeute an Benzaldehyd erhöhte sich nur unbedeutend im Vergleich zum eingesetzten Überschuss. Ein ähnlicher Befund liegt im Falle einer Verdopplung der Katalysatormenge auf 10 mol% vor. Der Umsatz erhöhte sich von 25% auf 34% aber die Selektivität sank auf 56%, sodass eine Erhöhung der Katalysatormenge nicht gerechtfertigt ist. Daher wurden als Standardreaktionsbedingungen 5 mol% Katalysator auf 5 mmol Substrat in 10 ml Acetonitril festgesetzt. Das Oxidationsmittel TBHP wird im Verhältnis 1:1 eingesetzt und die Reaktion bei 60 °C für 4 h im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Ein

Blindversuch unter diesen Bedingungen lieferte 8% Umsatz bei 16% Selektivität. Eine Zusammenstellung der verwendeten Katalysatoren, sowie deren Charakteristika, ist in Tab. 13 vorgenommen. Die Ergebnisse zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der verschiedenen Spinelle der keramischen Route sind in Abb. 34 zusammengefasst.

Tab. 13: Verwendete Katalysatoren, mikrostrukturelle Untersuchung, BET-Oberfläche und Partikelgröße  $d_{50}$ .

<b>Katalysator</b>	<b><math>D</math> [nm]</b>	<b><math>\epsilon_s</math> [4 10<sup>3</sup>]</b>	<b>BET [m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>]</b>	<b><math>d_{50}</math> [µm]</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	22,14 (25)	65,2 (42)	43,6	98,2
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	150,7 (30)	2,4 (23)	3,66	17,6
(Ni,Fe)(Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	92,3 (14)	35,8 (11)	3,72	6,01
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	11,87 (45)	0,0 (13)	29,51	13,7
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	59,9 (13)	0,0 (14)	8,08	9,48
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K <sup>a</sup>	77,5 (30)	74,5 (37)	3,94	0,802
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	137,7 (24)	0,0 (62)	3,94	0,67
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	132,4 (59)	0,0 (14)	2,79	0,936
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MO <sup>a</sup>	-	-	4,32	36,4
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	46,9 (22)	85,7 (50)	7,34	223
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	39,8 (18)	62,1 (59)	5,76	29,3
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	134 (67)	129 (21)	0,93	162
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	36,5 (19)	116,6 (65)	3,39	126
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MO	214 (19)	0,0 (55)	2,63	84,2
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	42,7 (38)	98,2 (77)	2,94	36,7
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	57,3 (74)	28 (72)	6,17	125
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO <sup>a</sup>	78,3 (50)	92,5 (55)	8,27	0,505
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	66,1 (56)	240,6 (51)	16,6	18,2
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO				
tetr.	217 (47)	45,9 (41)	7,53	0,512
kub.	156 (48)	175,9 (72)		
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	86,4 (62)	66,3 (35)	3,79	60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CS1 <sup>a</sup>	-	-	11,98	81,4
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	32,88 (42)	47,2 (35)	13,02	104
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	68,2 (17)	25,0 (28)	6,3	93,6
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	37,2 (25)	159,7 (91)	6,42	72,4
FeCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	114 (34)	171 (11)	5,72	81,4
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS1	77 (13)	70,1 (86)	2,63	105
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	33,2 (59)	194 (18)	2,78	138,4
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1 <sup>a</sup>	-	-	9,13	76,8
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	7,08 (26)	181 (15)	126,9	78,4
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	2,978 (73)	357 (51)	141,57	89,69
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1 <sup>a</sup>	-	-	55,48	86,9
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1 <sup>a</sup>	-	-	51,73	74,3

<sup>a</sup> Es wurde kein Spinell erhalten.

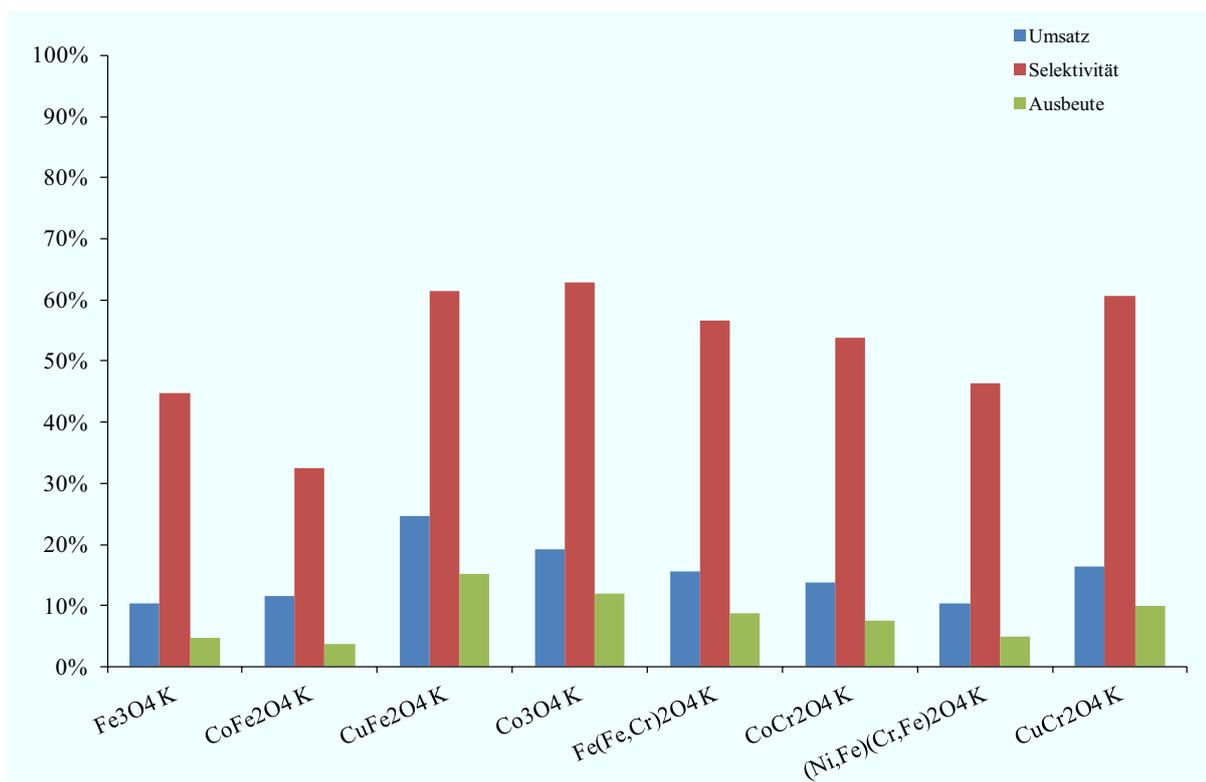


Abb. 34: Übersicht der Aktivitäten der kommerziellen Katalysatoren K für die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd. Reaktionsbedingungen: 5 mmol Benzylalkohol, 5 mmol TBHP (70 m% wässrige Lösung), 5 mol% Katalysator, 10 ml Acetonitril, 4 h bei 60 °C.

Es zeigt sich in dieser Reihe, dass der Spinell CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> K den höchsten Umsatz sowie die größte Ausbeute an Benzaldehyd lieferte. Bezüglich der Selektivitäten lag er gleichauf mit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> K und CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> K. Die erreichten Werte befinden sich aber, besonders in Bezug auf die Umsätze, deutlich unter den Werten von Hankare *et al.* Die Nachstellung der Bedingungen (hier 6,5 h Reaktionszeit, in der Literatur 8 h, vgl. Abb. 33) mit einem der aktivsten in der Literaturstelle beschriebenen Katalysator CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zeigte große Diskrepanzen. Die 21% Umsatz und 8% Selektivität liegen weit unter den angegebenen Werten von 77% Umsatz und 98% Selektivität. Im Vergleich der hier mit den festgelegten Standardbedingungen untersuchten Materialien schneidet dieser am schlechtesten ab. Vergleicht man aber die hier gefundenen Werte mit anderen Literaturstellen zur Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd, finden sich Umsätze und Selektivitäten in ähnlichen Größenordnungen<sup>[135-137]</sup>. Am ehesten kann ein Vergleich mit geschichteten Doppelhydroxiden angestellt werden<sup>[138]</sup>. Es finden hier nach 5 h Reaktionszeit (TBHP:Substrat = 1,3:1, höhere Katalysatormenge und 94 °C Reaktionstemperatur) Umsätze im Bereich von 10 bis 60% sowie Selektivitäten von 70 bis > 99%. Hierbei würden sich die erzielten Ergebnisse im Mittelfeld einordnen. Die höchste hier erreichte Selektivität betrug

63% und der höchste Umsatz 25%. Beide Werte bieten reichlich Raum zur Verbesserung. Die Differenz der Selektivität zu 100% entfällt auf das Produkt der Folgeoxidation zu Benzoesäure.

Die Ergebnisse der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit den verschiedenen Mischoxiden der thermischen Nitratzersetzung und TBHP als Oxidationsmittel sind in Abb. 35 zusammengestellt.

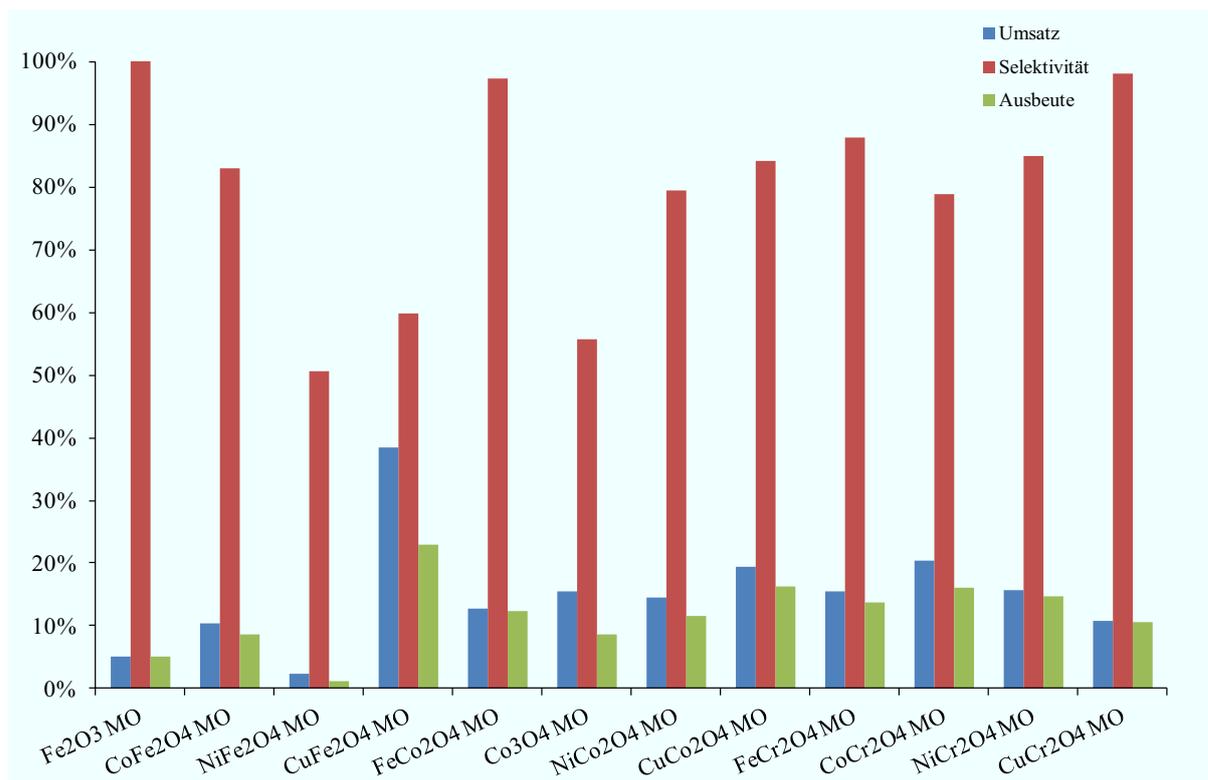


Abb. 35: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in der Flüssigphase mit Materialien aus der thermischen Nitratzersetzung (MO) als Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 mmol Benzylalkohol, 5 mmol TBHP (70 m% wässrige Lösung), 5 mol% Katalysator, 10 ml Acetonitril, 4 h bei 60 °C.

Hierbei zeigt sich, dass mit den Proben Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MO, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO und FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO die höchsten Selektivitäten von 97 bis > 99% erzielt wurden. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO zeigte mit Abstand den höchsten Umsatz von 39%, allerdings bei geringerer Selektivität von 60%. Die Proben CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO, CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO und CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO lieferten die besten Ausbeuten an Benzaldehyd.

Um einen Einfluss der Synthesemethode des Katalysators auf seine katalytischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die über Combustion Synthesis hergestellten

Katalysatoren (Bezeichnung CS1) mit den kommerziell erhältlichen sowie durch thermische Nitratzerlegung synthetisierten Spinellverbindungen (Bezeichnung K bzw. MO) verglichen. In Abb. 36 sind im Vergleich dazu die Ergebnisse zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der über CS erhaltenen Verbindungen zusammengefasst.

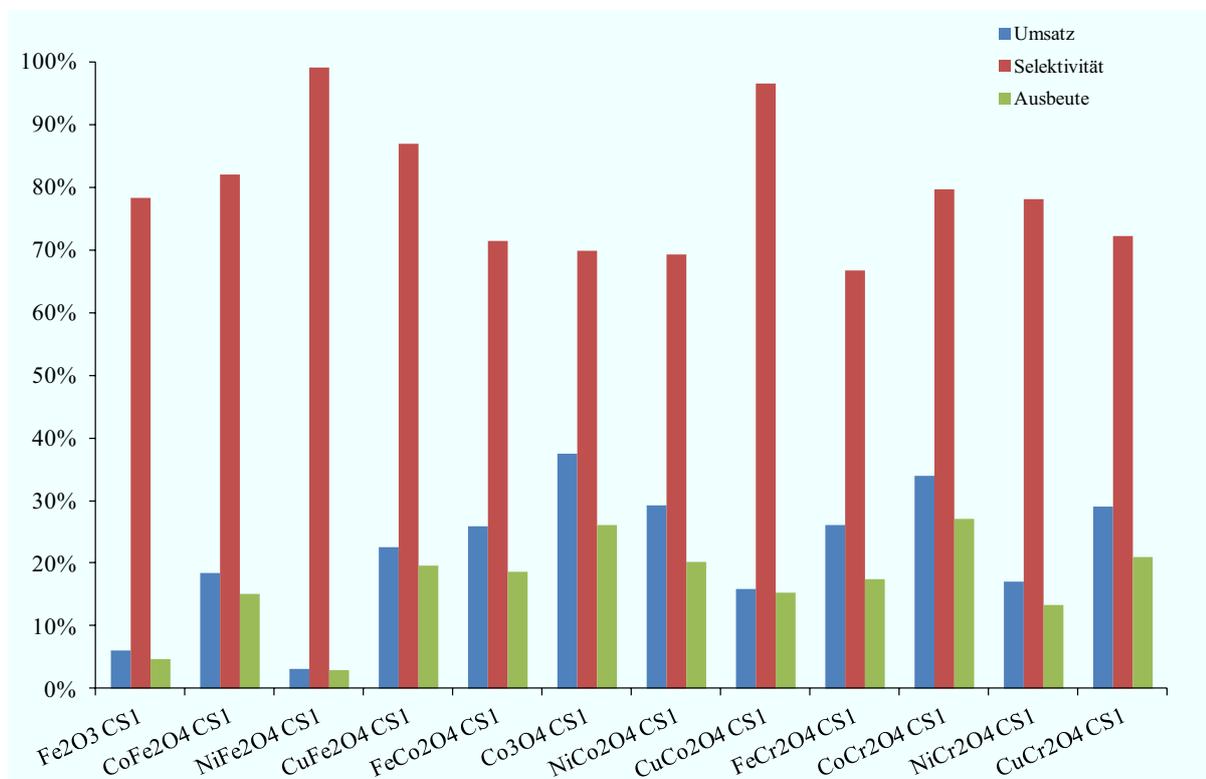


Abb. 36: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in der Flüssigphase mit Materialien aus der Combustion Synthesis (CS1) als Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 mmol Benzylalkohol, 5 mmol TBHP (70 m% wässrige Lösung), 5 mol% Katalysator, 10 ml Acetonitril, 4 h bei 60 °C.

In dieser Untersuchungsreihe zeichneten sich besonders Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> CS und CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS durch höhere Umsätze > 30% aus. Im Bereich der Selektivitäten erreichten NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS, CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS gefolgt von CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS die besten Ergebnisse mit jeweils mindestens 80%. Auffällig ist dabei das häufige Auftreten von Cu und Co in der jeweiligen Reihung der Spitzenwerte. Dies lässt auf eine besondere Eignung dieser beiden Elemente für diese Reaktion schließen. Der Vergleich der kommerziellen Proben mit den über CS hergestellten Katalysatoren fällt nahezu ausnahmslos und oft sehr deutlich zu Gunsten der mit CS präparierten aus. Lediglich Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> K zeigte einen höheren Umsatz als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CS, was aber mit dem Vorliegen einer völlig anderen Phase (Magnetit in K, Hämatit/Maghemit in CS) zu erklären ist. So zeigten sich in allen weiteren getesteten Verbindungen zumindest vergleichbare oder erhöhte Umsätze sowie stets erhöhte Selektivitäten. Es ist zu erwähnen, dass bei einigen eingesetzten Katalysatoren aus der CS (besonders der Cobaltite) neben

Benzoessäure auch Benzylbenzoat in relevanten Mengen als Nebenprodukt gefunden wurde. Dabei bereitete speziell die Probe  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  CS Probleme, da während der Katalyse eine grün gefärbte Lösung erhalten wurde, was auf eine Herauslösung von Metallionen hindeutet. Wie in Kapitel 3.1.2. dargelegt, wurde für diese Probe keine Spinellstruktur erhalten und bestätigt somit die Annahme einer Herauslösung in der Form, dass metallisches Cu und Co detektiert wurde, das unter den hier gewählten Bedingungen aufgelöst werden kann.

Beispielhaft für die verbesserte Aktivität der mittels Combustion Synthesis hergestellten Katalysatoren sollen zwei Paarungen herausgegriffen werden. Der Vergleich von  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  K und CS, sowie  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  K und CS ist in Abb. 37 dargestellt.

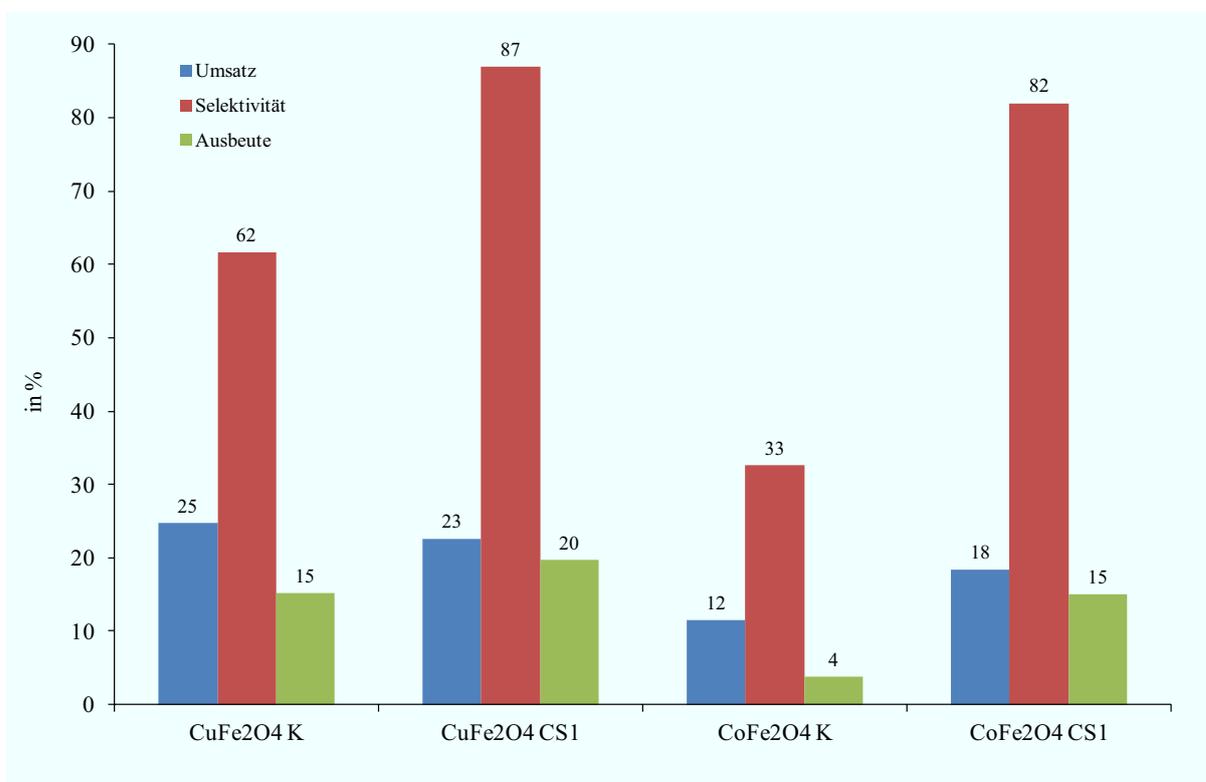


Abb. 37: Einfluss der Katalysatorsynthesemethode für  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Reaktionsbedingungen: 5 mmol Benzylalkohol, 5 mmol TBHP (70 m% wässrige Lösung), 5 mol% Katalysator, 10 ml Acetonitril, 4 h bei 60 °C.

Der Vergleich zeigt deutlich den Einfluss der Synthesemethode. Für  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  konnte bei vergleichbarem Umsatz eine Steigerung der Selektivität von 62 auf 87% erreicht werden. Für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  konnte der Umsatz um 25% erhöht und die Selektivität drastisch von 33 auf 82% gesteigert werden. Dadurch ergibt sich eine Ausbeutesteigerung um nahezu den Faktor 4. Somit sind die über CS hergestellten Materialien deutlich besser als Katalysatoren für die Benzylalkoholoxidation zu Benzaldehyd geeignet als die getesteten kommerziell erhältlichen Materialien. Die Selektivitäten zeigten sich bei diesen Materialien in vielen Fällen ähnlich

hoch, wie bei der Verwendung der MO-Materialien. Allerdings wurden bei Einsatz der Katalysatoren CS1 meist höhere Umsätze erreicht. Insgesamt wird eine deutliche Steigerung der Aktivität der Spinelle aus thermischer Nitratzerlegung im Vergleich zu den kommerziellen Proben verzeichnet, die aber von der Aktivität der mittels Combustion Synthesis erhaltenen Materialien noch übertroffen wird.

In Ergänzung werden die Ergebnisse der Benzylalkoholoxidation mittels Spinellsystemen aus der Ultraschall-assistierten Niedertemperaturroute sowie der scaled-up Combustion Synthesis vorgestellt und mit thermisch nachbehandelten Materialien verglichen. Dabei wurde das Material  $\text{Co}_3\text{O}_4$  betrachtet. Es wurden zwei Proben mit unterschiedlichem Precursor ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (US 3) bzw.  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (US 2)) angefertigt und ein Teil dessen zusätzlich für 2 h bei 400 °C thermisch belastet (US 2/3 400C). In Abb. 38 sind die Ergebnisse dieser Proben, verglichen mit denen weiterer Herstellungsmethoden, zusammengefasst.

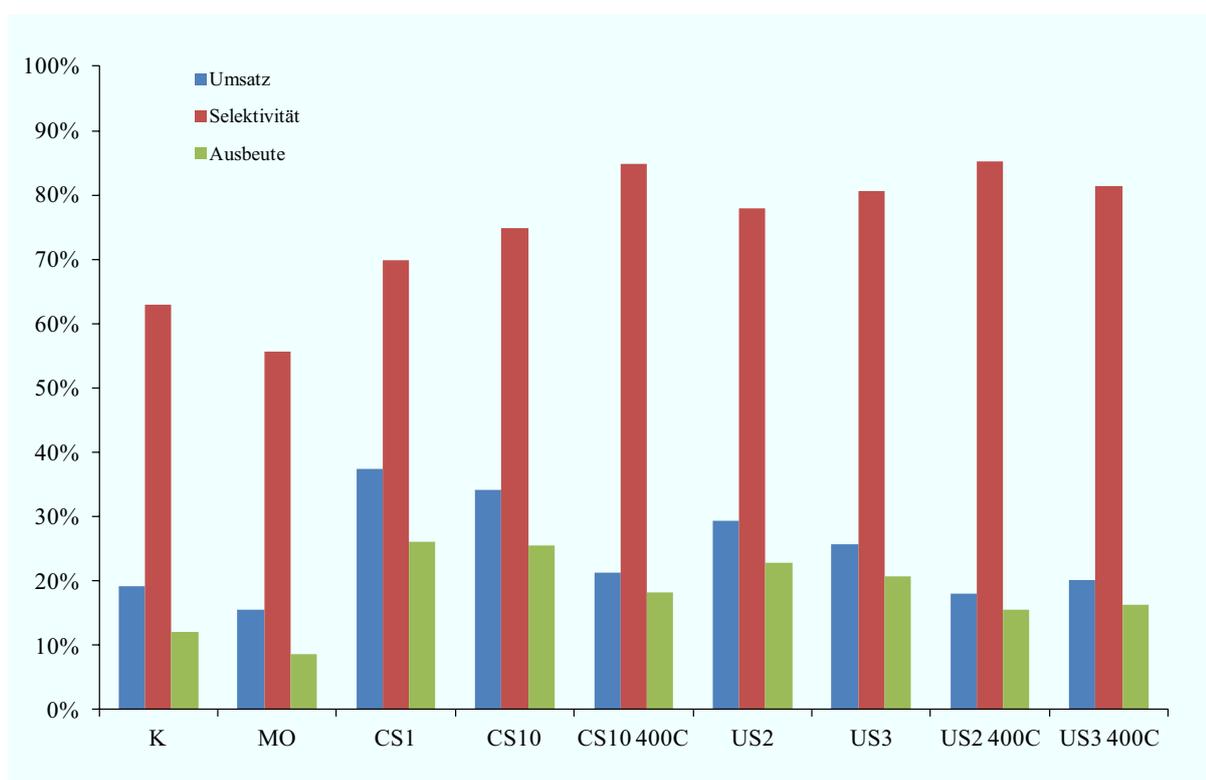


Abb. 38: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in der Flüssigphase mit  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aus verschiedenen Herstellungsmethoden als Katalysator (K kommerziell erhältlich, MO thermische Nitratzerlegung im Muffelofen, CS1 Combustion Synthesis 1 g, CS10 Combustion Synthesis 10 g, CS10 400C Combustion Synthesis 10 g und thermisch nachbehandelt 2 h 400 °C, US2 und US3 Ultraschall-assistiert Acetat und Nitrat, USx 400C Ultraschall-assistiert und thermisch nachbehandelt 2 h 400 °C). Reaktionsbedingungen: 5 mmol Benzylalkohol, 5 mmol TBHP (70 m% wässrige Lösung), 5 mol% Katalysator, 10 ml Acetonitril, 4 h bei 60 °C.

Es zeigt sich, dass die thermische Nachbehandlung in allen drei untersuchten Fällen zu einer Erniedrigung des Umsatzes um bis zu 13% führte, aber die Selektivität bis zu 10% steigern konnte. Davon scheint besonders das Material der CS betroffen zu sein. Die Auswirkungen auf die Proben der Ultraschall-assistierten Route fielen geringer aus. Insgesamt wurden für die Materialien aus der CS höhere Umsätze ermittelt, wohingegen die Ultraschall-assistierte Route Materialien mit höherer Selektivität erzeugte. Daher unterschieden sich die Ausbeuten im Vergleich der beiden Methoden recht wenig. Die größten Ausbeuten wurden mit den Katalysatoren, die mittels beider CS Methoden hergestellt wurden, erhalten.

Zur Bewertung der Katalysatoren eignet sich weiterhin eine Auftragung der Selektivität in Abhängigkeit vom Umsatz, wobei die besten Katalysatoren sich möglichst weit der rechten oberen Ecke des Diagramms nähern. Eine solche Auftragung ist in Abb. 39 dargestellt.

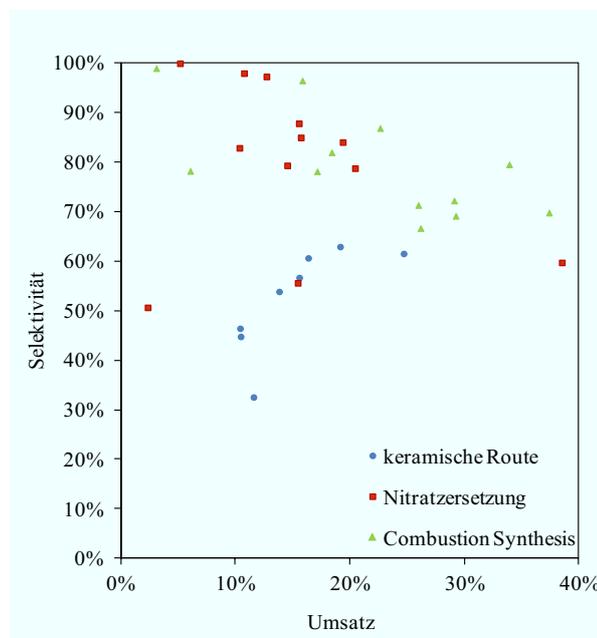


Abb. 39: Auftragung der Selektivität zu Benzaldehyd in Abhängigkeit des Umsatzes an Benzylalkohol zur Bewertung der Katalysatoren aus keramischer Route, thermischer Nitratzersetzung und Combustion Synthesis. (Daten vgl. Abb. 34 - Abb. 36).

Dabei lässt sich erkennen, dass die Katalysatoren der keramischen Route vergleichsweise niedrige Umsätze sowie niedrige Selektivitäten erreichten und somit die am wenigsten geeigneten Katalysatoren darstellen. Die thermische Nitratzersetzung brachte Katalysatoren hervor, die mitunter deutlich höhere Selektivitäten realisieren konnten. Die potentesten Katalysatoren entstammen der CS, die im Regelfall höhere Umsätze bei höheren Selektivitäten generierte und somit die höchsten Ausbeuten an Benzaldehyd lieferte.

Die Ursache für die erhöhte Aktivität der Katalysatoren aus der Combustion Synthesis sollte mit einer eingehenderen Betrachtung der Abhängigkeit des Umsatz und der Selektivität von den mikrostrukturellen Eigenschaften und weiterer Probenparameter ergründet werden. Eine Untersuchung der Einflüsse von Kristallitgröße und Anteil an Mikroverzerrungen sowie Partikelgröße und BET-Oberfläche auf Umsatz und Selektivität ist in Abb. 40a-d dargestellt.

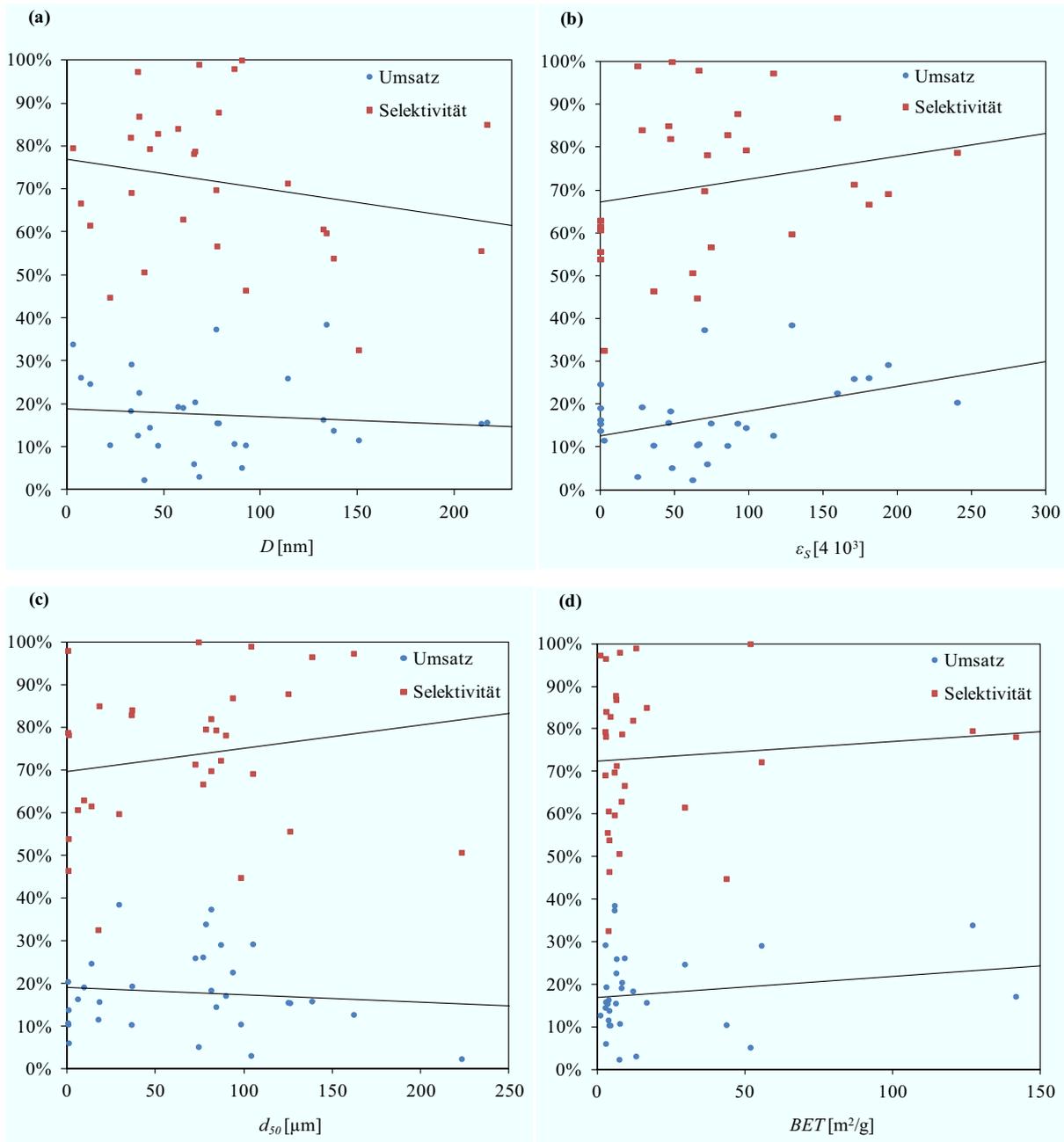


Abb. 40: Trends der linearen Regression von Umsatz und Selektivität bezüglich der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd für die untersuchten Materialien in Abhängigkeit von (a) der Kristallitgröße  $D$  und (b) dem Anteil an Mikroverzerrungen  $\epsilon_S$  sowie der (c) Partikelgröße  $d_{50}$  und (d) der BET-Oberfläche (Daten vgl. Abb. 34 - Abb. 36 und Tab. 13).

Es wird in den ersten beiden Fällen deutlich, dass sowohl der Umsatz als auch die Selektivität von den untersuchten Parametern beeinflusst wird. So sinken die Umsätze und Selektivitäten mit steigender Kristallitgröße und eine Zunahme des Anteils an Mikroverzerrungen führt zu steigenden Umsätzen und Selektivitäten. Im Falle der Partikelgröße verhalten sich Umsatz und Selektivität verschieden. Mit zunehmender Partikelgröße werden sinkende Umsätze und steigende Selektivitäten beobachtet. Für die Auftragung über die BET-Oberfläche werden wiederum steigende Umsätze und Selektivitäten mit steigender BET-Oberfläche gefunden.

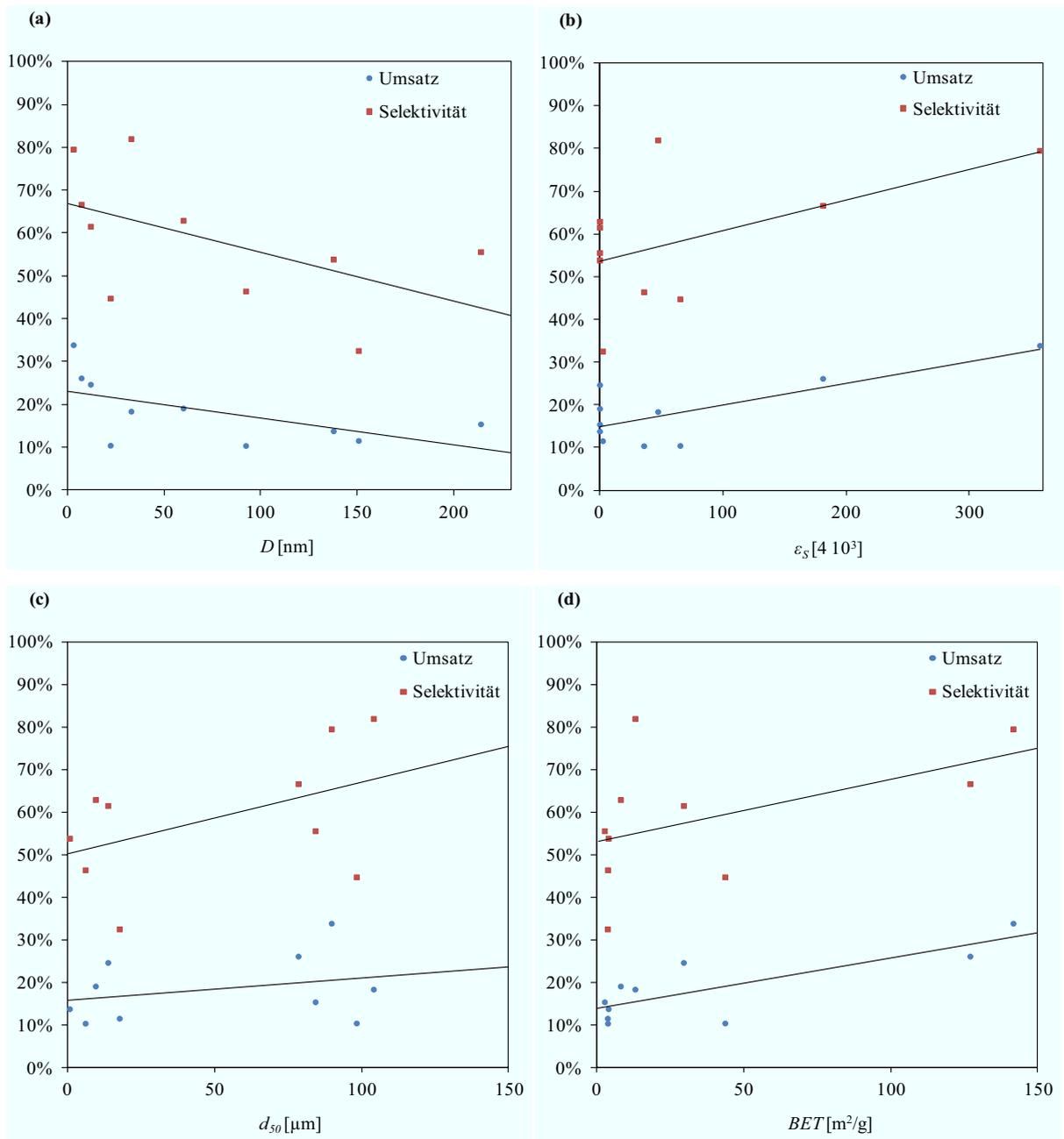


Abb. 41: Trends der linearen Regression von Umsatz und Selektivität bezüglich der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd für die untersuchten Materialien in Abhängigkeit von (a) der Kristallitgröße  $D$  und (b) dem Anteil an Mikroverzerrungen  $\epsilon_s$  sowie der (c) Partikelgröße  $d_{50}$  und (d) der BET-Oberfläche für phasenreine Spinelle (Daten vgl. Abb. 34 - Abb. 36 und Tab. 13).

Wie in Kapitel 3.1.2. gezeigt, treten in einigen Fällen gar keine Spinellphasen auf und es werden mitunter zahlreiche Nebenphasen gefunden. Daher sollten die Korrelationen ebenfalls unter Verwendung der einphasigen Spinellproben unternommen werden. Diese Ergebnisse sind in Abb. 41a-d aufgeführt. Dabei wurden besonders für die Kristallitgröße als auch für den Anteil an Mikroverzerrungen deutlich bessere Korrelationen gefunden, wobei die Aussagen erhalten bleiben. Daher müssen beide Parameter für die Erklärung der höheren Aktivität einbezogen werden. Bezogen auf die Partikelgröße wurden höhere Umsätze und Selektivitäten mit größeren Partikeln beobachtet. Dies erscheint unlogisch und diese Korrelation wird durch die vergleichsweise großen Partikel (vgl. Abb. 23) der sehr aktiven Materialien aus der CS dominiert. Eine größere BET-Oberfläche hat positive Einflüsse auf Umsatz und Selektivität, wie es auch für heterogene Katalysevorgänge zu erwarten ist. Die Ursache der erhöhten Aktivität der Katalysatoren CS liegt somit maßgeblich in der kleineren Kristallitgröße, einer höheren Defektkonzentration sowie in gewissem Maße in der erhöhten BET-Oberfläche. Über die gewählte Synthesemethode kann somit die katalytische Aktivität direkt beeinflusst und gesteigert werden. Im Falle von  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  konnte beispielsweise die turnover frequency (TOF), nach Gleichung 18

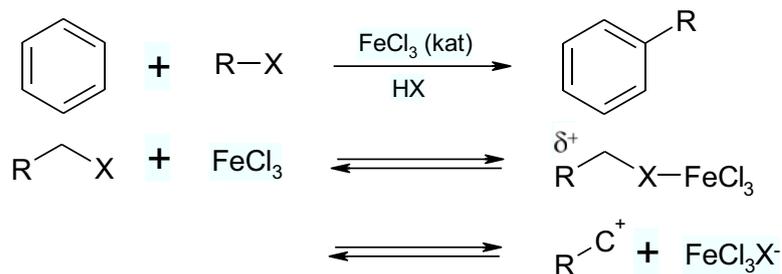
$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Katalysator}} \cdot t} \quad \text{Gleichung 18}$$

berechnet<sup>[139]</sup>, von 0,4 für  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  K auf  $1,4 \text{ h}^{-1}$  für  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS1 um den Faktor 3 gesteigert werden.

### 3.2.2. Friedel-Crafts-Alkylierung

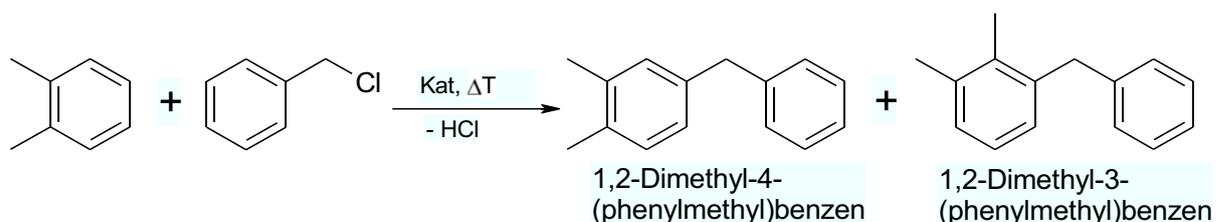
Zur eingehenderen Untersuchung des Vorliegens von speziell Lewis-sauren Zentren wurde die Friedel-Crafts-Alkylierung herangezogen. Der Lewis-saure Charakter ist notwendig für die Erzeugung eines Carbeniumions, das aromatische Verbindungen unter Knüpfung einer C-C-Bindung elektrophil angreifen kann. Die Reaktion wird oft, wie im folgenden Schema 8 gezeigt, homogen mit bekannten Lewis-Säuren wie  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  katalytisch oder auch (über)stöchiometrisch durchgeführt<sup>[140]</sup>. Die heterogen katalysierte Durchführung der Reaktion ist auf Grund der leichteren Abtrennbarkeit des Katalysators dabei von speziellem Interesse und auch derzeit weiterhin Gegenstand der Forschung<sup>[141-148]</sup>. Unter den Heterogenkatalysatoren werden meist eisenhaltige Verbindungen eingesetzt<sup>[125;141-144;146;149]</sup>.

Hier stehen als Katalysatoren mesoporöse Materialien<sup>[143-146;150]</sup> Zeolithe<sup>[151;152]</sup> und auch Metalloxide mit Lewis-saurem Charakter im Fokus<sup>[125;142;147;148;153]</sup>.



Schema 8: Angriff und Verlauf der Bildung eines Carbeniumions aus Organylhalogeniden und der Lewis-Säure  $\text{FeCl}_3$ .<sup>[154]</sup>

Die Friedel-Crafts-Alkylierung bedient ein weites Feld an Produkten für pharmazeutische Anwendungen, Geruchsstoffe und Feinchemikalien<sup>[155]</sup>. Auch für wichtige großindustrielle Prozesse wird die Friedel-Crafts-Alkylierung angewendet<sup>[156]</sup>. Die für die weitere Untersuchung der Katalysatoren gewählte Reaktion ist in Schema 9 dargestellt.



Schema 9: Friedel-Crafts-Alkylierung von *o*-Xylen mit Benzylchlorid.

Zunächst wurden eine Reihe Experimente vorgenommen, um die Aktivität und Eignung der Katalysatoren zu bewerten. Dabei wurde mit recht drastischen Bedingungen von 140 °C und 6 h Reaktionszeit mit 5 mol% Katalysator begonnen. Zur weitgehenden Vermeidung von Überalkylierung wurde *o*-Xylen gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet und im Verhältnis 10:1 zu Benzylchlorid eingesetzt<sup>[141]</sup>. Als Katalysator wurde zu Vergleichszwecken<sup>[125]</sup> mit der Literatur zunächst mit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 begonnen. Der Verlauf der Optimierung der Reaktionsbedingungen bezüglich des Umsatzes für  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 ist in Abb. 42 und Abb. 43 dargestellt. Wie aus Abb. 42 ersichtlich, ließ sich die Reaktionszeit bis auf 5 min reduzieren. Aus praktischen Gründen wurde die weitere Reaktionszeit auf 10 min festgesetzt. Dabei konnte die Katalysatormenge von 5 mol% auf 1,25 mol% gesenkt werden, ohne dass der vollständige Umsatz von Benzylchlorid beeinflusst wurde. In Abb. 43 wurde die weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen bei 10 min Reaktionszeit durchgeführt. Hier zeigte sich, dass erst bei einer Absenkung der Temperatur auf 70 °C und der Katalysatorkonzentration auf 0,16 mol%, bezogen auf Benzylchlorid, vollständiger Umsatz an

Benzylchlorid nicht mehr erreicht wurde. Der Umsatz bei diesen Bedingungen betrug 97%. Die Selektivität zum gewünschten Kopplungsprodukt 1,2-Dimethyl-4-(phenylmethyl)benzen betrug 88%.

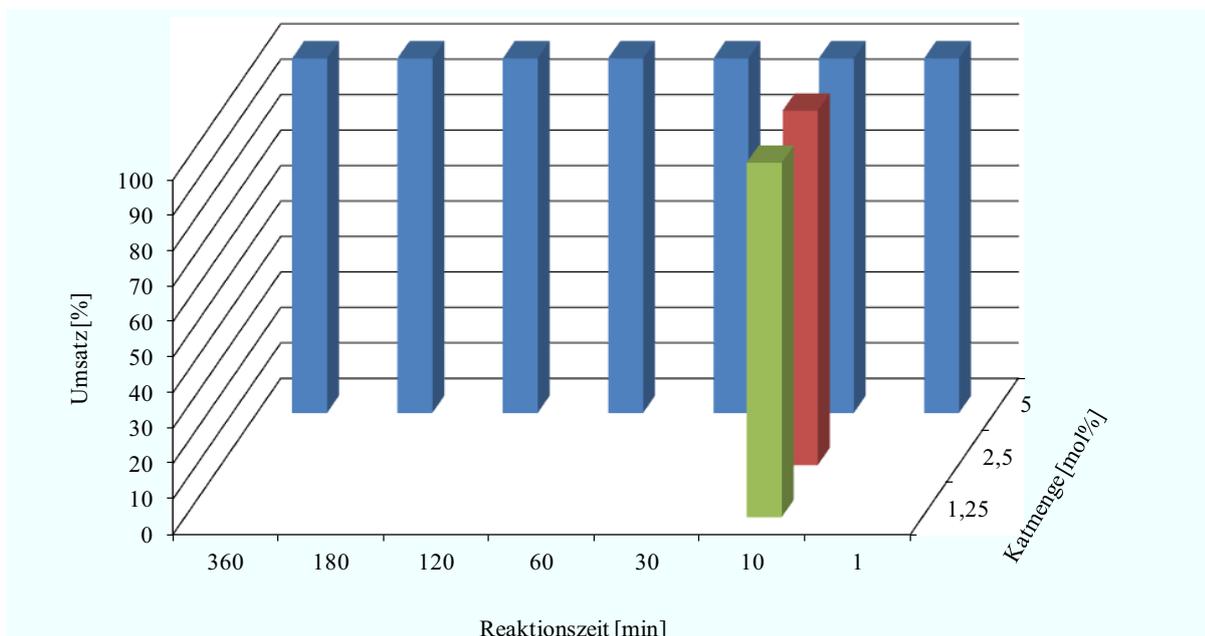


Abb. 42: Optimierung der Parameter Reaktionszeit und Katalysatormenge (bezogen auf Benzylchlorid) bei konstanter Reaktionstemperatur von 140 °C. Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, Katalysator FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10, 140°C Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler ohne Druck.

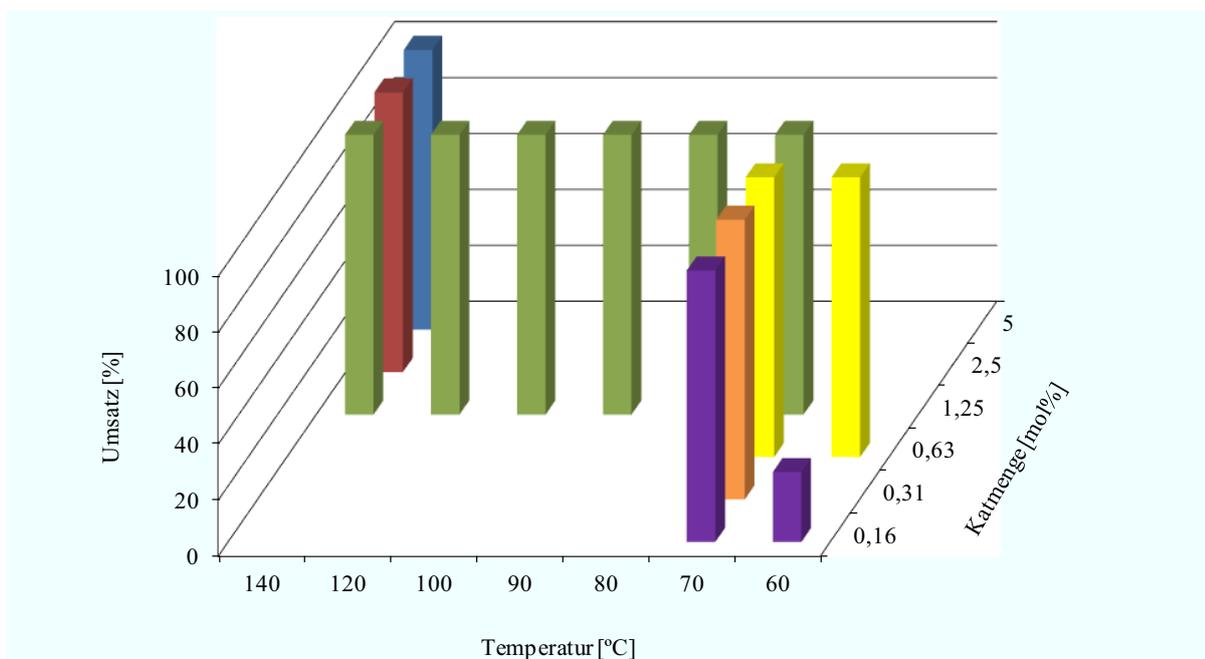


Abb. 43: Optimierung der Parameter Reaktionstemperatur und Katalysatormenge (bezogen auf Benzylchlorid) bei konstanter Reaktionszeit von 10 min. Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, Katalysator FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10, 10 min im Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler ohne Druck.

Wurde die Temperatur auf 60 °C gesenkt, sank der Umsatz auf 25% und die Selektivität zum Wunschprodukt stieg auf > 99%. Dabei handelt es sich bei allen vier Nebenprodukten um dibenzylierte Substanzen, die durch doppelte Alkylierung entstehen. Die Selektivität kann auf Basis der Peakflächenverhältnisse mit Hilfe eines Korrekturfaktors (Responsefaktors  $f$ ) erhalten werden. Über Gleichung 19

$$f = \frac{M_A \cdot z_{RF}}{z_A \cdot M_{RF}} \quad \text{Gleichung 19}$$

( $M_A$  = molare Masse Analyt,  $M_{RF}$  = molare Masse Referenz,  $z_A$  = H-tragende C-Atome Analyt,  $z_{RF}$  = H-tragende C-Atome Referenz)<sup>[157]</sup> wird für die dialkylierten Nebenprodukte ein Faktor von  $f = 0,997$  bezüglich des monoalkylierten Hauptproduktes erhalten.

Ein wichtiger Punkt ist die Prüfung der Heterogenität der Reaktion. Aus diesem Grund wurde ein Heterogenitätstest mit den Bedingungen 0,16 mol% Katalysator bei 60 °C und 10 min Reaktionszeit durchgeführt. Nach diesen 10 min wurde der Katalysator über Gelfiltration abgetrennt und das Filtrat für weitere 20 min bei 60 °C gehalten. Zum Vergleich wurde ein solcher Test auch mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 44 dargestellt.

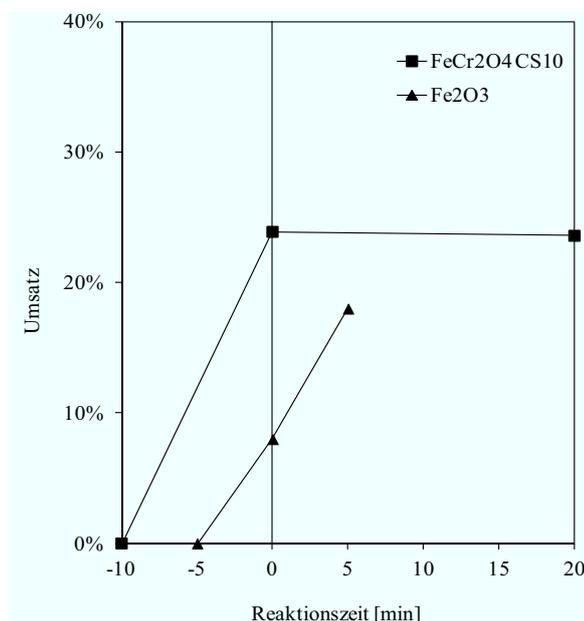


Abb. 44: Heterogenitätstest für FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, 0,16 mol% FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10, 60 °C Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler ohne Druck.

Es zeigt sich deutlich, dass nach Abtrennung des Katalysators die Reaktion zum Erliegen kam und kein weiterer Umsatz generiert wurde. Somit konnte die Reaktion als komplett heterogen

bestätigt werden. Im Gegensatz dazu fand die Reaktion nach der Abtrennung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  weiterhin statt, da durch die entstehende HCl das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  z.T. gelöst wurde.

Nachdem sich die Reaktion als geeignet erwiesen hat, wurde sie zum Vergleich der Aktivität der verschiedenen Katalysatoren genutzt. Die Ergebnisse der Benzylierung von *o*-Xylen mit verschiedenen Spinellen der keramischen Route sind in Tab. 14 zusammengestellt. Das Verhältnis der Produkte 1,2-Dimethyl-4-(phenylmethyl)benzen zu 1,2-Dimethyl-3-(phenylmethyl)benzen konnte mit Hilfe der GC-Massenspektrometrie untersucht werden. In allen Fällen betrug das Verhältnis von 4-substituiertem Produkt zu 3-substituiertem Produkt  $> 99:1$ . Die angegebene Selektivität bezieht sich dabei summarisch auf die monoalkylierten Produkte 1,2-Dimethyl-4-(phenylmethyl)benzen und 1,2-Dimethyl-3-(phenylmethyl)benzen. Die verbliebenen Anteile der Selektivität zu 100% entfallen auf weiteralkylierte Produkte.

Tab. 14: Aktivität verschiedener Katalysatoren für die heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierungen mit Benzylchlorid (Katalysatormenge bezüglich Benzylchlorid). Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler ohne Druck.

Katalysator	$m_{\text{Kat}}$ [mol%]	$T$ [°C]	$t$ [min]	$X$ [%]	$S$ [%]	$TOF$ [h <sup>-1</sup> ]	$p/o^a$
Blind	-	140	360	1	-	-	-
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	0,16	80	10	> 99	88	3300	> 99:1
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	0,16	70	10	0	-	-	-
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	5,00	130	10	27	> 99	32	> 99:1
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	0,16	130	10	0	-	-	-
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	0,16	110	10	> 99	87	3263	> 99:1
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	0,16	100	10	15	> 99	563	> 99:1
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	0,16	90	10	0	-	-	-
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	5,00	130	10	0	-	-	-

<sup>a</sup> Verhältnis von 1,2-Dimethyl-4-(phenylmethyl)benzen zu 1,2-Dimethyl-3-(phenylmethyl)benzen.

Es wurde ein Blindversuch bei drastischen Reaktionsbedingungen unternommen, der kaum nennenswerten Umsatz sowie keinerlei Produkte hervorbrachte. Überraschend inaktiv war hier das Material CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> K, welches im Rahmen der Benzylalkoholoxidation zu den aktivsten Katalysatoren gehörte. Es wurden vergleichsweise hohe Reaktionstemperaturen und enorm hohe Mengen an Katalysator für trotzdem nur geringe Umsätze benötigt. Auch Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bedurfte hoher Reaktionstemperaturen für lediglich geringe Umsätze. Als sehr aktiv erwies sich wiederum CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> K. Bei 80 °C erfolgte voller Umsatz, wohingegen dieser bei 70 °C inaktiv war. Besonders die eisenhaltigen Katalysatoren zeichneten sich durch hohe Aktivitäten aus. Auch mit Fe(Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> K konnte bei geringen Katalysatormengen eine

Reaktion beobachtet werden, wobei ebenfalls recht hohe Reaktionstemperaturen von 100 – 110 °C benötigt wurden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden, auf Grund dieser Befunde, fortan nur die eisenhaltigen Katalysatoren der Reihen  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  benutzt. Die verwendeten Katalysatoren sind mit ihren Charakteristika in Tab. 15 aufgeführt.

Tab. 15: Verwendete Katalysatoren, mikrostrukturelle Untersuchung, BET-Oberfläche und Partikelgröße  $d_{50}$ .

<b>Katalysator</b>	<b><i>D</i> [nm]</b>	<b><math>\varepsilon_S</math> [4 10<sup>3</sup>]</b>	<b><i>BET</i> [m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>]</b>	<b><i>d</i><sub>50</sub> [μm]</b>
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ K	11,87 (45)	0,0 (13)	29,51	13,7
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MO	134 (67)	129 (21)	0,93	162
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ CS1	37,2 (25)	159,7 (91)	6,42	72,4
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ CS10				
kubisch	99 (27)	97 (21)	6,32	120
tetragonal	24,1 (46)	278 (54)		
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MS	11,3 (10)	282 (44)	6,28	8,48
$\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$ K	77,5 (30)	74,5 (37)	3,94	0,80
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ MO	78,3 (50)	92,5 (55)	8,27	0,51
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS1	7,08 (26)	181 (15)	126,90	78,4
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	14,3 (20)	310 (55)	59,70	74,1
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ MS	-	-	5,34	3,68

Die Überprüfung der Einflussparameter lässt sich an Hand von Tab. 15 unternehmen. Die kleinste Partikelgröße weist  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  MO auf, wohingegen  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS1 die kleinsten Kristallite und die größte BET-Oberfläche aufweist.  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 besitzt wiederum den größten Anteil an Mikroverzerrungen. Der Einfluss dieser Parameter lässt sich aus der gefundenen katalytischen Aktivität nach Tab. 16 ableiten. Interessant ist hierbei der Vergleich zwischen den Katalysatoren  $\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$  K, MO, CS1 und CS10. Der kommerzielle Katalysator benötigte für vollen Umsatz an Benzylchlorid eine Reaktionstemperatur von 110 °C und war bei 90 °C bereits komplett inaktiv. Der Katalysator CS10 erreichte bei 70 °C einen Umsatz von 97% und bei 60 °C noch 25%. Unter gleichen Bedingungen schnitt der Katalysator CS1 schlechter ab. Bei 70 °C wurden lediglich 5% Umsatz erreicht und bei 60 °C war keine Aktivität zu beobachten. Der Katalysator  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  MO der thermischen Nitratersetzung war bei 70 °C ebenfalls inaktiv. Somit ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen kommerziellem Material, dem thermischer Nitratersetzung und den Produkten der Combustion Synthesis. Aber auch innerhalb dieser Methode zeigten die verschiedenen Ansatzgrößen bei der Katalysatorsynthese Aktivitätsunterschiede, wie dies aus Kapitel 3.1.2. (Tab. 6 und Tab. 7) zu vermuten ist.

Tab. 16: Aktivität der verschiedenen Katalysatoren für die heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung von *o*-Xylen mit Benzylchlorid (Katmenge bezüglich Benzylchlorid). Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, 0,16 mol% Katalysator, 10 min, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

<b>Katalysator</b>	<b><i>T</i> [°C]</b>	<b><i>X</i> [%]</b>	<b><i>S</i> [%]</b>	<b><i>TOF</i> [h<sup>-1</sup>]</b>	<b><i>p/o</i><sup>a</sup></b>
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	80	> 99	88	3300	> 99:1
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	70	0	-	-	-
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	70	> 99	88	3300	> 99:1
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	60	0	-	-	-
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	80	> 99	88	3300	> 99:1
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	70	0	-	-	-
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	80	> 99	87	3263	> 99:1
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	70	11	94	388	> 99:1
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	60	> 99	88	3300	> 99:1
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	50	58	92	2001	> 99:1
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	110	> 99	87	3263	> 99:1
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	100	15	> 99	563	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	90	0	-	-	-
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	70	5	> 99	188	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 <sup>b</sup>	70	> 99	87	1631	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 <sup>b,c</sup>	70	53	92	1829	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	60	25	96	900	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 <sup>b</sup>	60	57	92	983	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 <sup>b,c</sup>	60	18	97	655	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	70	97	88	3201	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 <sup>c</sup>	70	26	96	1872	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	60	25	96	900	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 <sup>c</sup>	60	8	> 99	600	> 99:1
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	60	1	> 99	38	> 99:1

<sup>a</sup> Verhältnis von 1,2-Dimethyl-4-(phenylmethyl)benzen zu 1,2-Dimethyl-3-(phenylmethyl)benzen.

<sup>b</sup>  $m_{\text{Kat}}$  wurde auf 0,32 mol% erhöht.

<sup>c</sup> Die Reaktionszeit wurde auf 5 min heruntergesetzt.

Der Katalysator CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 zeigte bei 70 °C noch einen Umsatz von 11%. Bei diesem Vergleich zeigte die Probe CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO erstaunliche Aktivität. Bei 70 °C erfolgte voller Umsatz mit einer TOF von 3300 h<sup>-1</sup>, die selbst die TOF von FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 bei 70 °C übertrifft. Bei 60 °C war der Katalysator inaktiv, wobei hier FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 noch einen Umsatz von 25% zeigte und eine TOF von 900 h<sup>-1</sup> realisierte. Somit erreichte CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO die höchste TOF insgesamt, wohingegen mit FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 bei der niedrigsten Temperatur gearbeitet werden konnte. Bezüglich der Aktivitäten der getesteten Katalysatoren stachen besonders CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MS und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 heraus. Im Falle des CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MO wird die vergleichsweise hohe Aktivität mit dem Vorliegen der tetragonalen Phase des Spinells CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erklärt, denn auch CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 zeigte eine recht hohe Aktivität und auch

hier konnte ein teilweises Vorliegen der tetragonalen Phase gefunden werden. Dieser Sachverhalt scheint die Aktivität in diesem Fall zu dominieren. Es zeigte sich weiterhin, dass  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 der aktivste Katalysator der  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ -Reihe war, obwohl dieser die größten Partikel und eine deutlich kleinere BET-Oberfläche sowie wesentlich größere Kristallite als CS1 aufweist. Dass die BET-Oberfläche nicht der bestimmende Parameter für die Friedel-Crafts-Alkylierung sein kann, wird auch in der Literatur erwähnt<sup>[158]</sup>. Allerdings wurde für dieses Material auch der mit Abstand größte Anteil an Mikroverzerrungen ermittelt, der demnach die Reaktivität maßgeblich beeinflusst. Noch aktiver war der Katalysator  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  MS, der aus der rein kubischen Phase besteht, aber in dieser Reihe den höchsten Wert an Mikroverzerrungen aufweist. Mit diesem Katalysator wurde auch bei 50 °C noch eine TOF von 2001  $\text{h}^{-1}$  erreicht. Weder Kristallitgröße, noch Partikelgröße oder BET-Oberfläche korrelierten mit der beobachteten katalytischen Aktivität. Einzig die Mikroverzerrungen ließen sich mit den Befunden in Einklang bringen und stellen somit den bestimmenden Parameter dar. Die Entwicklung der Reaktivitäten und der zugehörigen TOFs mit steigender Reaktionstemperatur ist in Abb. 45 veranschaulicht.

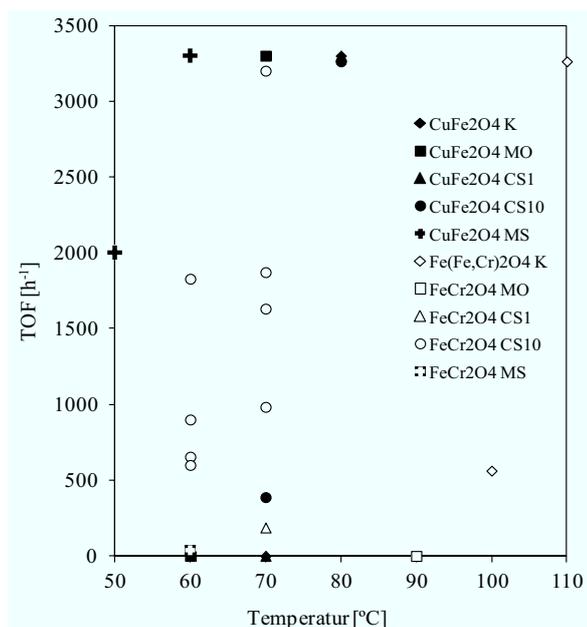


Abb. 45: Vergleich der erreichten TOF für die Katalysatoren der verschiedenen Syntheserouten in Abhängigkeit von der benötigten Reaktionstemperatur für die Alkylierung von *o*-Xylen mit Benzylchlorid (Daten vgl. Tab. 16). Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, 0,16 mol% Katalysator, 10 min.

Es zeigt sich, dass für das kommerzielle Material  $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  K eine Reaktionstemperatur von 110 °C notwendig war und über die Staffelung abnehmender Reaktionstemperatur

schließlich nur noch  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 Aktivität besaß. Sowohl bei  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  als auch bei  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  waren die Materialien CS10 ihren Gegenstücken CS1 überlegen.

Der Verlauf der Reaktion schien nach der Art des verwendeten Katalysators primär von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit abhängig zu sein. Die Katalysatormenge konnte ohne große Auswirkungen drastisch reduziert werden. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den Parametern Katalysatormenge, Reaktionstemperatur und Reaktionszeit wurde ein  $2^3$ -Versuchsplan erstellt. Die dazu verwendeten Daten sind in Tab. 17 zusammengestellt. In der Literatur wird die Beeinflussung der Reaktion durch Reaktionstemperatur und Reaktionszeit diskutiert, allerdings ohne eine gewichtende Aussage<sup>[158]</sup>.

Tab. 17: Datensatz des  $2^3$ -Versuchsplanes zur Überprüfung der Parametereinflüsse. Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

<b>Katalysator</b>	$m_{\text{Kat}}$ [mol%]	$T$ [°C]	$t$ [min]	$X$ [%]	$S$ [%]
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	60	5	8	> 99
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	60	10	34	96
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	70	5	26	> 99
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	70	10	97	88
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,32	60	5	18	> 99
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,32	60	10	57	92
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,32	70	5	53	92
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,32	70	10	> 99	87

Mit Hilfe des Programms DesignExpert 8.0.5 wurde ein statistisches Modell erstellt und die Einflüsse der einzelnen Parameter ermittelt. Die graphischen Ergebnisse sind in Abb. 46 und Abb. 47 dargestellt. Die sich aus dem statistischen Modell ergebenden Einflussfaktoren der jeweiligen Parameter sind in Tab. 18 aufgeführt.

Tab. 18: Prozentualer Beitrag der betrachteten Parameter zum Umsatz von Benzylchlorid. Berechnet mit Hilfe der Software DesignExpert 8.0.5.

<b>Parameter</b>	<b>Beitrag<sup>a</sup></b> [%]
Reaktionszeit	52,2
Reaktionstemperatur	36,7
Katalysatormenge	8,5

<sup>a</sup> Differenz zu 100% entspricht Parameterwechselwirkungen (jeweils < 1,5%).

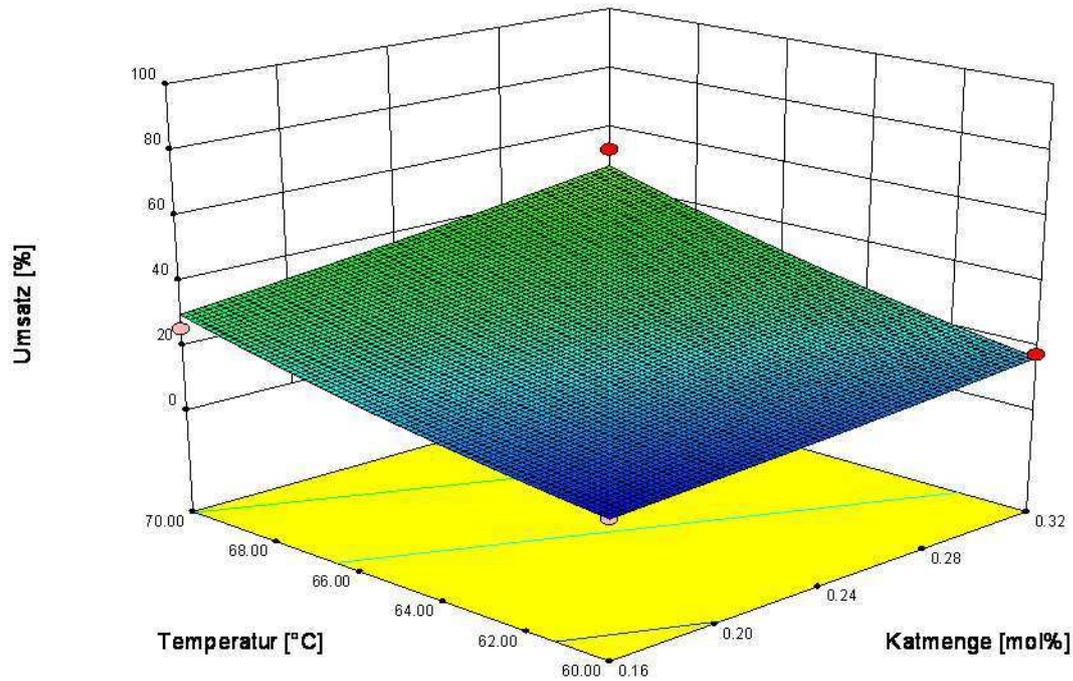


Abb. 46: Abhängigkeit des Umsatzes von den Parametern Temperatur und Katalysatormenge bei 5 min Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, Katalysator  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10, 5 min, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

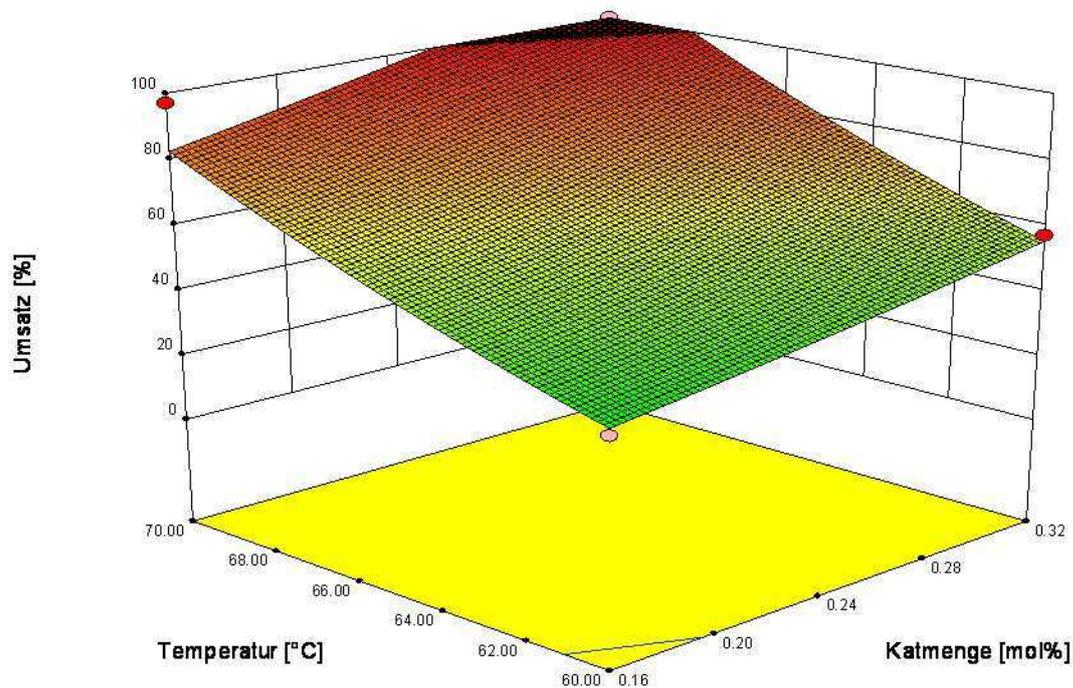


Abb. 47: Abhängigkeit des Umsatzes von den Parametern Temperatur und Katalysatormenge bei 10 min Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, Katalysator  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10, 10 min, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

Hierbei wies die Reaktionszeit den größten Beitrag auf und beeinflusste den Umsatz am stärksten. Die Reaktionstemperatur zeigte ebenfalls einen recht starken Einfluss. Der geringste Beitrag wurde von der Katalysatormenge geliefert.

Über die verschiedenen Katalysatoren hinweg zeigte sich der Trend, dass die Selektivität bei kleineren Umsätzen stark zu Gunsten des monoalkylierten Zielproduktes anstieg.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die Selektivität recht unabhängig vom verwendeten Katalysator war, so die Katalysatoren ähnliche Umsätze aufwiesen. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 48 verdeutlicht.

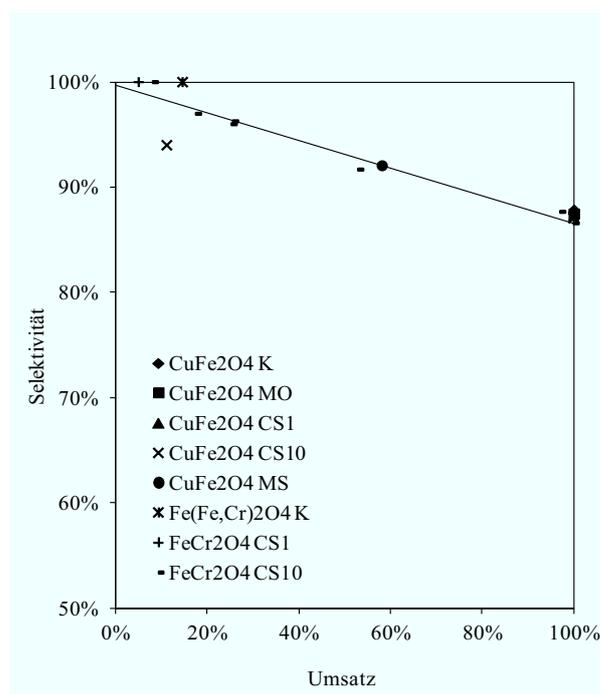
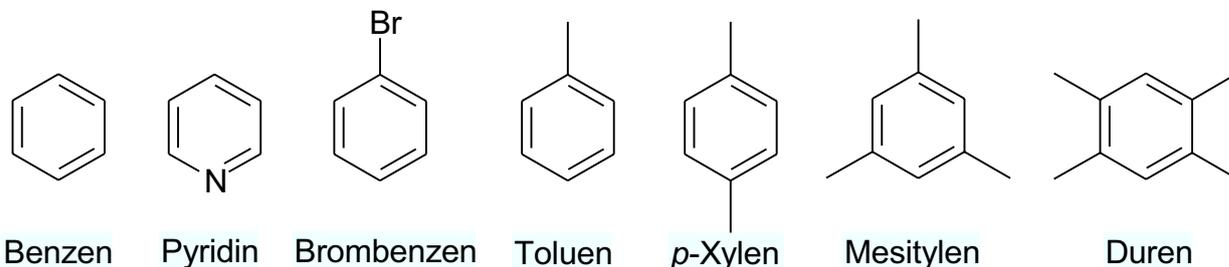


Abb. 48: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für verschiedene getestete Katalysatoren für die Alkylierung von *o*-Xylen mit Benzylchlorid (Daten vgl. Tab. 16 und Tab. 17). Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid, 10 min, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

Besonders bei quantitativem Umsatz fallen die Symbole der Katalysatoren aufeinander. Das weist darauf hin, dass die Selektivität zum monoalkylierten Produkt primär von den Reaktanden bzw. im Besonderen von deren Verhältnis zueinander in der Reaktionsmischung bestimmt wird. Dieses Verhalten bezüglich der Tendenz zur Weiteralkylierung war zu erwarten und wird auch von Erkenntnissen aus der Literatur gestützt<sup>[141]</sup>. Demnach wurde bei Erhöhung des Verhältnisses Aromat zu Alkylierungsmittel eine höhere Selektivität zu Gunsten der monoalkylierten Produkte beobachtet.

Da *o*-Xylen, durch das Vorhandensein der beiden Methylgruppen, als aktivierter Aromat gilt, wurde die Alkylierung des reaktionsträgen Benzens und anderer Edukte mit Hilfe von Benzylchlorid ebenfalls untersucht (Schema 10). Die Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengestellt.



Schema 10: Weitere untersuchte Edukte für die Friedel-Crafts-Alkylierung mit Benzylchlorid.

Tab. 19: Aktivität verschiedener Katalysatoren für die heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierungen von Benzen mit Benzylchlorid. Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol Benzen, 10,69 mmol Benzylchlorid, 10 min, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

Katalysator	$m_{cat}$ [mol%]	Edukt	$T$ [°C]	$t$ [min]	$X$ [%]	$S$ [%]	$TOF$ [h <sup>-1</sup> ]
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	2,50	Benzen	80	120	> 99	75	15
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	1,25	Benzen	80	120	78	77	24
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	1,25	Benzen	80	120	> 99	74	30
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	0,63	Benzen	80	120	90	75	54
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	0,63	Benzen	80	120	> 99	74	59
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	0,01	Benzen	80	120	> 99	73	3673
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	1,25	Brombenzen	60	120	> 99	74	30
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	Pyridin	120	30	-	> 99 <sup>a</sup>	-
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	Toluol	90	30	99	90	1106
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	<i>o</i> -Xylen	70	10	97	88	3201
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	<i>o</i> -Xylen	60	10	25	96	900
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	<i>p</i> -Xylen	70	10	97	87	3174
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	<i>p</i> -Xylen	60	10	34	97	1239
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	Mesitylen	70	10	96	95	3437
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	Mesitylen	60	10	11	> 99	416
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	0,16	Duren	100	10	> 99	92	3461

<sup>a</sup> Selektivität bezüglich der *N*-Alkylierung.

Auch mit dem unaktivierten Aromaten Benzen war eine Alkylierung zum Produkt Diphenylmethan möglich, wengleich hierzu mindestens 80 °C und längere Reaktionszeiten benötigt wurden. Die Temperatur war hierbei durch den Siedepunkt von Benzen auch auf 80 °C limitiert. Die Reaktionszeit übte hier einen deutlichen Einfluss aus. Die Tendenz zur Bildung überalkylierter Produkte war hier stärker ausgeprägt als bei Verwendung des Eduktes *o*-Xylen, was sich mit der Aktivierung des Aromaten nach der ersten Alkylierung erklären

lässt und sich in niedrigeren Selektivitäten bezogen auf das monoalkylierte Produkt äußert. Die mit Abstand besten Ergebnisse erreichte hier  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  MS. Für Benzen konnte die Katalysatormenge soweit abgesenkt werden, dass eine TOF von  $3673 \text{ h}^{-1}$  erreicht wurde. Für Toluol genügte schon etwas höhere Temperaturen und 30 min Reaktionszeit, um nahezu quantitativen Umsatz zu erreichen. Auch sterisch anspruchsvollere Arene wie Mesitylen oder Duren konnten mit hohen TOF  $> 3400 \text{ h}^{-1}$  alkyliert werden. Die eingesetzten Katalysatoren tolerierten ebenfalls das Vorhandensein einer Bromfunktion, sodass auch Brombenzen erfolgreich alkyliert wurde. Für Pyridin konnte der erreichte Umsatz, auf Grund der Bildung zweier flüssiger Phasen, nicht bestimmt werden. Bei einer der flüssigen Phasen handelte es sich um das Produkt, das als ein Salzpaar (*N*-(Phenylmethyl)-pyridiniumchlorid) vorliegt und nicht gaschromatographisch untersucht werden konnte. Mit Hilfe der Kombination von GC-MS und NMR-Spektroskopie wurde eine Chemoselektivität zugunsten einer reinen *N*-Alkylierung nachgewiesen.

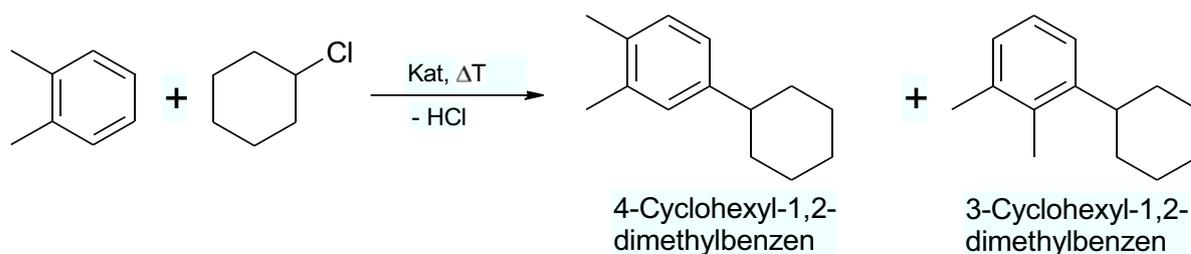
Tab. 20: Vergleich der berechneten TOFs für einige heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierungen mit Benzylchlorid.

Katalysator	Edukt	TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]	Referenz
$\text{CuFeCrO}_4$	Benzen	6 (80 °C)	[125]
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	Benzen	24 (80 °C)	diese Arbeit
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ MS	Benzen	54 (80 °C)	diese Arbeit
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MS	Benzen	3673 (80 °C)	diese Arbeit
Fe-JLU-15(70)	Benzen	492 (70 °C)	[146]
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	Brombenzen	30 (60 °C)	diese Arbeit
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	Toluol	289 (70 °C)	[153]
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	Toluol	1106 (90 °C)	diese Arbeit
$\text{ZnTiO}_3$	<i>p</i> -Xylen	$< 1$ (70 °C)	[148]
$\text{FAPO}_4$	<i>p</i> -Xylen	3 (80 °C)	[149]
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	<i>p</i> -Xylen	1239 (60 °C)	diese Arbeit
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	<i>p</i> -Xylen	3174 (70 °C)	diese Arbeit
Fe/Al-MCM-41	<i>o</i> -Xylen	10 (140 °C)	[143]
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	<i>o</i> -Xylen	983 (60 °C)	diese Arbeit
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	<i>o</i> -Xylen	3201 (70 °C)	diese Arbeit
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MF	<i>o</i> -Xylen	3300 (70 °C)	diese Arbeit
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MS	<i>o</i> -Xylen	3300 (60 °C)	diese Arbeit
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MS	<i>o</i> -Xylen	2001 (50 °C)	diese Arbeit
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	Mesitylen	416 (60 °C)	diese Arbeit
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	Mesitylen	3467 (70 °C)	diese Arbeit
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10	Duren	3461 (100 °C)	diese Arbeit

Nachstehend wird auf Basis der TOF ein Vergleich der gefundenen Aktivitäten, mit anderen in der Literatur beschriebenen Katalysatoren zur heterogenen Friedel-Crafts-Alkylierung mit

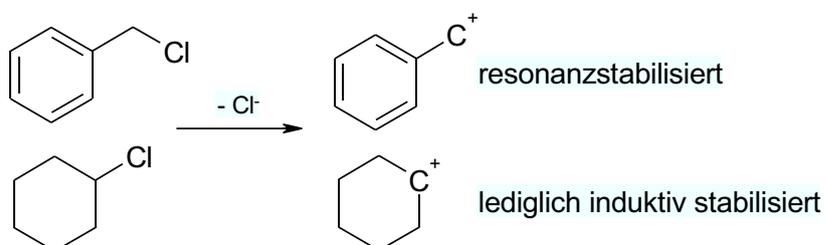
Benzylchlorid als Alkylierungsmittel angestellt (Tab. 20). Das Ergebnis von  $3201 \text{ h}^{-1}$  für  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 zeigt einen sehr deutlichen Unterschied zu den Referenzwerten in der Literatur. Die TOF ist mit Hilfe des über Combustion Synthesis hergestellten Katalysators deutlich gesteigert worden und die Reaktion konnte zudem bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Dieser Befund legt die Entstehung großer Mengen Lewis-saurer Zentren durch die Methodik der CS nahe. Auch andere Katalysatoren, wie mesoporöse Materialien, weitere Spinelle oder oxidische Systeme, werden sehr deutlich übertroffen. Beim Einsatz des Eduktes Benzen erreichte  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 die vierfache TOF verglichen mit dem von *Ghorpade* genutzten Katalysator<sup>[125]</sup>. Dieses Ergebnis wurde von  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  MS noch um einen Faktor 150 übertroffen.

Im weiteren Fortgang der Untersuchungen wurde auf ein weniger reaktives Alkylierungsagens zurückgegriffen (Schema 11).



Schema 11: Friedel-Crafts-Alkylierung von *o*-Xylen mit Cyclohexylchlorid.

Die Bildung eines Carbeniumions bzw. eines polarisierten Komplexes aus Lewis-saurem Katalysator und Alkylierungsagens ist im Falle des Benzylchlorides erleichtert, da das entstehende Kation bzw. der polarisierte Komplex die positive (Partial)-Ladung mesomer mit Hilfe des Arylrestes stabilisieren kann. Im Falle des nun verwendeten Cyclohexylchlorides ist lediglich eine induktive Stabilisierung über gelieferte Elektronendichte zweier benachbarter Alkylgruppen möglich (Schema 12).



Schema 12: Stabilisierung der Carbeniumionen von Benzyl- und Cyclohexylchlorid.

Demzufolge ist die Bildung eines Carbeniumions bzw. eines polarisierten Komplexes von Cyclohexylchlorid erheblich erschwert.

Die deutlich geringere Reaktivität von Cyclohexylchlorid zeigte sich in einem direkten Vergleich mit Benzylchlorid. Beide Alkylierungsmittel wurden gleichzeitig in einer Reaktion verwendet. Das Resultat zweier untersuchter Reaktionszeiten ist in Abb. 49 dargestellt.

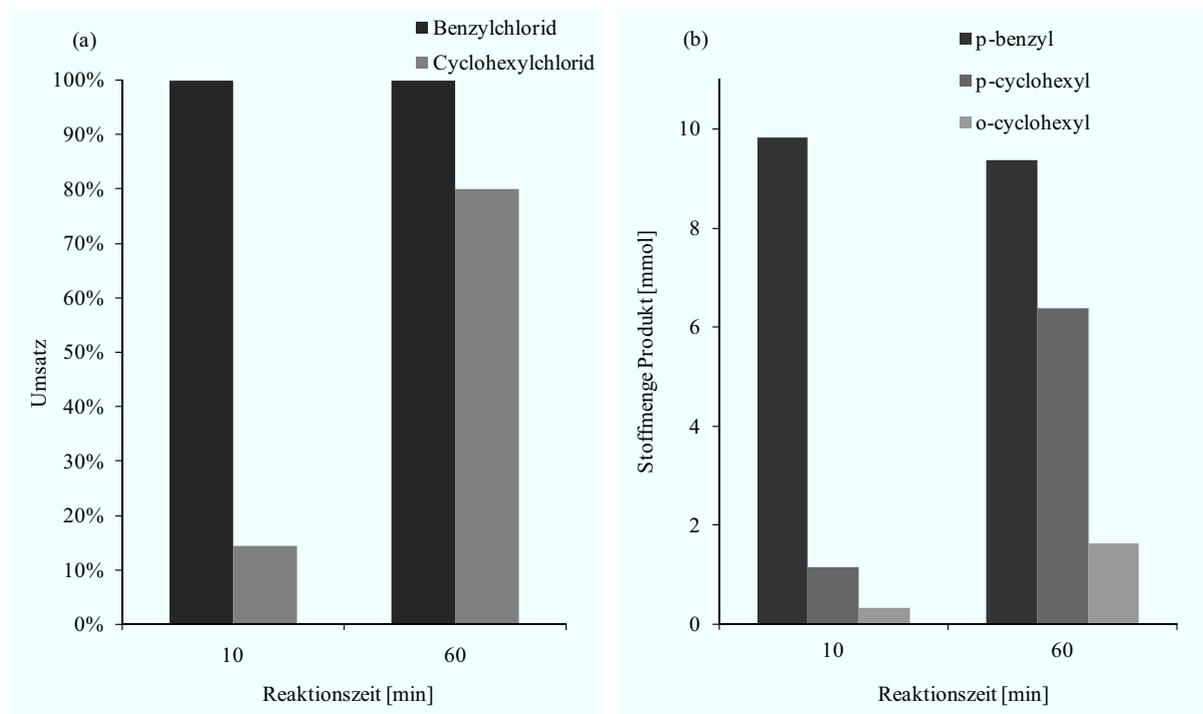


Abb. 49: Katalytische Aktivität bei den angegebenen Reaktionsbedingungen für die Friedel-Crafts-Alkylierung von *o*-Xylen mit Benzylchlorid und Cyclohexylchlorid. Umsatz der Alkylierungsmittel (a) und Selektivitäten zu den einzelnen Reaktionsprodukten (b). Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid und Cyclohexylchlorid (1:1), 0,16 mol% FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10, 140 °C.)

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen erreichte Benzylchlorid Totalumsatz, wohingegen der Umsatz von Cyclohexylchlorid auch nach 60 min noch nicht komplett war (Abb. 49a). Auch bei Betrachtung der Produktverteilung (Abb. 49b) bestätigte sich die höhere Reaktivität von Benzylchlorid, wodurch zunächst vornehmlich 1,2-Dimethyl-4-(phenylmethyl)benzen gebildet wurde. Nachfolgend fand die Alkylierung von *o*-Xylen mit Cyclohexylchlorid zu 4-Cyclohexyl-1,2-dimethylbenzen und 3-Cyclohexyl-1,2-dimethylbenzen statt. Die beiden Reaktionssysteme beeinflussten sich lediglich in minimaler Weise, wie sich an der leicht abnehmenden Stoffmenge des Produktes 1,2-Dimethyl-4-(phenylmethyl)benzen bei längerer Reaktionszeit zeigte. Hierbei fand eine teilweise Weiteralkylierung dieses Produktes durch Cyclohexylchlorid statt.

Auch mit dem Alkylierungsmittel Cyclohexylchlorid konnte die Alkylierung von *o*-Xylen erfolgreich durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 21 zusammengefasst.

Tab. 21: Aktivität der verschiedenen Katalysatoren für die heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung von *o*-Xylen mit Cyclohexylchlorid. Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Cyclohexylchlorid, 0,16 mol% Katalysator, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

Katalysator	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [min]	<i>X</i> [%]	<i>S</i> [%]	<i>TOF</i> [h <sup>-1</sup> ]	<i>p/o</i> <sup>a</sup>
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	140	120	1	-	-	-
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	140	120	3	-	-	-
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	140	120	1	-	-	-
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	140	60	50	95 <sup>b</sup>	297	79:21
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	140	120	95	91	270	80:20
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	140	90	86	85	305	78:22
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	140	60	78	90 <sup>b</sup>	439	79:21
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	140	10	31	> 99	1163	78:22
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	120	60	32	98 <sup>b</sup>	196	79:21
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	120	30	15	91 <sup>c</sup>	171	78:22
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	120	10	0	-	-	-
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	110	60	0	-	-	-
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	140	120	49	86 <sup>c</sup>	132	78:22

<sup>a</sup> Verhältnis von 4-Cyclohexyl-1,2-dimethylbenzen zu 3-Cyclohexyl-1,2-dimethylbenzen.

<sup>b</sup> Nebenprodukt Cyclohexen aus der Eliminierungsreaktion von Cyclohexylchlorid gefunden (< 2 %).

<sup>c</sup> Cyclohexen ist das einzig detektierbare Nebenprodukt.

Bei dieser Umsetzung wurden deutlich höhere Reaktionstemperaturen benötigt, um eine erfolgreiche Reaktion durchzuführen. Ab einer Temperatur von 120 °C und 30 min Reaktionszeit konnte Umsatz zum Zielprodukt beobachtet werden. Interessanterweise zeigten nur die Materialien der Reihe FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in diesem Falle katalytische Aktivität, wohingegen die getesteten Vertreter der Reihe CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nur sehr geringe Umsätze zeigten. Die dabei identifizierten Produkte resultieren aus einer Oxidation einer Methylgruppe an *o*-Xylen zum entsprechenden Alkohol bzw. Aldehyd. Als zusätzliche Nebenreaktion wurde im Falle der erfolgreichen Alkylierung die Eliminierung von HCl aus Cyclohexylchlorid zu Cyclohexen beobachtet.

Weiterhin war zu beobachten, dass hier ein signifikanter Anteil des 3-substituierten Produktes gebildet wurde, was sich mit der hohen Reaktivität des aus Cyclohexylchlorid gebildeten Carbeniumions bzw. polarisierten Komplexes erklären lässt. Durch die geringe Stabilisierung ist dieser so reaktiv, dass er sowohl in der sterisch begünstigten 4-Position als auch in der 3-Position zu den Methylgruppen angreift. Dabei zeigte sich ein recht konstantes Verhältnis von

Substitution in 4-Position zu Substitution in 3-Position von 80:20 bis 78:22. Die Identität dieser Produkte konnte über GC-MS, in Verbindung mit einem selektiven NOESY-NMR, gesichert werden. Eine säulenchromatographische Trennung der beiden Isomere konnte bislang nicht erreicht werden. Die  $^1\text{H}$ -Methylsignale konnten über das Stoffmengenverhältnis von 4:1 den beiden Spezies zugeordnet werden. Die Aufklärung des Substitutionsmusters erfolgte danach mittels selektivem NOESY (vgl. Experimentalteil). Bei diesem selektiven NOESY wurde selektiv in die  $^1\text{H}$ -Signale der jeweiligen Methylgruppen des 4- bzw. 3-substituierten Produktes eingestrahlt und die Antwort des Aromaten beobachtet. Dabei lieferte der Aromat des 4-substituierten Produktes ein Signal, wohingegen für das im Unterschuss vorhandene 3-substituierte Produkt keine Antwort beobachtet wurde. Die Begünstigung der Alkylierung in 4-Position wird auch von Ergebnissen aus der Literatur, wie beispielsweise der Alkylierung von *o*-Xylen mit Cyclohexen<sup>[159]</sup>, gestützt.

Die Entwicklung der Reaktivität bei Veränderung der Reaktionstemperatur und -zeit ist in Abb. 50 veranschaulicht. Es zeigte sich deutlich, dass unter Verwendung des Katalysators  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10 und  $140\text{ }^\circ\text{C}$  Reaktionstemperatur mit abnehmender Reaktionszeit von 120 min auf 10 min der Umsatz von 95% auf 31% fiel. Allerdings wurde bei 10 min die höchste TOF von  $1163\text{ h}^{-1}$  erreicht. Deutlich waren die Unterschiede zwischen  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS1 und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS10. Bei gleichen Bedingungen von 60 min Reaktionszeit bei  $140\text{ }^\circ\text{C}$  erreichte CS1 eine TOF von  $297\text{ h}^{-1}$  wohingegen CS10 eine TOF von  $439\text{ h}^{-1}$  realisierte. Damit ist die erreichte TOF für CS10 um 50% höher als für CS1. Entscheidend kann hier, wie bereits zur Aktivität in der Alkylierung von *o*-Xylen mit Benzylchlorid erläutert, nur der Anteil an Mikroverzerrungen sein, der für CS10 um mehr als 70% höher ist als für CS1. Auch in diesem Fall zeigten sich die Selektivitäten weitestgehend unabhängig vom verwendeten Katalysator. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 51 verdeutlicht. Auch in diesem Falle erwies sich die Selektivität als recht stabil über einen großen Umsatzbereich. Lediglich bei hohen Umsätzen fielen die Selektivitäten, auf Grund stattfindender Mehrfachalkylierung, etwas niedriger aus. Die beiden Katalysatoren  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  CS1 und CS10 zeigten sehr ähnliches Verhalten. Auffallend ist, dass das Maximum der Selektivität nicht bei niedrigen Umsätzen auftritt, wie dies bei der Alkylierung von *o*-Xylen mit Benzylchlorid vorliegt.



Abb. 50: Umsatz und Selektivität (oben) der getesteten Katalysatoren und berechnete TOFs (unten) für die Alkylierung von *o*-Xylen mit Cyclohexylchlorid (Daten vgl. Tab. 21). Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Cyclohexylchlorid, 0,16 mol% Katalysator, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

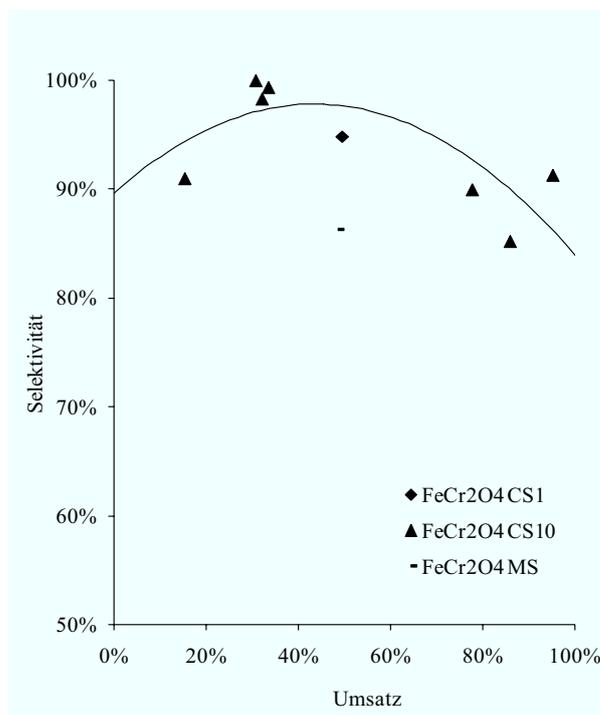


Abb. 51: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für verschiedene getestete Katalysatoren für die Alkylierung von *o*-Xylen mit Cyclohexylchlorid (Daten vgl. Tab. 21). Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Cyclohexylchlorid, 0,16 mol% Katalysator, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

Auf Grund des detektierten Nebenproduktes Cyclohexen, resultierend aus einer Eliminierungsreaktion von HCl aus Cyclohexylchlorid, das in besonderem Maße bei niedrigeren Umsätzen verstärkt gefunden wurde, befindet sich das Maximum der Selektivität bei mittleren Umsätzen. Bei Umsätzen von 31 – 34% wurden Selektivitäten von 98 bis > 99% zu den monoalkylierten Produkten realisiert.

Abschließend wurde die Möglichkeit zum Recycling des Katalysators FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 untersucht. Dabei wurden fünf Reaktionszyklen durchlaufen. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung abgekühlt, analysiert und neues Alkylierungsmittel zugegeben. Anschließend wurde der Ansatz erneut zur Reaktion gebracht. Die Ergebnisse des Recyclings sind in Abb. 52 zusammengestellt. Es wurde sowohl die Selektivität zu den monoalkylierten Produkten als auch die turnover number (TON) als konzentrationsbereinigtes Äquivalent zum Umsatz, umgesetzte Stoffmenge des Alkylierungsmittels bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge des Katalysators, aufgetragen. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Alkylierungsmitteln. Wohingegen die TON bei Benzylchlorid recht stabil blieb (Umsatz jeweils > 99%), nahm die TON bei Cyclohexylchlorid, besonders zwischen dem dritten und vierten Zyklus deutlich ab.

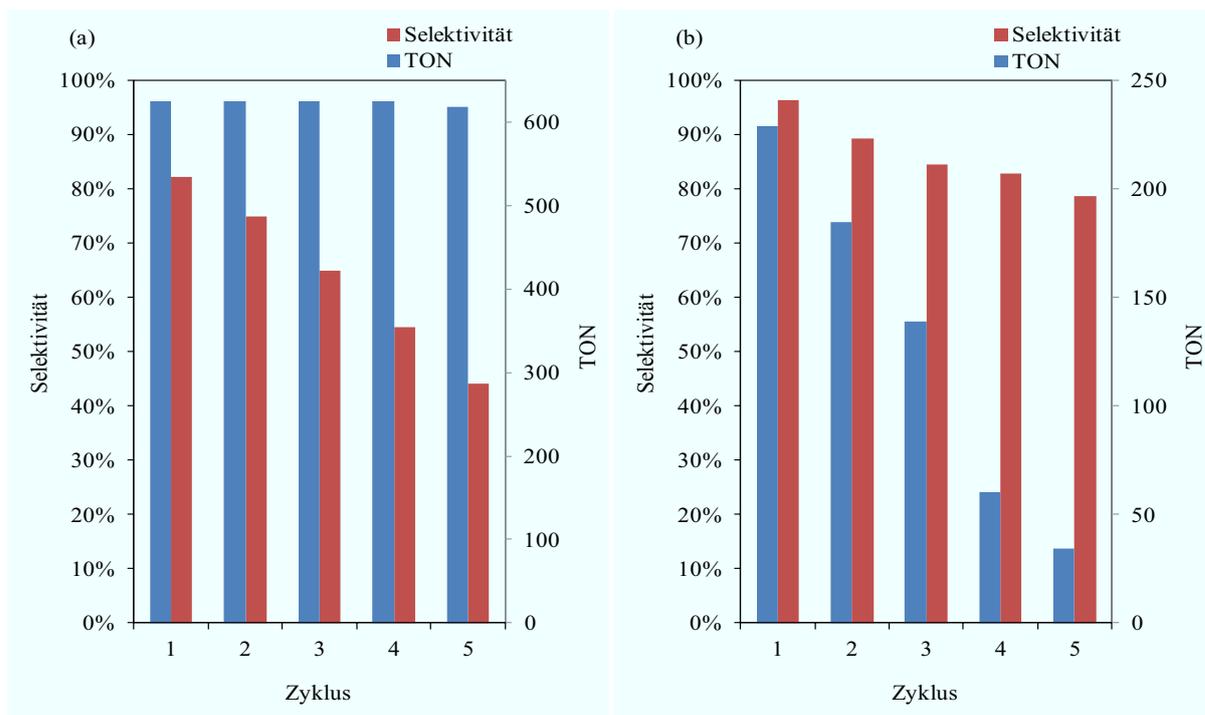


Abb. 52: Recyclingtests von FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 für die Alkylierung von *o*-Xylen mit Benzylchlorid bei 70 °C und 10 min (a) und Cyclohexylchlorid 120 °C und 60 min (b). Reaktionsbedingungen: 106,9 mmol *o*-Xylen, 10,69 mmol Benzylchlorid bzw. Cyclohexylchlorid, 0,16 mol% Katalysator, Ölbad, Rundkolben mit Rückflusskühler.

Dies deutet auf eine signifikante Desaktivierung des Katalysators im Falle des Cyclohexylchlorids hin. Die Selektivitäten zu den monoalkylierten Produkten sanken, auf Grund der Anreicherung reaktiverer mehrfach alkylierter Spezies.

Mit Hilfe der Synthesemethoden für defektreiche Systeme konnten für die Friedel-Crafts-Alkylierung enorme Steigerungen der katalytischen Aktivität erzielt werden. Dabei wurden mit Katalysatoren der Reihe CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die höchsten TOFs bei niedrigen Reaktionstemperaturen von 50 - 70 °C erreicht (speziell aus mechanochemischer Synthese). Die größte Flexibilität bezüglich einsetzbarer Alkylierungsmittel zeigte aber FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (speziell aus scaled-up CS). Ein Katalysatorrecycling ist bedingt möglich. Bei Betrachtung der Katalysatorcharakteristika sind sowohl Kristallitgröße als auch Partikelgröße und BET-Oberfläche nicht in der Lage, diese hohe Aktivität zu erklären. Der Anteil an Mikroverzerrungen und somit die Defektmenge korreliert gut mit den beobachteten Aktivitäten und liefert eine belastbare Erklärung. Das Vorliegen hoher Defektkonzentrationen, mit der Ausbildung Lewis-saurer Zentren, kann als Umkehrschluss aus den hohen katalytischen Aktivitäten gezogen werden.

### 3.3. Spinelle als Katalysatoren in Gasphasenreaktionen

Spinelle eignen sich als Metalloxide mit hoher Temperaturbeständigkeit ebenso als Katalysatoren für Gasphasenreaktionen. Dabei ist besonders die Eignung als Oxidationskatalysatoren für den Abbau von VOC (volatile organic compounds) hervorzuheben<sup>[15;16]</sup>. Für die Untersuchung der Auswirkungen der veränderten Mikrostruktur durch die vorgestellten Synthesemethoden zur Erzeugung defektreicher Strukturen wurde die Totaloxidation von Propan als Beispiel untersucht. Für die Oxidation von Propan als Modellverbindung existieren sowohl in der Literatur als auch im Haus weitreichende Erfahrung und diese können somit als Benchmark für die Katalysatoraktivität herangezogen werden<sup>[54]</sup>. Dabei finden in der Literatur bereits an einigen Stellen Spinelle als Katalysator zum Abbau von Propan. Darunter zeigte beispielsweise  $\text{Co}_3\text{O}_4$ <sup>[11;13;45;160]</sup> beachtliche Aktivitäten und einen vollständigen Abbau im Bereich um 300 °C. Weiterhin wurden Ferrospinelle von Cobalt und Nickel untersucht. Dabei kam neben der Co-Fällung auch eine mechanochemische Synthese zum Einsatz<sup>[161]</sup>. Mit diesen Materialien konnten volle Umsätze im Temperaturbereich zwischen 350 und 500 °C erzielt werden. Die Verwendung von auf verschiedenen Wegen hergestellten Nickel-Cobalt-Spinellen<sup>[162]</sup> führte bei 280 °C bis zu einem Propanumsatz von 64%. Dabei wurde oftmals die Aktivität von Oberflächensauerstoff und Oberflächendefekten diskutiert. Neben diesen Vollkatalysatoren wurden auch verbreitet geträgerte Systeme für den Abbau verwendet. Darunter finden sich z.B. Katalysatorsysteme wie Cu auf  $\text{CeO}_2$ <sup>[163;164]</sup> oder Pt geträgert auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[165]</sup> oder Spinellträgern wie  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ <sup>[166]</sup>.

#### 3.3.1. Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen unter klassischen Bedingungen

Für die unternommenen Untersuchungen unter klassischen Bedingungen wurde ein Propangehalt von 1 Vol% in Luft mit einem Gesamtvolumenstrom von 6 l/h angesetzt. In allen Experimenten wurde 1 g des zu untersuchenden Katalysators verwendet und der Umsatz mittels GC-FID/WLD beobachtet. Die Ergebnisse der kommerziellen Spinelle aus keramischer Herstellung sind in Abb. 53 zusammengestellt. Es wird deutlich, dass  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hierbei mit großem Abstand die besten Ergebnisse erzielte und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen einen totalen Abbau realisierte. Weiterhin zeigte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in diesem Vergleich eine recht hohe Aktivität mit einem vollständigen Umsatz bei ca. 440 °C. Im Bereich von 580 – 600 °C findet sich der Großteil der verwendeten kommerziellen Spinelle mit vollständigem Umsatz.

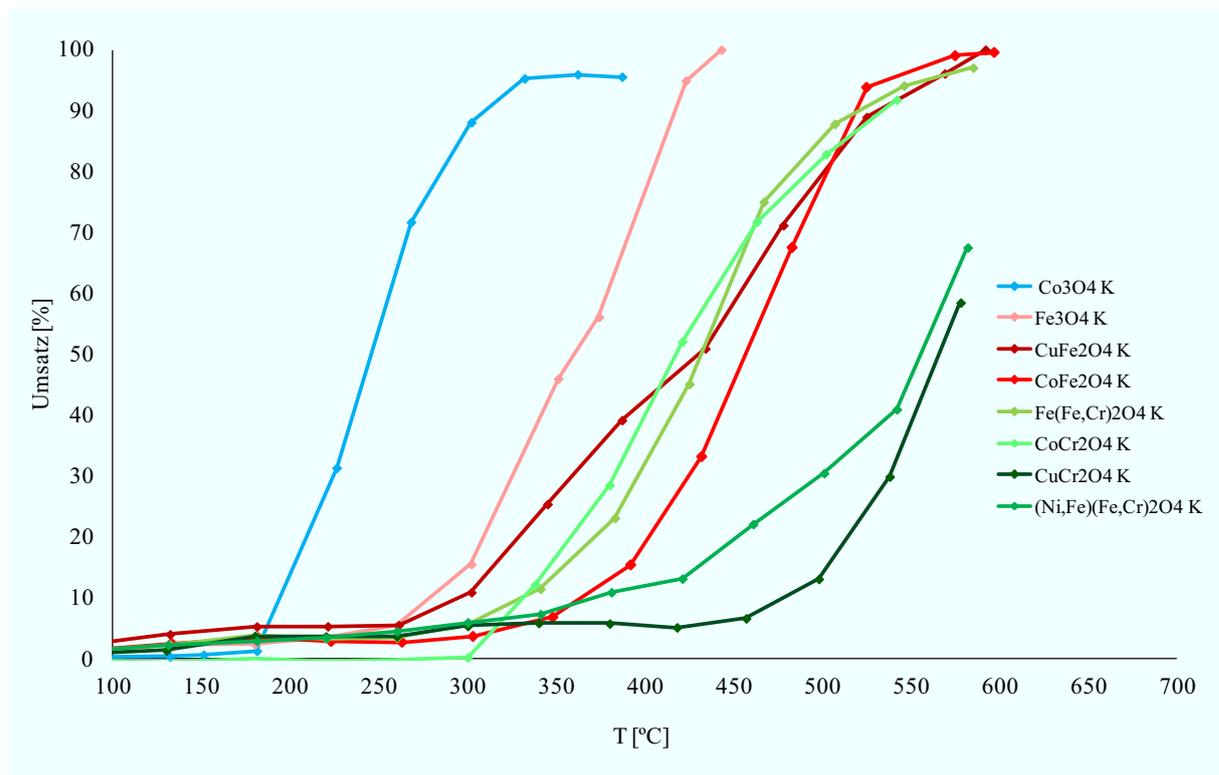


Abb. 53: Abbau von Propan in der Gasphase mit kommerziellen Spinellen als Katalysator. Eisenbasierte Spinelle in Rottönen, cobaltbasierte Spinelle in Blautönen, chrombasierte Spinelle in Grüntönen. Reaktionsbedingungen: 1 Vol% Propan in Luft, Gesamtvolumenstrom 6 l/h, 1 g Katalysator.

Die niedrigsten Aktivitäten wurden für  $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$  und  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  erhalten. Allgemein sind die Aktivitäten der meisten der verwendeten kommerziellen Spinelle als ungenügend oder ausbaufähig einzustufen. Im Vergleich dazu sind in Abb. 54 die Ergebnisse der mittels Combustion Synthesis erhaltenen Materialien zusammengefasst. In dieser Untersuchungsreihe zeigte sich eine deutliche Gruppierung der Proben. Die eisenbasierten Katalysatoren zeigten die geringste Aktivität mit vollständigen Umsätzen nicht unter 430 °C. Eine höhere Aktivität wurde für die cobaltbasierten Materialien gefunden. Sie erreichten einen totalen Umsatz ab 390 °C. Die höchste Aktivität wurde für chrombasierte Katalysatoren beobachtet. Der aktivste Katalysator  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10 erreichte den totalen Umsatz bereits bei ca. 270 °C. Insgesamt zeigten nahezu alle über CS erhaltenen Katalysatoren eine höhere Aktivität als ihre kommerziellen Gegenstücke. Lediglich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  CS10 zeigte eine schlechtere Aktivität als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  K, was wiederum mit dem Vorliegen einer völlig anderen Phase erklärt werden kann. Die Aktivität von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  K bzw. CS10 blieb nahezu unverändert. Die deutliche Gruppierung der Katalysatoren lässt den Rückschluss zu, dass die mit dem dreiwertigen Metall besetzte Position ausschlaggebend für die katalytische Aktivität bezüglich des Abbaus von Propan zu sein scheint.

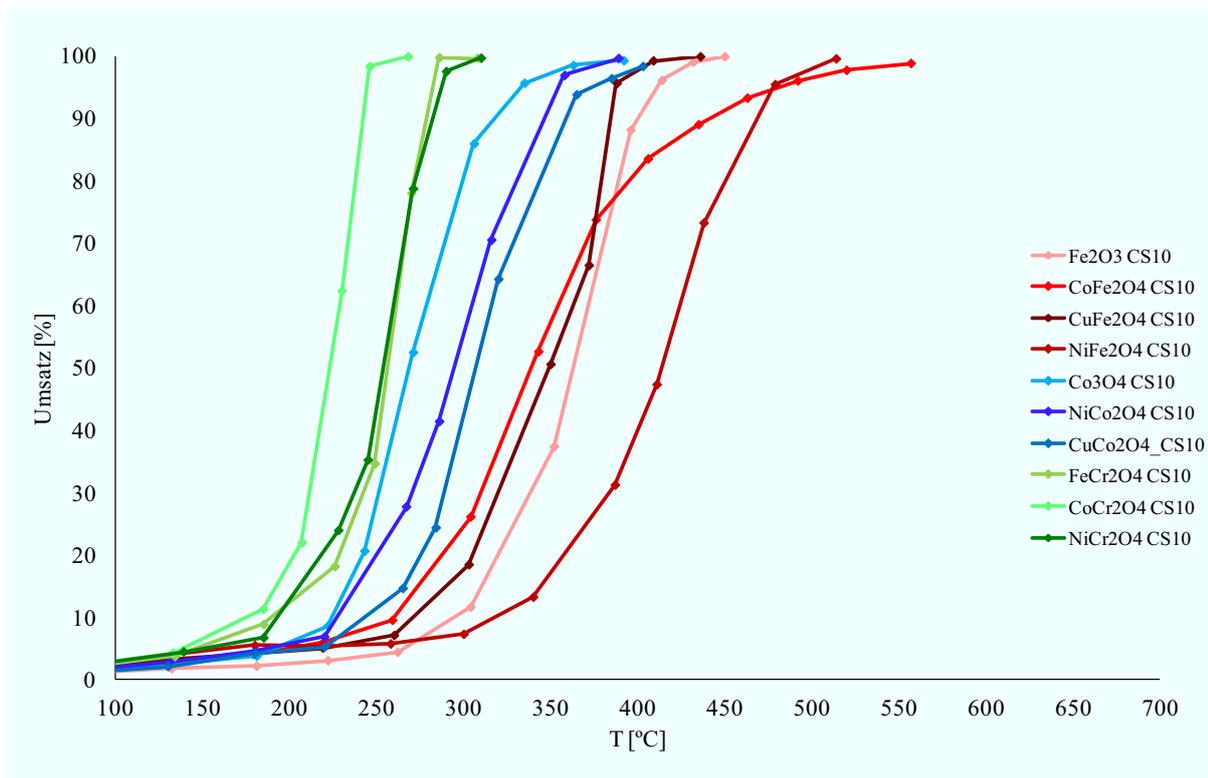


Abb. 54: Abbau von Propan in der Gasphase mit Materialien der Combustion Synthesis (CS10) als Katalysator. Eisenbasierte Spinelle in Rottönen, cobaltbasierte Spinelle in Blautönen, chrombasierte Spinelle in Grüntönen. Reaktionsbedingungen: 1 Vol% Propan in Luft, Gesamtvolumenstrom 6 l/h, 1 g Katalysator.

Als bester Katalysator zum Abbau von Propan erwies sich  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10, mit dem ein vollständiger Abbau schon bei ca. 270 °C erreicht werden konnte. Dieser Katalysator wurde eingehender auf seine Standfestigkeit und weitere Optimierungsmöglichkeiten geprüft. In Abb. 55 sind die Ergebnisse einer durchgehenden Langzeitmessung über 25 h dargestellt. Der Katalysator blieb auch über einen Zeitraum von 25 h stabil und lieferte > 99% Umsatz an Propan bei 270 °C. Innerhalb dieses Zeitraums konnte keine Deaktivierung beobachtet werden. Auf Grund der enorm geringen Dichte von  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10 wurden lediglich sehr niedrige Raumgeschwindigkeiten um  $170 \text{ h}^{-1}$  realisiert. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen sollte die Aktivität des Katalysators auch bei höheren Raumgeschwindigkeiten ermittelt werden. Dazu wurde die Katalysatormenge bzw. das Katalysatorvolumen auf eine Raumgeschwindigkeit von 600 bzw.  $6000 \text{ h}^{-1}$  ausgelegt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 56 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass zwischen den Raumgeschwindigkeiten  $171 \text{ h}^{-1}$  und  $600 \text{ h}^{-1}$  keine wesentliche Erhöhung der notwendigen Temperatur für 100% Umsatz zu verzeichnen war. Bei Steigerung der Raumgeschwindigkeit auf  $6000 \text{ h}^{-1}$  ergaben sich allerdings signifikante Unterschiede.

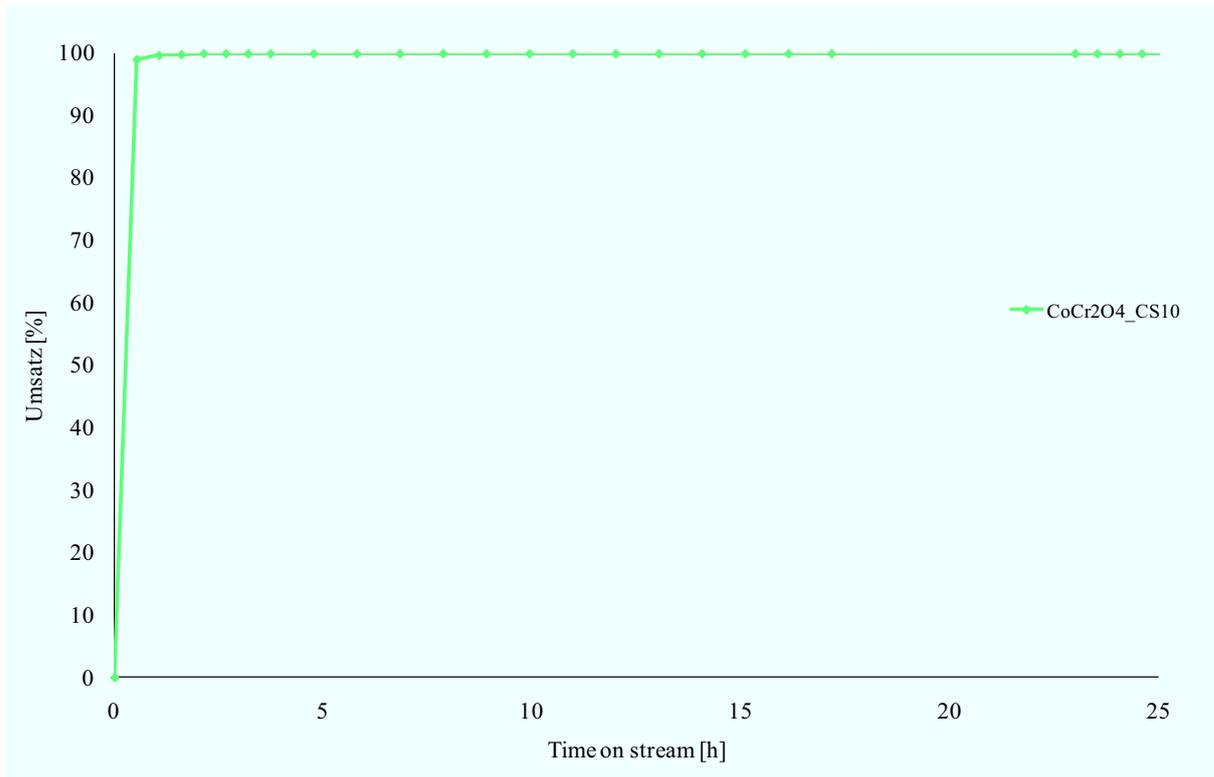


Abb. 55: Messung zur Ermittlung der Langzeitstabilität für CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10. Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 1 Vol% Propan in Luft, 6 l/h Gesamtfluss bei 270°C.

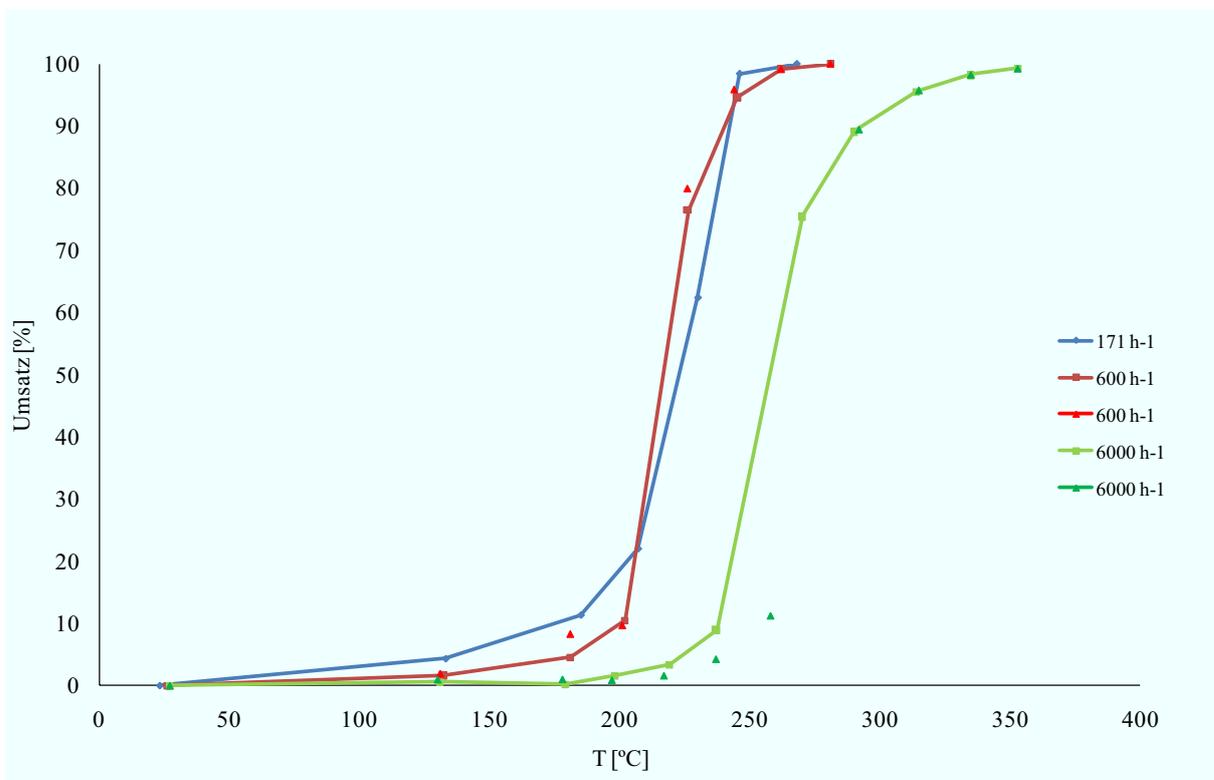


Abb. 56: Vergleich des Katalysators CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CS10 bei den Raumgeschwindigkeiten 171, 600 und 6000 h<sup>-1</sup>. Reaktionsbedingungen: 1 g (35 ml), 0,45 g (10 ml) bzw. 0,0522 g (1 ml) Katalysator, 1 Vol% Propan in Luft, 6 l/h Gesamtfluss.

Die notwendige Temperatur für vollen Umsatz stieg von ca. 270 °C auf ca. 350 °C. Dennoch können diese Ergebnisse als beachtliche Leistungsfähigkeit dieses Katalysators für den Abbau von Propan gewertet werden.

Weiterhin wurde auch die Aktivität in Hinblick auf den Abbau von Methan untersucht. Dabei wurde der Katalysator  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10 mit dem bisher aktivsten im Haus bekannten Material  $\text{Co}_3\text{O}_4$  IBUtec LM20 (spraypyrolytisch erhalten)<sup>[54]</sup> verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 57 zusammengestellt. Es ergaben sich keine wesentlichen Aktivitätsunterschiede der beiden Materialien unter den gewählten Bedingungen. Bei beiden Katalysatoren war ein Umsatz von > 99% im Bereich 400 – 430 °C zu beobachten, wobei der Katalysator  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10 die niedrigere Temperatur benötigte. Auch für dieses Reaktionsbeispiel bestätigte sich somit die hohe katalytische Aktivität von  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10.

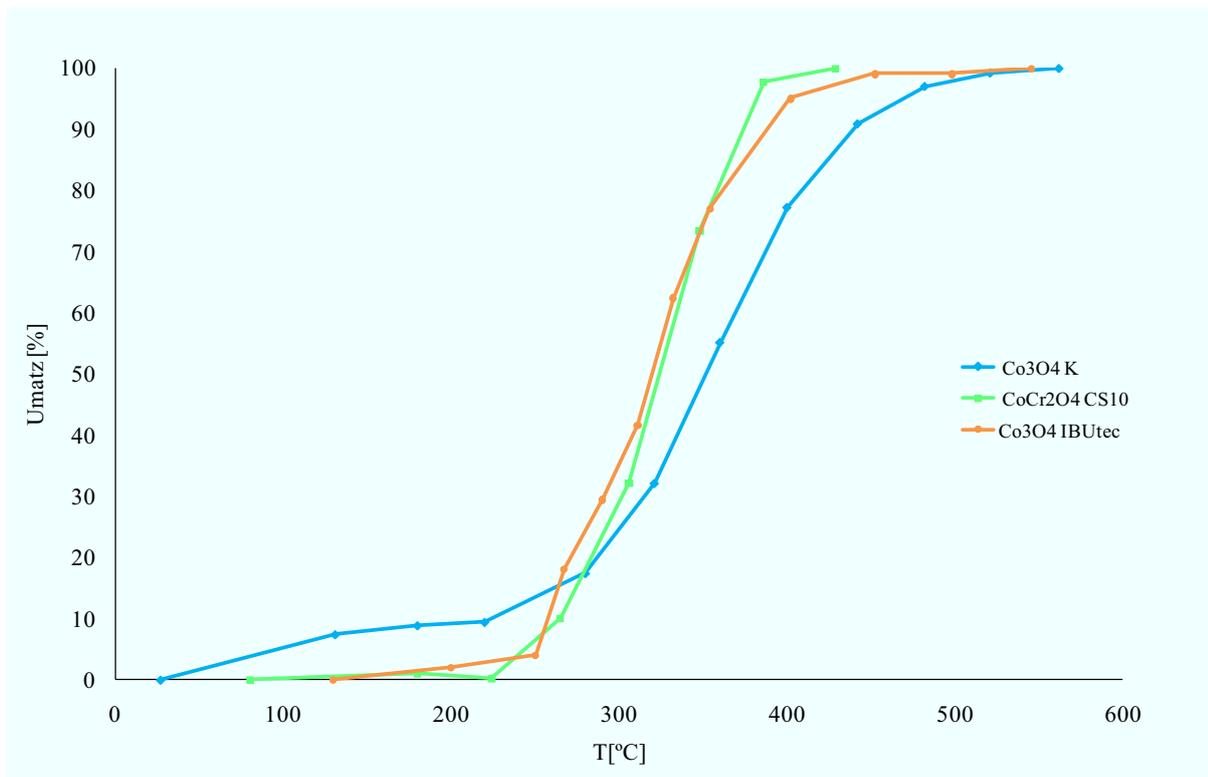


Abb. 57: Vergleich der Katalysatoren  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10 und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  IBUtec LM20 für den Totalabbau von Methan. Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 1 Vol% Methan in Luft, 6 l/h Gesamtfluss.

Aus diesen Daten für die Totaloxidation von Propan konnten Betrachtungen zu den Einflüssen der verschiedenen Parameter angestellt werden. Dabei sollten die Einflüsse von Kristallit- bzw. Partikelgröße und des Anteils an Mikroverzerrungen sowie der BET-Oberfläche auf Oxidation von Propan untersucht werden. Die verwendeten Daten sind in Tab. 22 zusammengestellt.

Tab. 22: Verwendete Katalysatoren. mikrostrukturelle Untersuchung, BET-Oberfläche, Partikelgröße  $d_{50}$  und benötigte Temperatur für 50% Umsatz ( $T_{50}$ ).

Katalysator	$T_{50}$ [°C]	$D$ [nm]	$\varepsilon_S$ [4 10 <sup>3</sup> ]	$d_{50}$ [µm]	BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	360	22,14	65,2	98,2	43,6
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	445	150,7	2,4	17,6	3,66
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	430	11,87	0	13,7	29,51
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	245	59,9	0	9,48	8,08
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	430	77,5	74,5	0,802	3,94
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	415	137,7	0	0,67	3,94
(Ni,Fe)(Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	555	92,3	35,8	0,936	3,72
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	565	132,4	0	6,01	2,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CS10	365	84,8	78	118	7,33
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	340	81	62,2	156,8	3,84
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	415	198	45,7	153	3,96
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	350	99	97	120	6,32
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS10	270	95	68	199	1,89
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	295	33	217	118	1,24
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	305	-	-	127	3,71
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	255	14,3	310	74,1	59,7
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	225	26,3	430	56,7	75,82
NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	255	-	-	76,13	35,26

Dafür wurde die benötigte Reaktionstemperatur für 50% Umsatz ( $T_{50}$ ) in Abhängigkeit der zu prüfenden Parameter aufgetragen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 58 zusammengestellt.

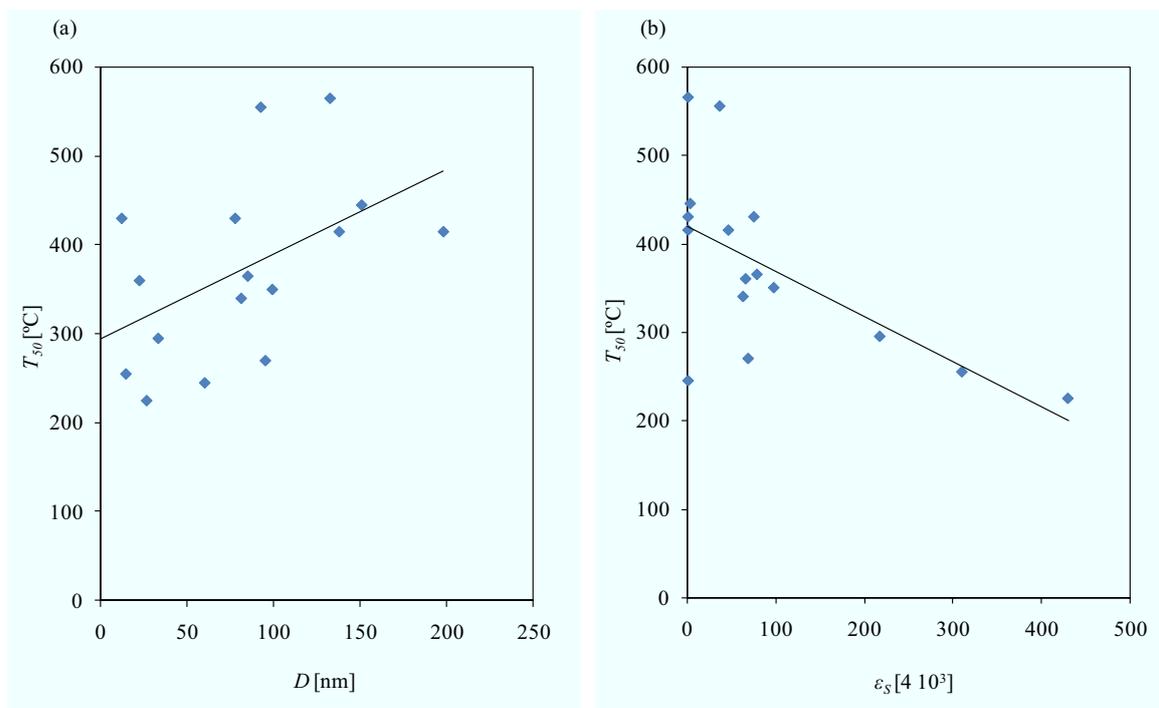


Abb. 58: Abhängigkeit der  $T_{50}$  von den Parametern Kristallitgröße (a) bzw. Mikroverzerrungen (b). Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 1 Vol% Propan in Luft, 6 l/h Gesamtfluss (Daten vgl. Tab. 22).

Die Auftragung von  $T_{50}$  über die Kristallitgröße (Abb. 58a) zeigt eine deutliche Tendenz, dass mit geringerer Kristallitgröße die  $T_{50}$  bei niedrigeren Temperaturen liegt. Die Mikroverzerrungen beeinflussen  $T_{50}$  ebenso dahingehend (Abb. 58b), dass mit einem größeren Anteil an Mikroverzerrungen  $T_{50}$  ebenfalls deutlich sinkt. Somit sind beide Parameter zu beachtende Größen, die die katalytische Aktivität der untersuchten Materialien beeinflussen und für deren Beschreibung relevant sind. Bei Betrachtung der Parameter Partikelgröße und BET-Oberfläche werden z.T. unlogische Aussagen erhalten. Die Analyse der Parameter Partikelgröße und BET-Oberfläche ist in Abb. 59 dargestellt.

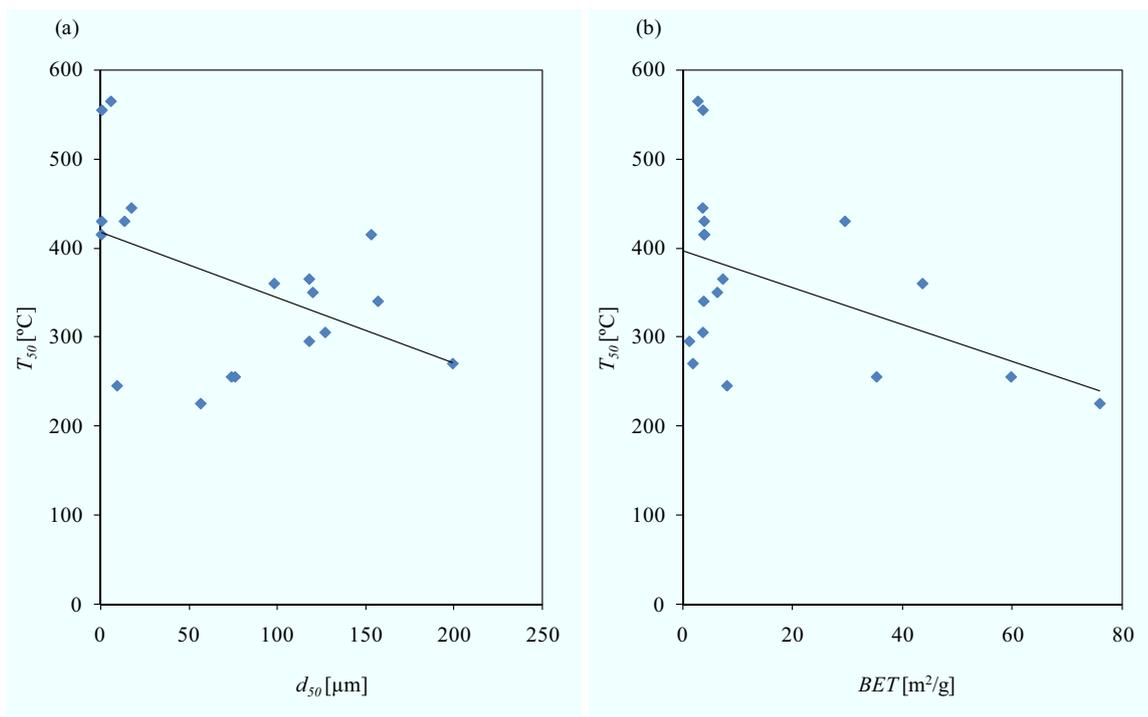


Abb. 59: Abhängigkeit der  $T_{50}$  von den Parametern Partikelgröße (a) bzw. BET-Oberfläche (b). Reaktionsbedingungen: 1 g Katalysator, 1 Vol% Propan in Luft, 6 l/h (Daten vgl. Tab. 22).

Für den Parameter Partikelgröße wird die Aussage erhalten, dass mit steigender Partikelgröße  $T_{50}$  abnimmt. Diese Aussage ist unlogisch und wird hier ebenso wie in Kapitel 3.2.1. gefunden und auf die gleiche Ursache zurückgeführt. Ein Absinken von  $T_{50}$  mit steigender BET-Oberfläche ist sinnvoll und besonders bei Gasphasenreaktionen wird die BET-Oberfläche oft als ein bedeutender Parameter für die katalytische Aktivität herangezogen.

Über eine Normierung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{eff}$ , erhalten nach Gleichung 20,

$$r_{eff} = \frac{\dot{n}_0 \cdot X}{m_{Kat} \cdot BET} \quad \text{Gleichung 20}$$

auf die BET-Oberfläche kann geklärt werden, ob lediglich die Erhöhung der BET-Oberfläche die beobachtete Steigerung der katalytischen Aktivität verursacht. Dabei bezeichnet  $r_{eff}$  den eingehenden Stoffmengenstrom an Propan,  $X$  den Umsatz,  $m_{Kat}$  die Katalysatormasse und  $BET$  die BET-Oberfläche. Die Auftragung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur ist für die Katalysatoren der keramischen Route in Abb. 60 vorgenommen.

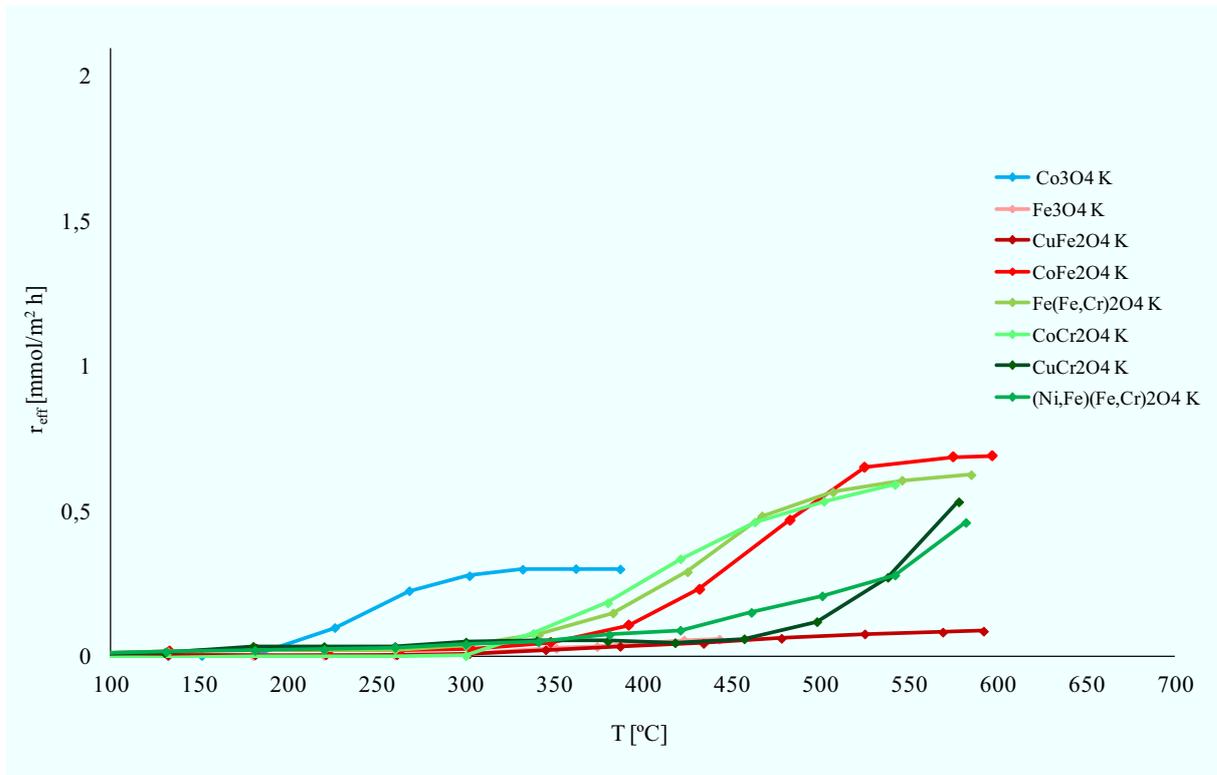


Abb. 60: Auf die BET-Oberfläche normierte Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus von Propan in der Gasphase mit kommerziellen Spinellen als Katalysator. Eisenbasierte Spinelle in Rottönen, cobaltbasierte Spinelle in Blautönen, chrombasierte Spinelle in Grüntönen. Reaktionsbedingungen: 1 Vol% Propan in Luft, Gesamtvolumenstrom 6 l/h, 1 g Katalysator.

Hierbei zeigt sich, dass  $\text{Co}_3\text{O}_4$  K schon bei niedrigen Temperaturen vergleichsweise hohe Werte für  $r_{eff}$  erzielt. Allerdings bleiben alle Katalysatoren auch bei hohen Reaktionstemperaturen unter  $0,7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  zurück. Im Vergleich dazu erreichen die Katalysatoren CS erheblich höhere Werte auch bei niedrigeren Temperaturen, wie in Abb. 61 gezeigt ist. So erreichte der Katalysator  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  K einen Wert von lediglich  $0,001 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  bei  $300 \text{ °C}$  und  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10 erreichte  $0,057 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  bei  $271 \text{ °C}$ . Die Steigerung der flächenbezogenen Aktivität ist demnach enorm. Besonders hohe normierte Reaktionsgeschwindigkeiten wurden für  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  CS10 und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  CS10 beobachtet, die bis über  $2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  hinaus reichen.

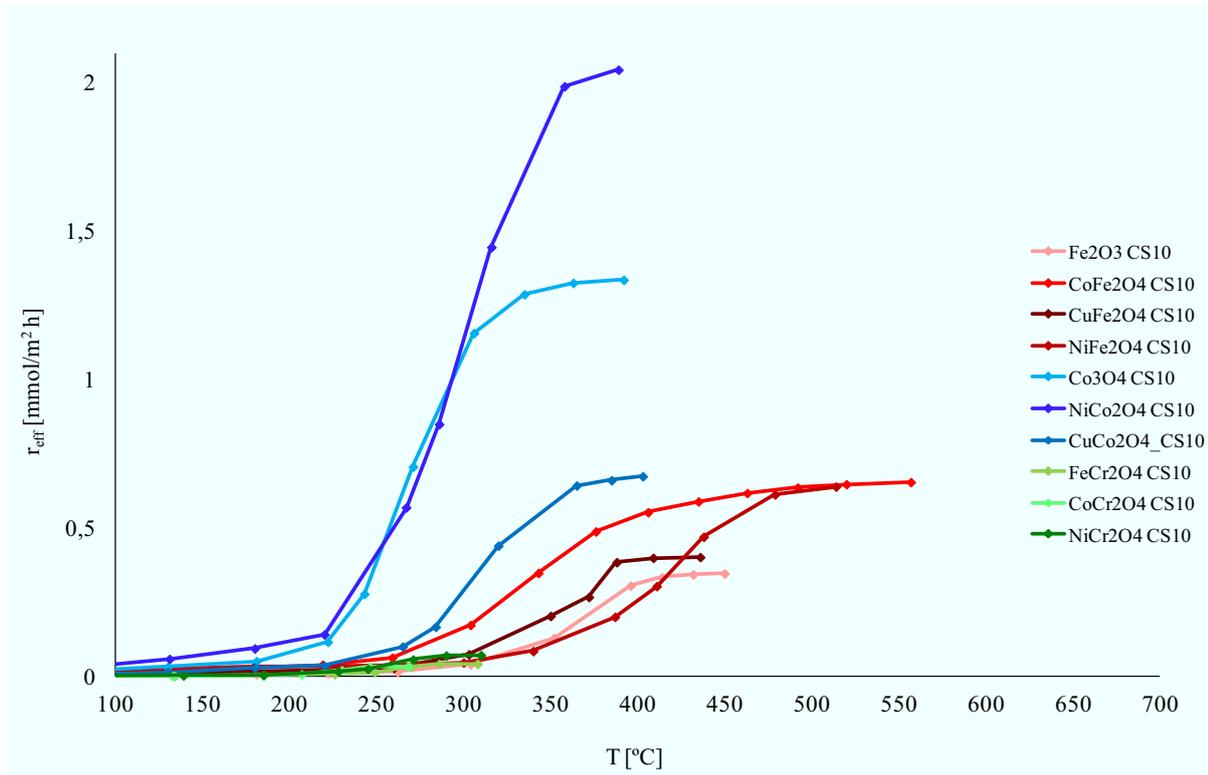


Abb. 61: Auf die BET-Oberfläche normierte Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus von Propan in der Gasphase mit Materialien der Combustion Synthesis (CS10) als Katalysator. Eisenbasierte Spinelle in Rottönen, cobaltbasierte Spinelle in Blautönen, chrombasierte Spinelle in Grüntönen. Reaktionsbedingungen: 1 Vol% Propan in Luft, Gesamtvolumenstrom 6 l/h, 1 g Katalysator.

Damit kann geschlussfolgert werden, dass durch die CS eine höhere Anzahl aktive Zentren pro  $\text{m}^2$  Oberfläche generiert wurde und nicht allein die BET-Oberfläche für die gesteigerte katalytische Aktivität verantwortlich gemacht werden kann. Die Mikrostruktur der Katalysatoren spielt ebenso eine Rolle. Zusammen mit der bedeutend größeren BET-Oberfläche für z.B. die chrombasierten Katalysatoren aus der CS ergibt sich somit eine doppelte Verbesserung der Katalysatoren über die verwendete Herstellungsmethode.

Die Katalysatoren aus der Combustion Synthesis erwiesen sich als größtenteils aktiver bis enorm aktiver als ihre kommerziellen Gegenstücke. Dabei zeichnete sich besonders der Katalysator  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  CS10 als hoch aktiv und ebenso langzeitstabil aus. Als die katalytische Aktivität beeinflussende Parameter wurden sowohl die Kristallitgröße als auch die Mikroverzerrungen sowie die BET-Oberfläche identifiziert. Demnach hat auch für dieses Beispiel aus der Gasphasenkatalyse der Defektanteil einen positiven Einfluss und mit Hilfe der vorgeschlagenen Synthesen für defektreiche Materialien können signifikant aktivere Katalysatoren erhalten werden.

### 3.3.2. Totaloxidation von Kohlenwasserstoffen unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen

Nach den erhaltenen Erkenntnissen aus der Totaloxidation von Propan unter klassischen Bedingungen sollen im folgenden Abschnitt die Ergebnisse zur Mikrowellen-assistierten Totaloxidation von Propan vorgestellt werden. Die Testapparatur wurde komplett beibehalten und lediglich die Heizmethode des Katalysatorbetts von einer Widerstandsheizung auf einen Mikrowellenofen umgestellt. Für diese Untersuchungen wurde mit konstantem Katalysatorvolumen gearbeitet und die Raumgeschwindigkeit auf  $1000 \text{ h}^{-1}$  eingestellt, um ein konstantes Volumen für die Bestrahlung zur Verfügung zu stellen. Dabei wird zunächst der erreichte Propanumsatz in Abhängigkeit der Temperatur betrachtet (Abb. 62).

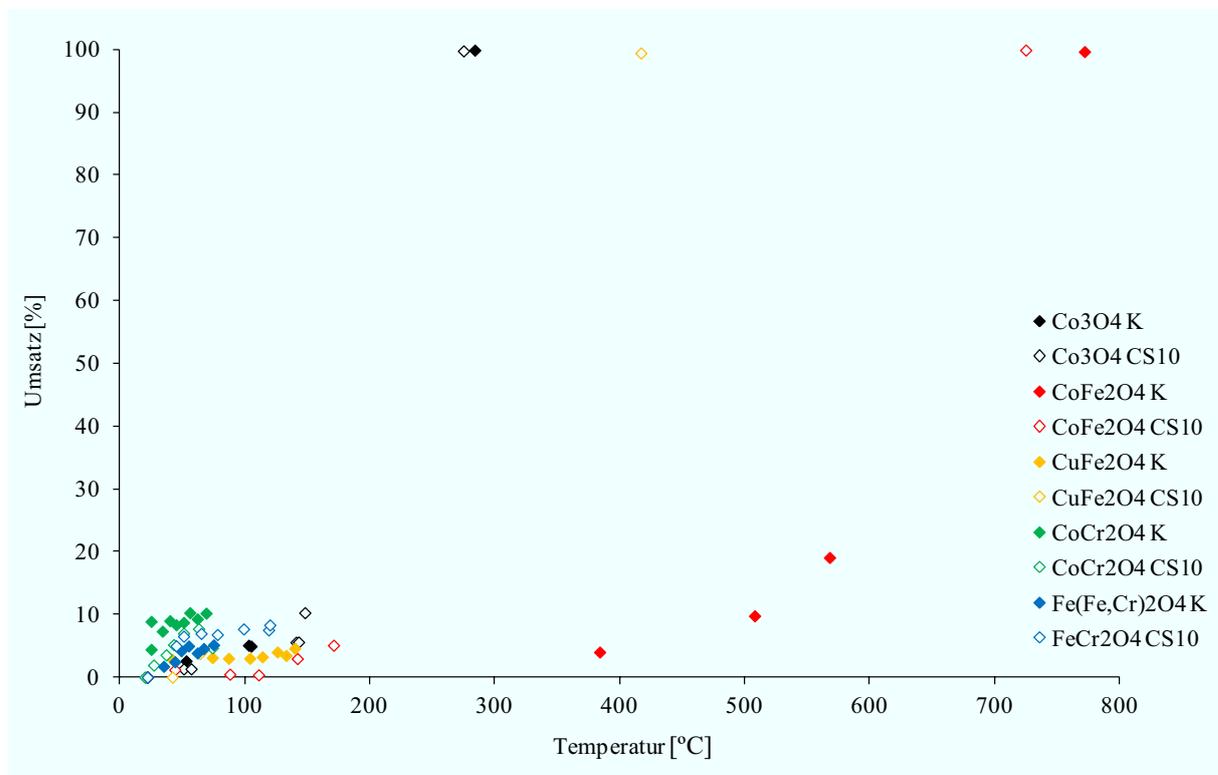


Abb. 62: Mikrowellen-assistierter Abbau von Propan in der Gasphase als Vergleich der Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: MLS Ethos, eingestrahlte Leistung 0 – max. 400 W, 1 Vol% Propan in Luft, Gesamtvolumenstrom 6 l/h, 6 ml Katalysator, Temperaturmessung über NiCr-Ni-Thermoelement.

Hierbei zeigte sich, dass lediglich fünf der getesteten Katalysatoren den Totalumsatz von Propan unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen erreichten. Dabei handelte es sich um beide Varianten der Materialien  $\text{Co}_3\text{O}_4$  K und CS10 sowie  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  K und CS10 und  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  CS10. Dabei benötigte  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mit deutlichem Abstand die niedrigsten Temperaturen um  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  die höchsten oberhalb von  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  CS10 ordnete sich

dazwischen ein. Es fällt auf, dass die Katalysatoren aus der CS jeweils bei niedrigeren Temperaturen den Totalumsatz erreichten. Um diese Befunde zu bewerten und die Ursache für die Inaktivität der verbliebenen Katalysatoren zu ergründen, wird die generierte Temperatur im Katalysatorbett in Abhängigkeit der eingestrahlten Leistung betrachtet (Abb. 63).

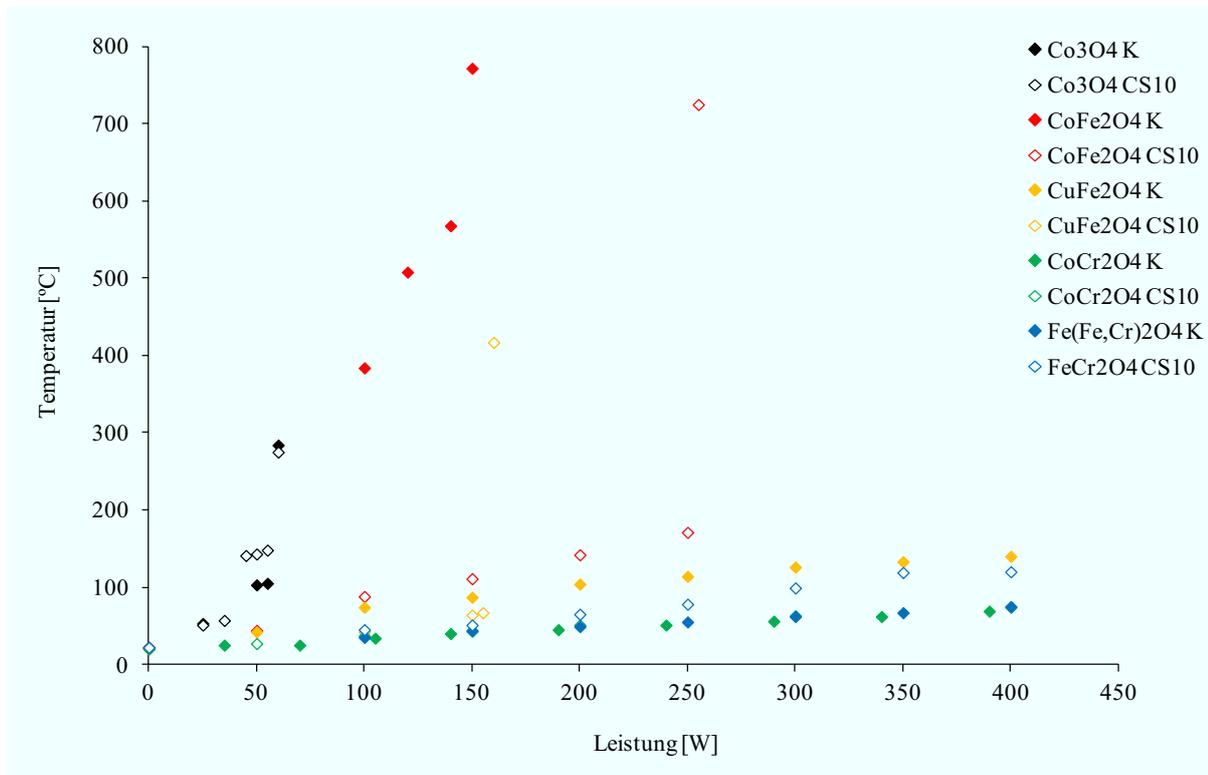


Abb. 63: Vergleich der Katalysatoren bezüglich der generierten Katalysatorbetttemperatur in Abhängigkeit der eingestrahlten Mikrowellen-Leistung. Reaktionsbedingungen: MLS Ethos, eingestrahlte Leistung 0 – max. 400 W, 1 Vol% Propan in Luft, Gesamtvolumenstrom 6 l/h, 6 ml Katalysator.

Hierbei offenbart sich der Grund für die gefundene Inaktivität einiger Katalysatoren. Auch bei vergleichsweise hohen eingestrahlten Leistungen von bis zu 400 W konnten diese Katalysatoren keine Temperatur signifikant oberhalb 100 °C generieren und blieben somit inaktiv. Die geringsten Leistungen wurden von den Materialien  $\text{Co}_3\text{O}_4$  benötigt, die schon bei 60 W die, für einen Totalabbau von Propan, benötigte Temperatur erreichten.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  K erwärmte sich bei 150 W auf eine Temperatur von 772 °C.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  CS10 benötigte eine Leistung von 160 W für 417 °C. Schließlich konnte  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  CS10 bei 255 W eine Temperatur von 725 °C realisieren. Auffallend ist der Effekt bei  $\text{Co}_3\text{O}_4$  K und CS10 sowie  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  CS10 und  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  CS10, da bei diesen innerhalb sehr kleiner Leistungssteigerungen enorm große Temperatursprünge beobachtet wurden. Das Extrembeispiel ist  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  CS10, der bei 250 W 171 °C erreichte und sich nur mit 5 W mehr

aber auf 725 °C aufheizte. Weiterhin ist zu erwähnen, dass der Katalysator CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> K keine ausreichende Erwärmung unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen für eine katalytische Umsetzung realisierte, wohingegen sein Gegenstück CS10 die Katalyse unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen ermöglichte. Insgesamt wurden auch hier mit Hilfe der CS und der so veränderten Morphologie sowie Mikrostruktur aktivere Katalysatoren für den Mikrowellen-assistierten Abbau von Propan erhalten. Mitunter waren die Katalysatoren der keramischen Route nicht zur Katalyse unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen befähigt, wohingegen die Combustion Synthesis aktive Materialien hervorbrachte. Damit können mittels der CS ein größeres Spektrum an Katalysatoren für Mikrowellen-assistierte Katalyse zugänglich gemacht werden. Die Betrachtung der Abhängigkeit der Aktivität von den einzelnen Parametern unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen ist an dieser Stelle nicht zielführend, da sowohl das Aufwärmverhalten als auch die reine katalytische Aktivität ineinander verschränkt auftreten und keine klaren Aussagen zulassen. Die Aufklärung der Abhängigkeiten des Aufwärmverhaltens im Mikrowellenfeld soll im Fokus der folgenden Kapitel stehen.

### **3.4. Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld**

Auf Basis der in Kapitel 2.5. und 2.6. vorgestellten Grundlagen und der erzielten Ergebnisse sollte das Verhalten der Katalysatoren im Mikrowellenfeld eingehender untersucht werden. Hierbei wurden ebenfalls mögliche verantwortliche Parameter betrachtet. Die Datenlage in der Literatur ist dabei sehr schlecht und die Vielzahl der bereits in Kapitel 2 genannten möglichen Einflussfaktoren macht Vergleiche mit Literaturdaten für Festkörper sehr schwierig bzw. unmöglich. Daher wurden eigene Untersuchungen an Hand des Aufheizverhaltens in einem Mikrowellenofen sowie Messungen an einer neu entwickelten Messapparatur unternommen.

#### **3.4.1. Aufheizverhalten unter MW-assistierten Bedingungen**

Inwieweit sich nun einzelne Parameter bzw. deren Zusammenspiel und verschiedene Mechanismen der Erwärmung im Mikrowellenfeld verantwortlich für den Aufheizprozess zeigen, sollte im Blickpunkt der weiteren Untersuchungen stehen. Dazu wurden zunächst Aufheizversuche in einem Mikrowellenofen unternommen. Im Folgenden werden die Ergebnisse zum Aufheizverhalten von Spinellen verschiedener Herstellungsart vorgestellt.

Dabei wird sich zunächst auf die Spinelle  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , aus kommerzieller Quelle und per Combustion Synthesis erhalten, beschränkt. In Abb. 64 sind die Aufheizkurven für die zehn Proben bei 100 W eingestrahelter Leistung aufgetragen.

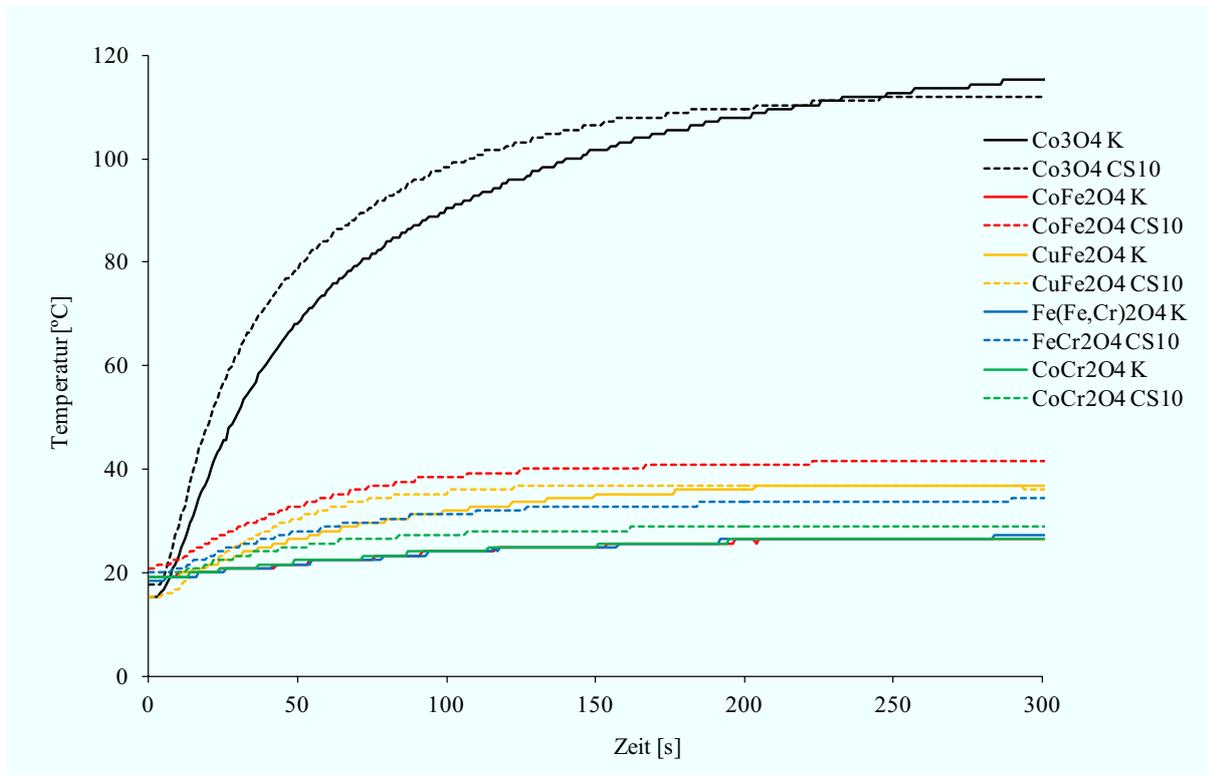


Abb. 64: Aufheizverhalten von Spinellen im Vergleich. Bedingungen: MLS Praktika 100 W eingetragene Gesamtleistung, 2 ml Pulver, faseroptische Temperaturmessung.

Dabei sind zwei Phänomene deutlich zu erkennen. Die Materialien, erhalten mittels CS (gestrichelt), zeigten allesamt einen signifikant schnelleren Anstieg der Temperatur und mitunter auch eine höhere Endtemperatur. Weiterhin zeigte  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , unabhängig von der Synthesemethode, ein dramatisch besseres Einkoppelverhalten gegenüber den anderen Spinellen. Das betraf weniger die Dauer zum Erreichen der Endtemperatur als den Betrag der Endtemperatur selbst. Während die Proben  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Temperaturen über  $110\text{ }^\circ\text{C}$  erreichten, kamen die weiteren Spinelle nicht einmal über  $40\text{ }^\circ\text{C}$  hinaus. Die Ursache für diesen Befund kann hier nicht genannt werden, da in Hinblick auf die bereits betrachteten dielektrischen Verlustmechanismen solch drastische Unterschiede nicht erklärbar sind. Die Polarisierung im Kristallgitter sollte prinzipiell, ausgehend vom idealen Gitter, ähnlich sein. Sowohl die Proben  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , als auch die  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  besitzen beide jeweils die Raumgruppe  $\text{Fd-}3\text{m}$  und somit ein kubisches Gitter, welches keine Polarisierung aufweist. Im Falle des  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  besitzt das Material K eine reine kubische Phase ( $\text{Fd-}3\text{m}$ ) und das Material CS10 einen Anteil kubischer Phase ( $\text{Fd-}3\text{m}$ ) und tetragonalen Phase ( $\text{I}41/\text{amd}$ ). Beide Raumgruppen sind

zentrosymmetrisch, somit unpolar und zeigen keine großen Unterschiede im Aufheizverhalten. Im Falle des  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  liegt für das Material K eine trigonale Raumgruppe vor (R-3c) und für das Material CS10 eine rein kubische Phase (Fd-3m). Auch hier sind beide Raumgruppen zentrosymmetrisch, somit unpolar und erlauben von sich aus keine Ausbildung von Dipolen, die dem wechselnden Feld folgen könnten und über Verluste an das Gitter Wärme generieren.

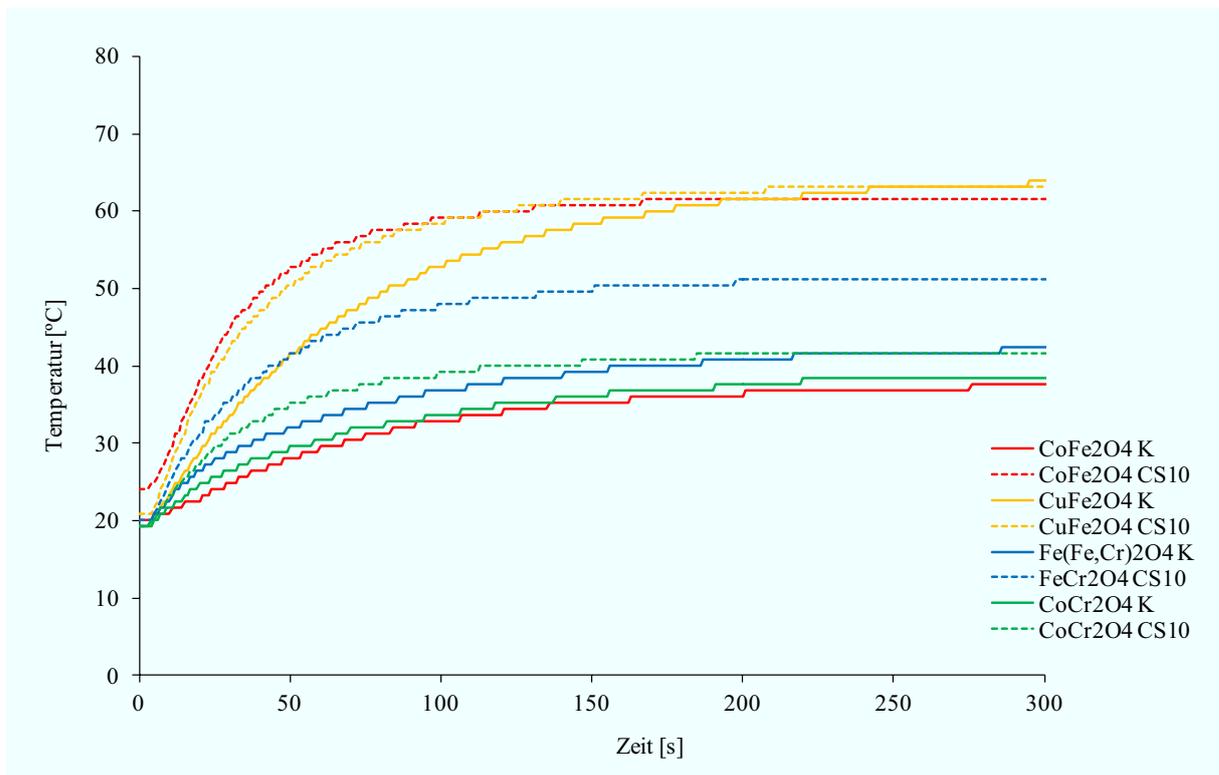


Abb. 65: Aufheizverhalten von Spinellen im Vergleich. Bedingungen: MLS Praktika 300 W eingetragene Gesamtleistung, 2 ml Pulver, faseroptische Temperaturmessung.

Zur besseren Unterscheidung der weniger stark wechselwirkenden Proben wurden weitere Vergleichsmessungen bei 300 W Leistung vorgenommen (Abb. 65). Auch hier zeigte sich der deutliche Effekt, dass alle Proben CS10 sichtbar steilere Temperaturrampen aufwiesen und sich somit signifikant schneller aufheizten. Im Falle des  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  CS10 war dies besonders stark ausgeprägt, verbunden mit einer deutlich höheren Endtemperatur. Um diese Effekte zu quantifizieren, wurde die Aufheizkurve von Beginn an bis zum Erreichen der Endtemperatur herangezogen. Die Heizrate lässt sich in Form benötigter Energie pro Temperaturänderung in Bezug auf das Volumen ausdrücken. Dazu wurde im unteren Bereich der Aufheizkurven ein nahezu lineares Verhalten beobachtet und die benötigte Zeit bei der jeweiligen Leistung für ein Aufheizen von  $10^\circ\text{K}$  (z.B. von  $20$  auf  $30^\circ\text{C}$ ) berechnet. Die Werte für die jeweiligen Proben sind in Tab. 23 zusammengestellt.

Tab. 23: Aufheizverhalten verschiedener Spinelle mit nötigem Energieeintrag für eine Erwärmung um 10 K. MLS Praktika, angegebene eingetragene Gesamtleistung, 2 ml Probe in 42 l Bestrahlungsraum, 5 min Gesamtheizdauer.

Probe	Leistung [W]	nötiger Energieeintrag [J K <sup>-1</sup> ]	nötiger Energieeintrag [J K <sup>-1</sup> ml <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	100	70	35
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS10	100	50	25
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	300	1890	945
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	300	360	180
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	300	510	255
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	300	300	150
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	300	1515	757,5
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	300	675	337,5
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	300	960	480
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	300	420	210

<sup>a</sup> Bezogen auf die abgegebene Leistung des Magnetrons auf 42 l Bestrahlungsraum normiert auf 1 ml Probe.

Bei diesem Vergleich zeigt sich ebenso die deutlich schnellere Erwärmung der Proben CS10 in Form einer niedrigeren benötigten Energie. Diese ist im Regelfall etwa doppelt so groß, um die Proben um 10 K aufzuheizen. Die mit großem Abstand niedrigsten Energien benötigen hierbei die beiden Materialien Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> K und CS10, wobei Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> CS10 das absolute Minimum dieses Vergleiches darstellt.

Weiterhin lässt sich zunächst die generierte Temperaturänderung in Bezug auf die eingetragene Leistung ermitteln. Zusammen mit der Materialdichte der jeweiligen Probe kann somit die generierte Temperaturänderung in Abhängigkeit der Leistung je Gramm der Probe berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tab. 24 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass auch bei Vergleich der Messungen bei 100 und 300 W Werte in der gleichen Größenordnung erhalten werden. Dennoch ergeben sich, auf Grund nicht kompletter Homogenität des elektromagnetischen Feldes im Bestrahlungsraum, gewisse Abweichungen. Auch hier dominiert das Material Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in beiden Herstellungsformen deutlich. Bezüglich der generierten Temperaturänderung pro eingestrahlt Leistung erreichen beide Proben Werte im Bereich von ca. 1 K W<sup>-1</sup>. Die Sachlage ändert sich bei Bezug dieser Größe auf die verwendete Probenmasse. Die hier errechneten Spitzenwerte von > 1 K W<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> werden ausnahmslos von Materialien der Methode CS10 gestellt. Die Unterschiede zwischen den Materialien formal gleicher Zusammensetzung sind mitunter enorm. Für das Material CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> werden sowohl für die Messung bei 100 W wie auch bei 300 W Unterschiede um den Faktor 30 beobachtet.

Tab. 24: Aufheizverhalten verschiedener Spinelle und generierte Temperaturänderung. Bedingungen: MLS Praktika, angegebene eingetragene Gesamtleistung, 2 ml Probe in 42 l Bestrahlungsraum, 5 min Heizdauer.

Probe	Leistung [W]	Endtemperatur [°C]	Masse Probe [g]	$\Delta T$ je W [K W <sup>-1</sup> ]	$\Delta T$ je W und Masse [K W <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ]
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	100	116	2,3024	0,96	0,417
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS10	100	112	0,6266	0,92	1,468
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	100	26,4	2,0000	0,064	0,032
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	100	41,6	0,7155	0,208	0,291
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	100	34,8	0,3535	0,148	0,419
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	100	37,6	0,3608	0,176	0,488
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	100	26,4	2,1080	0,064	0,030
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	100	29,2	0,0904	0,092	1,018
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	100	26,4	1,3539	0,064	0,047
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	100	35,2	0,1050	0,152	1,448
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	300	37,6	2,0000	0,059	0,029
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	300	61,6	0,7155	0,139	0,194
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	300	64	0,3535	0,147	0,415
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	300	63,2	0,3608	0,144	0,399
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	300	38,4	2,1080	0,061	0,029
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	300	41,6	0,0904	0,072	0,796
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	300	42	1,3539	0,073	0,054
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	300	51,2	0,1050	0,104	0,990

An dieser Stelle können, mit Hinweis auf Abb. 66, einige Aussagen zu beeinflussenden Parametern gemacht werden. Es zeigt sich eine sehr deutliche Abhängigkeit der generierten Temperaturänderung von der Dichte (Abb. 66a) der untersuchten Proben. Dabei fügen sich die Materialien CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in ein gemeinsames Bild, wohingegen wiederum Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> eine Sonderstellung einnimmt. Die Temperaturänderung wächst für alle Proben exponentiell mit abnehmender Dichte. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zeigt allerdings schon bei großer Dichte eine hohe generierte Temperaturänderung, sodass diese Kurve gegenüber den anderen Proben zu höheren Werten versetzt ist. In Abb. 66b ist die Abhängigkeit vom Anteil der Mikroverzerrungen veranschaulicht. Ein hoher Anteil an Mikroverzerrungen hat einen positiven Einfluss auf die generierte Temperaturerhöhung. Auch hier fällt die Lage der Punkte für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf, die wiederum die höchsten Werte der generierten Temperatur aufweisen. Bei Betrachtung der Kristallitgröße (Abb. 66c) ist das Bild weniger deutlich. Sowohl Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als auch CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> verhalten sich hier anders als die restlichen Materialien. Dennoch lautet hier die generelle Aussage, dass mit geringerer Kristallitgröße eine stärkere Erwärmung erreicht wird. In Abb. 66d ist die Partikelgröße als maßgebender Parameter aufgetragen. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hat hier wiederum eine Einzelstellung, aber es zeichnet sich ein deutliches Maximum im Bereich von 75 µm ab.

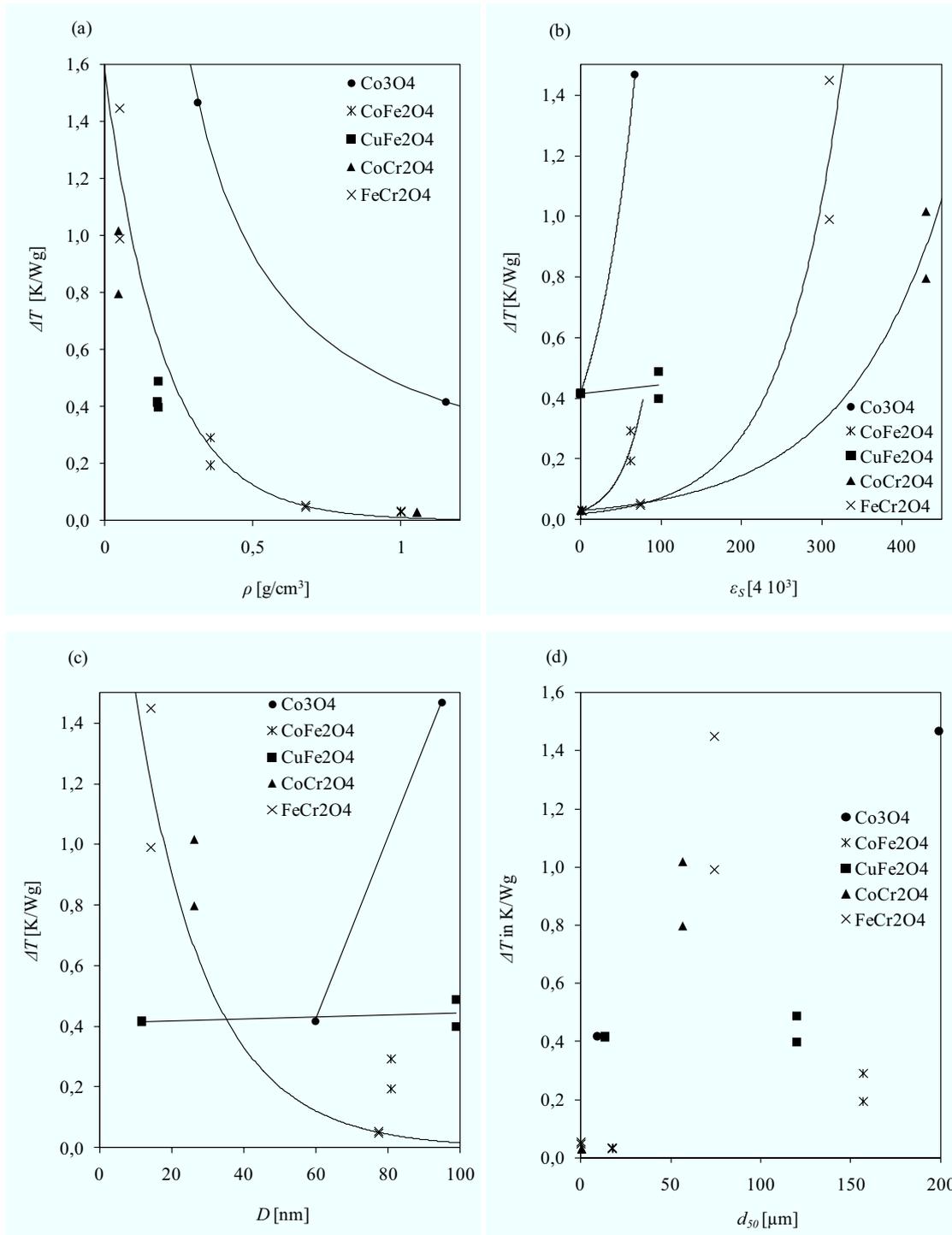


Abb. 66: Abhängigkeit der generierten Temperaturänderung von den Probenparametern Dichte (a), Anteil an Mikroverzerrungen (b), Kristallitgröße (c) und Partikelgröße (d). Bedingungen: MLS Praktika, angegebene eingetragene Gesamtleistung, 2 ml Probe in 42 l Bestrahlungsraum, 5 min Heizdauer.

Ein ähnlicher Fall mit einem Maximum der Wechselwirkung bei bestimmter Partikelgröße und in Abhängigkeit der Frequenz der eingestrahlten Strahlung ist in der Literatur bereits bekannt<sup>[50]</sup> und wurde in Kapitel 2.5. vorgestellt. Demzufolge haben die aus der Synthese resultierenden Materialparameter deutlich Einflüsse auf das Einkoppelverhalten und die

Materialien der CS lassen sich schneller sowie auf höhere Temperaturen aufheizen. Dabei werden enorme Unterschiede um den Faktor 30 bezüglich der Temperaturänderung pro Leistung [ $\text{K W}^{-1}$ ] zwischen keramischer Route und Combustion Synthesis beobachtet. Die Kontroverse bezüglich einiger hier erhaltener Ergebnisse im Vergleich mit den Befunden des Aufwärmverhaltens aus der Mikrowellen-assistierten Katalyse in Kapitel 3.3.2. deutet auf eine signifikante Temperaturabhängigkeit des Einkoppelverhaltens hin. Die Beobachtungen hier wurden zum Großteil deutlich unterhalb  $100\text{ °C}$  gemacht, wohingegen bei der Mikrowellen-assistierten Katalyse Temperaturen erst weit oberhalb dieser Grenze relevant wurden. Diese Temperaturabhängigkeit sollte unter anderem in tiefergehenden Untersuchungen ebenfalls betrachtet werden

### 3.4.2. Aufbau und Entwicklung eines Messstandes für das Einkoppelverhalten

Wie bereits eingangs erwähnt, sind eigene Messungen zur Charakterisierung der erhaltenen Feststoffe im Mikrowellenfeld unerlässlich. Daher wurde, wie in Kapitel 2.6. beschrieben, in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer ICT Pfinztal eine Apparatur zur simultanen Messung von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  bzw.  $\mu'$  und  $\mu''$  bei 2,45 GHz entwickelt und am ITUC aufgebaut. Die Auswertung der Messung erfolgte dabei nicht über einen Netzwerkanalysator, sondern an Hand einer mitentwickelten Software. Damit wurde ein preiswerter und einfacher Aufbau erreicht (Abb. 67).



Abb. 67: Aufbau des Messstandes aus Rechner, Resonator und Ofen.

Die reale Messfrequenz liegt, auf Grund der Anpassung an die Resonatorabmessungen, bei  $2,44 - 2,45\text{ GHz}$  ( $\text{TE}_{10}$ -Mode). Sender und Empfänger entstammen aus Elektronikbauteilen der Kommunikationstechnik mit einer abgegebenen Leistung von ca.  $50\text{ mW}$ , wobei durch ein Dämpfungsglied sowie stattfindende Dämpfung durch die einzelnen Bauteile an der Probe ca.

15 mW wirken und somit eine Erwärmung oder Veränderung durch die Messung weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Der gesamte Messaufbau des Resonators sowie die Aufnahme der Daten geschieht über einen USB-Port, sodass keine weitere Stromquelle benötigt wird. Lediglich der Ofen mit Steuerteil wird separat versorgt. Das gestaltet den Aufbau sehr einfach.

Im Rahmen der Untersuchungen zum Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld wurden erste Messungen unternommen und zum eingehenden Test der Anlage und Software eine erste Kalibration für  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  versucht. Dabei wurden prinzipielle Erkenntnisse zur Messweise der Anlage gewonnen. Die Kalibration für  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  wurde auf der Basis von verfügbaren Literaturwerten unternommen. Diese Werte, zusammen mit den gemessenen Werten, sind in Tab. 25 zusammengefasst. Da das Einkoppelverhalten vieler Feststoffe (besonders Pulver) zusätzlich von der Partikelgröße, Dichte, Kristallitgröße, Zusammensetzung und weiteren schwer zu kontrollierenden Parametern abhängt, wurden vornehmlich Flüssigkeiten für eine Kalibration herangezogen. Dieses Vorgehen wird auch in der Literatur vorgeschlagen<sup>[167]</sup>.

Tab. 25: Zusammenstellung von Literaturdaten und Messwerten für eine Kalibration geeigneter Substanzen.

Probe	$\epsilon'$ gemessen	$\epsilon'$ Literatur	$\epsilon''$ gemessen	$\epsilon''$ Literatur	Referenz
Wasser	68,51	77,5	4,93	9,7	[168]
DMSO	34,57	43,3	5,86	11,4	[169]
Acetonitril	33,50	35,6	0,36	1,72	[170]
Methanol	20,44	21,88	8,44	13,5	[171]
Aceton	19,66	21	0,39	1	[172]
Isopropanol	3,39	5	0,81	3,5	[168]
Ethanol	5,09	8	2,60	7,5	[168]
Quarzglas	3,68	3,78	0,02	0,0002	[168]
Toluen	2,28	2,4	0,09	0	[173]
Teflon	2,25	2,1	-0,15	0,0006	[168]
Cyclohexan	2,06	2,02	-0,03	0,05	[171]

Bei Verwendung dieser Werte ergeben sich folgende vorläufige Kalibrationskurven (Abb. 68). Für beide Kurven wurde ein Korrelationsfaktor  $R^2 \approx 0,99$  erhalten, der das prinzipielle Funktionieren der Anlage und Software belegte. Im Laufe von Wiederholungsmessungen für die Kalibrierfunktionen wurde festgestellt, dass die Präzision der Messwerte noch problematisch war. Das betraf zum einen die Messwerte innerhalb einer Reihe von Mehrfachmessungen derselben Probe und zum anderen Messwerte einer Reihe von Wiederholungsmessung mit stets neu angefertigter Probe.

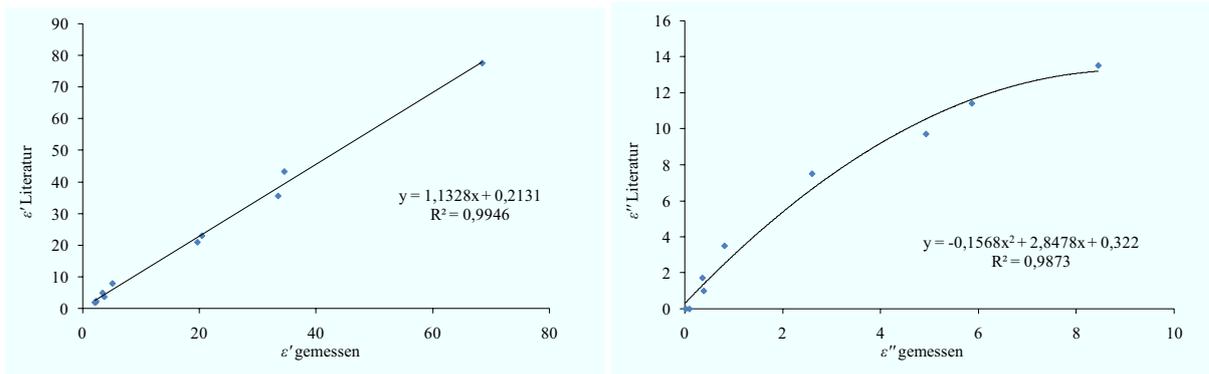


Abb. 68: Kalibrationskurven für  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  auf Basis der Literaturwerte aus Tab. 25. Bedingungen: Leermessung, Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\varepsilon$ .

Hierfür konnten mehrere Ursachen ausgemacht werden. Die Ermittlung der Resonanzfrequenz (Auswirkung auf  $\varepsilon'$ ) für den jeweiligen Peak sowie die Ermittlung der Signalgüte (Auswirkung auf  $\varepsilon''$ ) tragen in Form einer Streuung von Referenz und Probenmessung zu Abweichungen bei. Zur Veranschaulichung ist in der folgenden Tab. 26 ein Beispiel aufgezeigt.

Tab. 26: Abweichungen von einzelnen Referenzmessungen von den Mittelwerten für 30 Referenzmessungen und Ethanol als Probe. Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\varepsilon$ .

Wert aus Referenzmessung	Frequenz [Hz]	Güte	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$
Mittelwert	2442896482	4333,38	5,09	2,60
Minimalwert	2442871805	4044,96	4,60	2,20
Maximalwert	2442923571	4719,14	5,62	3,05
<b>Mittlere Abweichung vom Mittelwert</b>	<b>0,001%</b>	<b>7,8%</b>	<b>10,0%</b>	<b>16,4%</b>

Auf Grund dieses Befundes wurde der Vorschlag geäußert, jeweils die Referenz- wie auch die Probenmessung aus Mehrfachmessungen zu mitteln und die so erhaltenen Werte für Frequenz und Güte für die Berechnung zu verwenden. Dies wurde für die Kalibration manuell durchgeführt, wobei jeweils 30 Messungen für Referenz und 30 Messungen für die Probe unternommen wurden und die Mittelwerte zur Berechnung von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  herangezogen wurden. Bei der Durchführung von Mehrfachmessungen mit jeweils neu angefertigter Probe zeigten sich ebenfalls zu beachtende Abweichungen der jeweiligen Messungen. Hierbei wurden jeweils 30 Referenzmessungen und 30 Probenmessungen gemittelt und zu einem Wertepaar zusammengefasst und diese Prozedur mehrfach wiederholt. Diese Ergebnisse sind in Tab. 27 aufgeführt.

Tab. 27: Ergebnisse von Mehrfachmessungen den Proben Ethanol bzw. Quarzglas mit jeweils 30 Einzelmessungen Referenz und Probe. Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\varepsilon$ .

Messung Nr.	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$
	Ethanol		Quarzglas	
1	5,089	2,597	3,684	0,018
2	5,654	2,446	3,647	0,020
3	6,029	2,514	3,551	0,050
4	4,586	3,334	3,602	0,057
5	5,022	3,137	3,624	0,032
6	5,506	3,968	-	-
7	4,286	3,823	-	-
Mittelwert	5,167	3,117	3,621	0,035
Standardabweichung	0,565	0,5800	0,045	0,016
<b>Stdabw./MW [%]</b>	<b>10,94</b>	<b>18,61</b>	<b>1,23</b>	<b>43,84</b>

Hierbei zeigt sich, dass besonders  $\varepsilon''$  hohe Abweichungen über Mehrfachmessungen aufweist, ähnlich derer in Tab. 26. Trotz der Mittelung von je 30 Messungen wurde teilweise eine lediglich schlechte Präzision erhalten. Als eine weitere mögliche Ursache kamen Temperaturschwankungen des Senders in Frage, die im Laufe der Messungen beobachtet werden konnten. Diese bewegten sich zwar nur in einem Bereich von wenigen °C, können aber dennoch Auswirkungen haben, wie in Abb. 69 gezeigt ist.

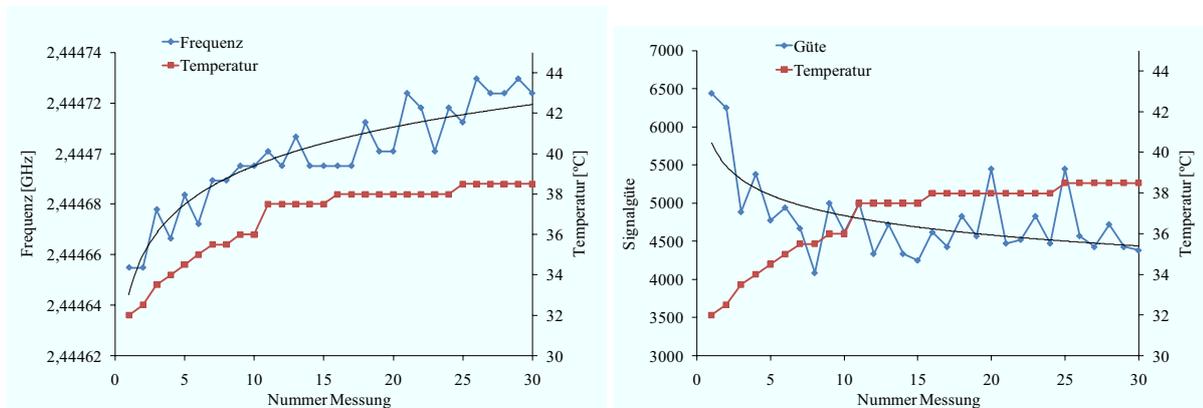


Abb. 69: Aufheizverhalten des Senders und Temperaturabhängigkeit von Resonanzfrequenz und Signalgüte. Bedingungen: Leermessung, Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\varepsilon$ .

Im unteren Temperaturbereich bis 38 °C zeigten sich deutliche Veränderungen von ermittelter Resonanzfrequenz und Signalgüte. Oberhalb dieser Temperatur schienen die Werte erheblich stabiler zu sein. Deshalb wurde meist erst ab einer Sendertemperatur von 39 °C für die Kalibration gemessen. Eine Analyse der erhaltenen Peaks bei 32 und 38,5 °C zeigt den Effekt eines vergrößerten Messbereiches bei höherer Temperatur. Somit wird auch der Peak und die Peakbreite bei -3 dBm zur Ermittlung der Signalgüte „gedehnt“. Dieser Effekt ist in Abb. 70 veranschaulicht.

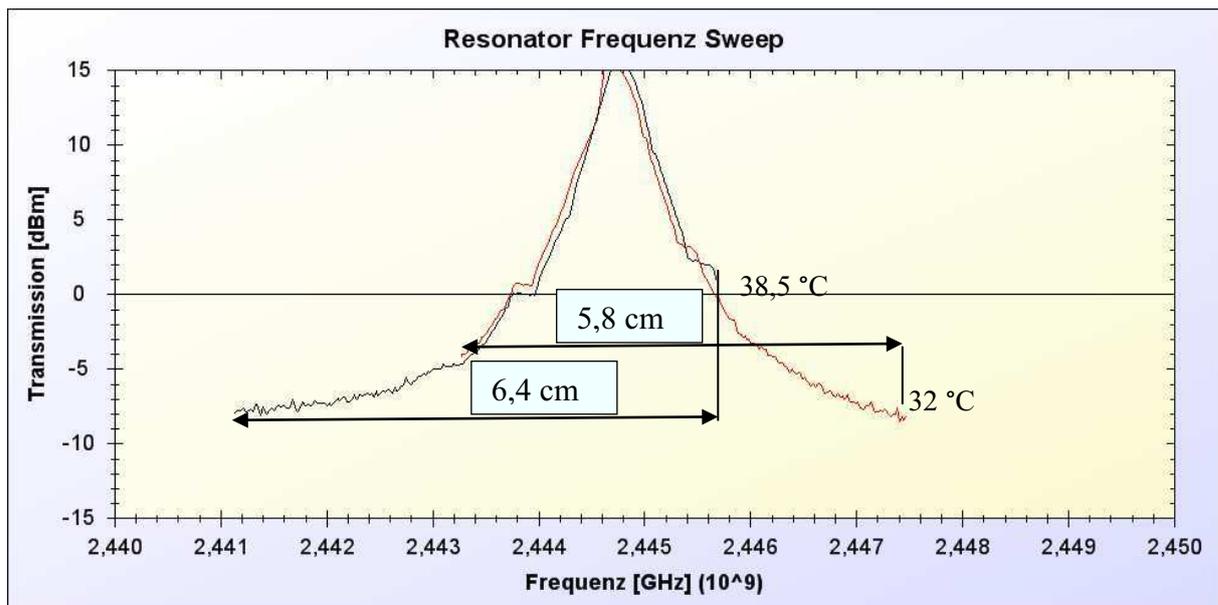


Abb. 70: Auswirkung des Temperatureffektes auf die Peakform und den Messbereich. Bedingungen: Leermessung, Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\varepsilon$ .

Somit ließ sich eine Erklärung der Auswirkungen der Temperaturabhängigkeit finden. Darüber hinaus stellte sich die Frage, wie präzise der verwendete Algorithmus zur Bestimmung von Resonanzfrequenz und Güte arbeiten kann. Um dies zu prüfen, wurden 30 Messungen bei leerem Resonator unternommen und die Standardabweichung der per Software berechneten Größen mit den Ergebnissen einer manuellen Anpassung der Peaks, mit Hilfe des Programms Origin, verglichen. Dieser Vergleich erfolgte für die Resonanzfrequenz. Das Ergebnis des Vergleichs ist in Tab. 28 aufgeführt und ein Beispiel für die manuelle Anpassung ist in Abb. 71 dargestellt.

Tab. 28: Vergleich der Präzision für die Ermittlung der Resonanzfrequenz mit Hilfe der Software und durch manuelle Anpassung mittels Origin für 30 Messungen des leeren Resonators.

	$f_0$ Software	$f_0$ manuell Origin
Mittelwert [Hz]	2441176189	2441181850
Standardabweichung [Hz]	14675,7	3092,8

Es zeigte sich, dass durch die manuelle Anpassung eine bessere Präzision erhalten werden kann. Die Ergebnisse der Software besaßen eine Standardabweichung von ca. 14700 Hz, wohingegen die manuelle Anpassung eine Abweichung von 3100 Hz aufwies. Auch bezüglich der Mittelwerte ergaben sich geringe Unterschiede. Es ist zu erwähnen, dass für die manuellen Anpassungen lediglich ein Teil des Peaks verwendet wurde (wie in Abb. 71 gezeigt), da der Peak Stufen aufwies, die eine Anpassung empfindlich störten.

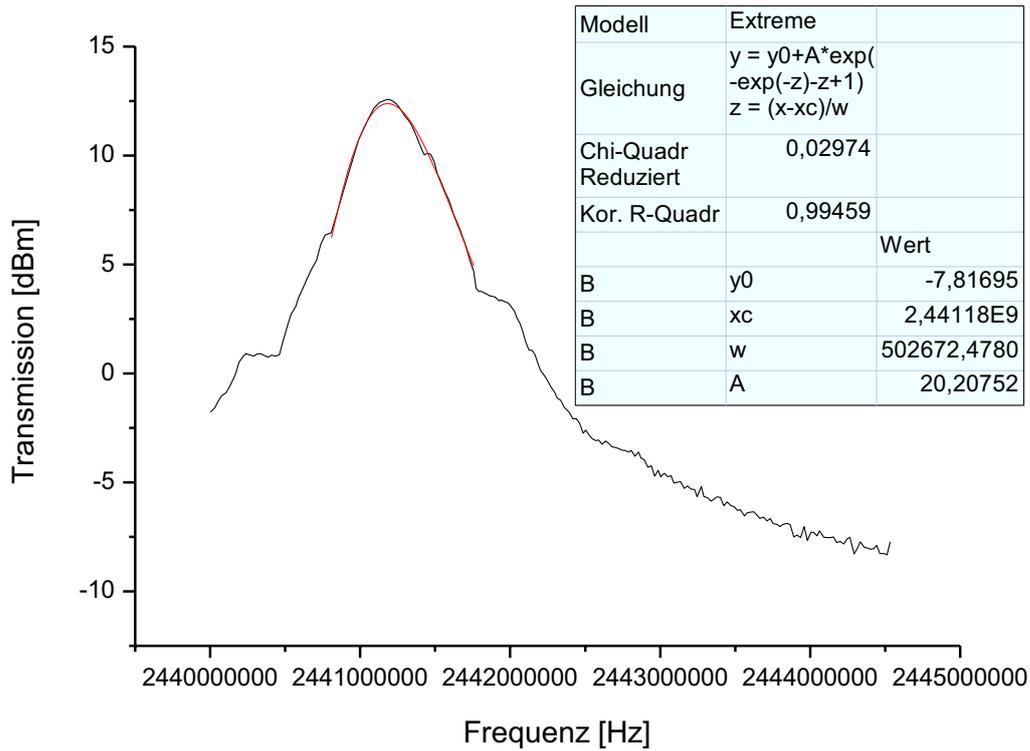


Abb. 71: Beispiel einer manuellen Anpassung des Resonanzpeaks mittels Origin.

Es wurde eine Folgeversion der Software entwickelt, die sowohl die Mittelung von Mehrfachmessungen erlaubte, als auch die Anpassung der Peaks mit automatischen und manuellen Grenzen ermöglichte (Abb. 72).

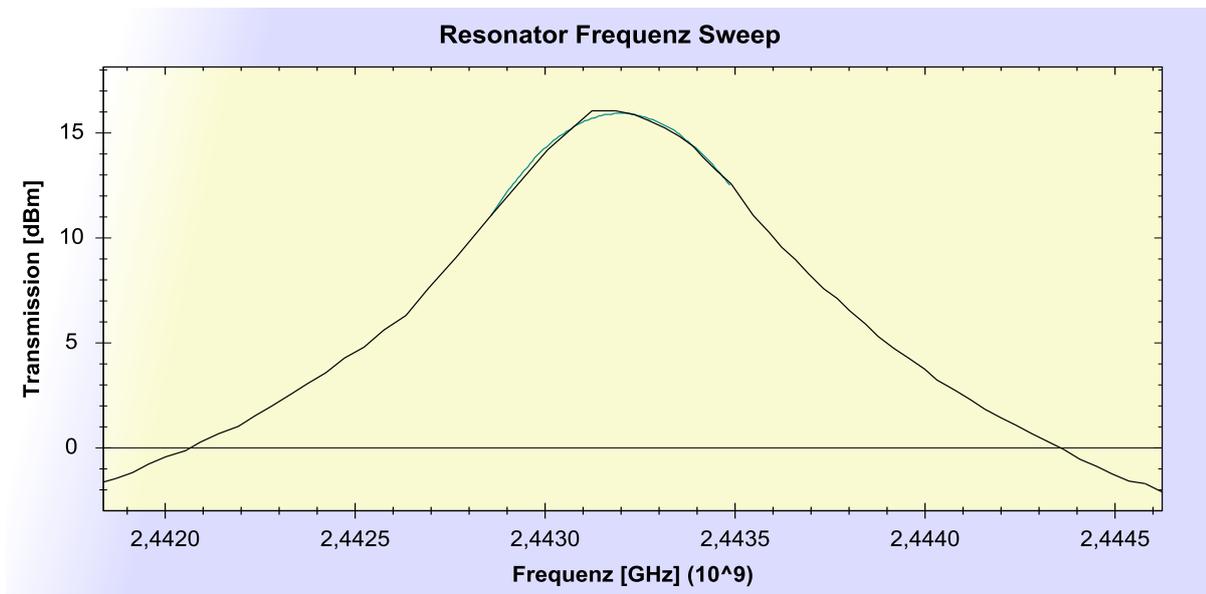


Abb. 72: Beispiel eines gemessenen Peaks mit erfolgter Anpassung. Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\epsilon$ , 30 Leermessungen.

Die Temperatureffekte des Senders auf Frequenz und Signalgüte konnten durch Messungen bei  $T \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  (kurze Equilibrierzeit des Senders von ca. 10 min) unterdrückt werden. Mit diesen Neuerungen konnte die Messpräzision entscheidend verbessert werden, wie ein Vergleich der Ergebnisse von Version 1 und 2 der Software in Tab. 29 zeigt.

Tab. 29: Vergleich der Ergebnisse von Mehrfachmessungen der Proben Ethanol bzw. Quarzglas mit jeweils 30 Einzelmessungen Referenz und Probe mit Version 1 (ohne automatische Mittelung und Fit) und Version 2 (mit automatischer Mittelung und Fit).

Messung Nr.	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$
	Ethanol v1	Ethanol v2	Ethanol v1	Ethanol v2	Quarzglas v1	Quarzglas v2	Quarzglas v1	Quarzglas v2
1	5,089	2,597	6,307	4,027	3,684	0,018	3,600	0,023
2	5,654	2,446	6,239	3,956	3,647	0,020	3,621	0,022
3	6,029	2,514	6,190	3,988	3,550	0,050	3,624	0,025
4	4,586	3,334	6,470	4,349	3,602	0,057	3,631	0,024
5	5,022	3,137	6,402	4,278	3,624	0,032	3,634	0,026
6	5,506	3,968	6,353	4,310	-	-	3,594	0,023
7	4,286	3,823	-	-	-	-	3,650	0,023
8	-	-	-	-	-	-	3,660	0,020
Mittelwert	5,167	3,117	6,327	4,151	3,621	0,035	3,627	0,023
Standardabweichung	0,565	0,580	0,095	0,162	0,045	0,016	0,021	0,002
Stdabw./MW (%)	<b>10,94</b>	<b>18,61</b>	<b>1,50</b>	<b>3,94</b>	<b>1,23</b>	<b>43,84</b>	<b>0,58</b>	<b>7,37</b>

Die Verbesserung der Messpräzision war dabei z.T. enorm. Für Ethanol wurde die prozentuale Abweichung für  $\varepsilon'$  um den Faktor 7 verringert und für  $\varepsilon''$  um den Faktor 5. Beim Beispiel Quarzglas war  $\varepsilon'$  nur um den Faktor 2 präziser,  $\varepsilon''$  aber um den Faktor 6. Für kommerzielle Systeme sind ebenfalls Fehler von  $\pm 5\%$  üblich, sodass diese hier erreichten Ergebnisse weitgehend zufriedenstellend sind. Mit dieser Erhöhung der Messpräzision wurde eine neue Kalibration aufgenommen (Abb. 73).

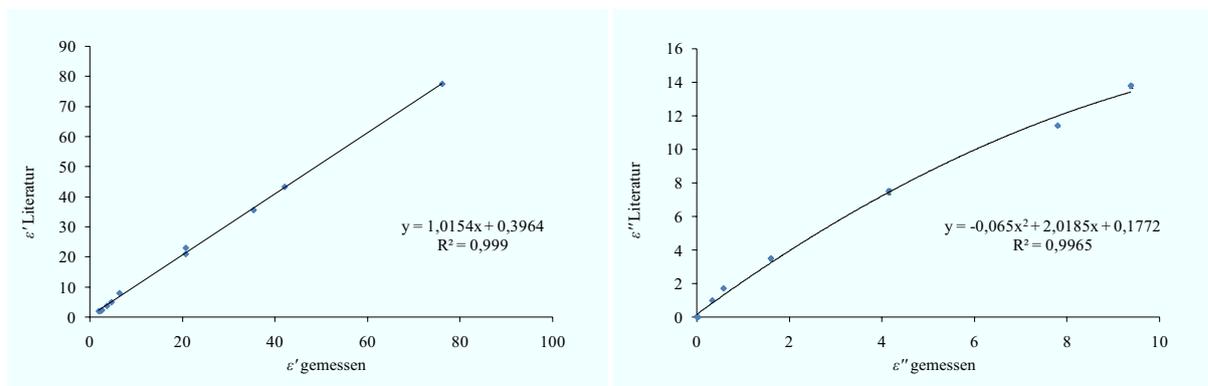


Abb. 73: Kalibrationskurven für  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  auf Basis der Literaturwerte aus Tab. 25. Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\varepsilon$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

Die erhöhte Präzision macht sich auch hier bemerkbar, da für beide Kurven Korrelationsfaktoren von  $R^2 > 0,99$  erhalten werden. Auf Basis dieser Erkenntnisse konnte auch für  $\mu'$  und  $\mu''$  kalibriert und tiefere Untersuchungen realisiert werden.

### 3.4.3. Messung der Permittivität und Permeabilität bei 2,45 GHz

Mit Hilfe der erhaltenen Kalibrierfunktionen konnten Messungen der Permittivität und Permeabilität durchgeführt werden. Dabei wurden zur grundlegenden Aufklärung der Einflüsse Messungen bei Raumtemperatur unternommen. Auf Grund der vielfältigen Synthesemethoden wurde ein breites Spektrum an Werten sowie ein ausreichend großer Datensatz für die möglichen bestimmenden Parameter erhalten. Die verwendeten Proben waren vorrangig einphasige Spinelle bzw. mit lediglich sehr geringem Anteil an Nebenphasen. Diese Proben waren namentlich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  aller jeweils durchgeführten Synthesen bzw. deren kommerzielle Analoga. Dabei wurde im Speziellen die Abhängigkeit von der Schüttdichte  $\rho$  sowie die Kristallitgröße  $D$  als auch der Anteil an Mikroverzerrungen  $\varepsilon_S$  und die Partikelgröße  $d_{50}$  betrachtet. Die verwendeten Proben sind zusammen mit den bestimmten Parametern in Tab. 30 aufgelistet.

Die Beeinflussung des Verlusttanges  $\tan \delta(\varepsilon)$  in Abhängigkeit der genannten Größen bei Raumtemperatur ist in Abb. 74a-d zusammengestellt. Dabei lassen sich die im Kapitel 3.4.1. erzielten Ergebnisse insofern bestätigen, als das hierbei gleiche Aussagen bezüglich der Abhängigkeiten getroffen werden können. So ist mit geringerer Schüttdichte als auch geringerer Kristallitgröße ein höherer Wert für  $\tan \delta(\varepsilon)$  zu beobachten und somit stärkere Erwärmung der Materialien im Mikrowellenfeld zu erwarten. Weiterhin begünstigt ein höherer Anteil an Mikroverzerrungen höhere Werte für den Verlusttangens. Die Partikelgröße zeigt auch hier ein Maximum für  $\tan \delta(\varepsilon)$  um  $80 \mu\text{m}$  und liegt somit nahe an den in Kapitel 3.4.1. bestimmten  $75 \mu\text{m}$  für das Maximum der generierten Temperaturänderung. Auffällig ist der Fakt, dass die Spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sich offensichtlich nicht in dieselben Abhängigkeiten wie die restlichen Spinelle bringen lassen, gleich welcher der vier untersuchten Parameter betrachtet wird. Somit bestätigt sich auch bei diesen Untersuchungen wiederum die Sonderstellung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und wird durch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ergänzt.

Tab. 30: Liste der verwendeten Proben und deren Parameter für die Untersuchung des Einkoppelverhaltens.

Probe	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D$ [nm]	$\varepsilon_S$ [ $4 \cdot 10^3$ ]	$\rho$ [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	Magnetisierbarkeit
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	98,2	22,14	65,2	0,99	ja
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	17,6	150,7	2,4	0,87	ja
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	223	46,9	85,7	0,78	ja
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	104	32,88	47,2	0,15	ja
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	156,8	81	62,2	0,26	ja
(Ni,Fe)(Cr,Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	0,936	92,3	35,8	1,15	ja
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	29,3	39,8	62,1	1,39	ja
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	93,6	68,2	25	0,24	ja
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	153	198	45,7	0,28	ja
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	13,7	11,87	0	0,18	ja
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	162	134	129	0,78	ja
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	72,4	37,2	159,7	0,14	ja
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	120	99	97	0,18	ja
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 400C	-	43	163	0,13	ja
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10W	-	80	96	0,13	ja
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	6,28	11,3	282	1,24	ja
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	9,48	59,9	0	1,20	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> IBUtec LM20		15,89	45,3	0,91	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MO	84,2	214	0	1,44	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS1	105	77	70,1	0,30	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS10	199	95	68	0,31	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS10 400C	-	101,4	51,5	0,42	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MS	-	12,6	354	1,14	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS1a 400C	-	18,76	113,2	0,03	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> CS1b 400C	-	65,5	90,3	0,09	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> US2 400C	-	22,87	137,9	0,62	nein
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> US3 400C	-	20,64	100,6	0,52	nein
Fe(Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	0,802	77,5	74,5	0,70	nein
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	0,505	78,3	92,5	0,96	nein
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	78,4	7,08	181	0,05	nein
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	74,1	14,3	310	0,05	nein
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10W	-	12,17	322	0,04	nein
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS5	-	18,61	364	0,06	nein
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MS	3,68	-	-	1,17	nein
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> K	0,67	137,7	0	1,06	nein
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MO	18,2	66,1	240,6	0,56	nein
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS1	89,69	2,978	357	0,04	nein
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10	56,7	26,3	430	0,06	nein
CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CS10 400C	-	9,21	242	0,06	nein

Die Frage nach dem Maß des Einflusses der einzelnen Parameter konnte mit Hilfe einer partiellen statistischen Analyse geklärt werden. Dabei werden die Parameter jeweils auf den Maximalwert eins normiert und der Einfluss über den Betrag des Anstiegs der

Anpassungsfunktion abgeschätzt. Die grafische Darstellung der sich daraus ergebenden Diagramme ist in Abb. 75a-d zusammengefasst.

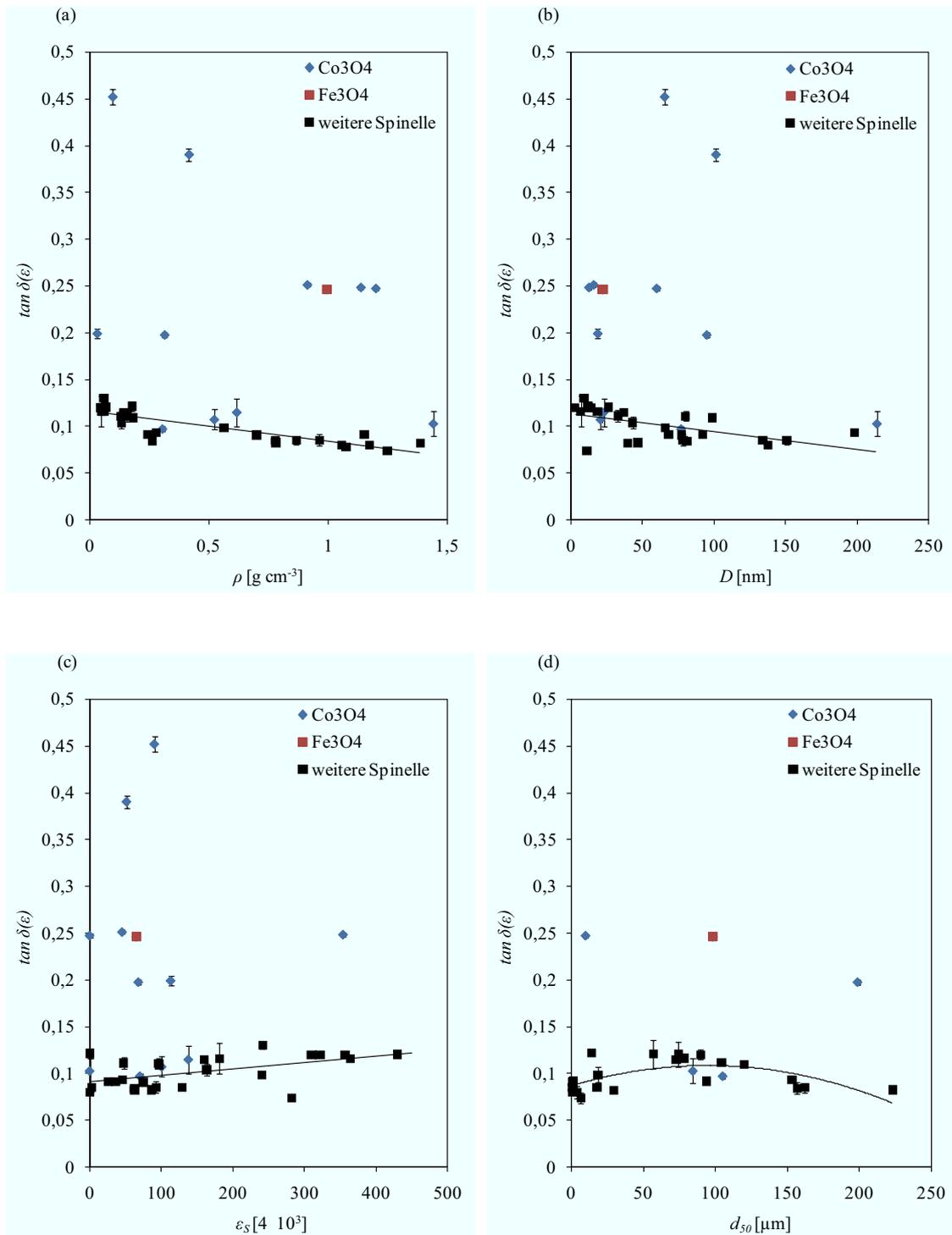


Abb. 74: Vergleich der Einflüsse auf den Verlusttangens  $\tan \delta(\epsilon)$  von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) (Daten vgl. Tab. 30). Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\epsilon$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

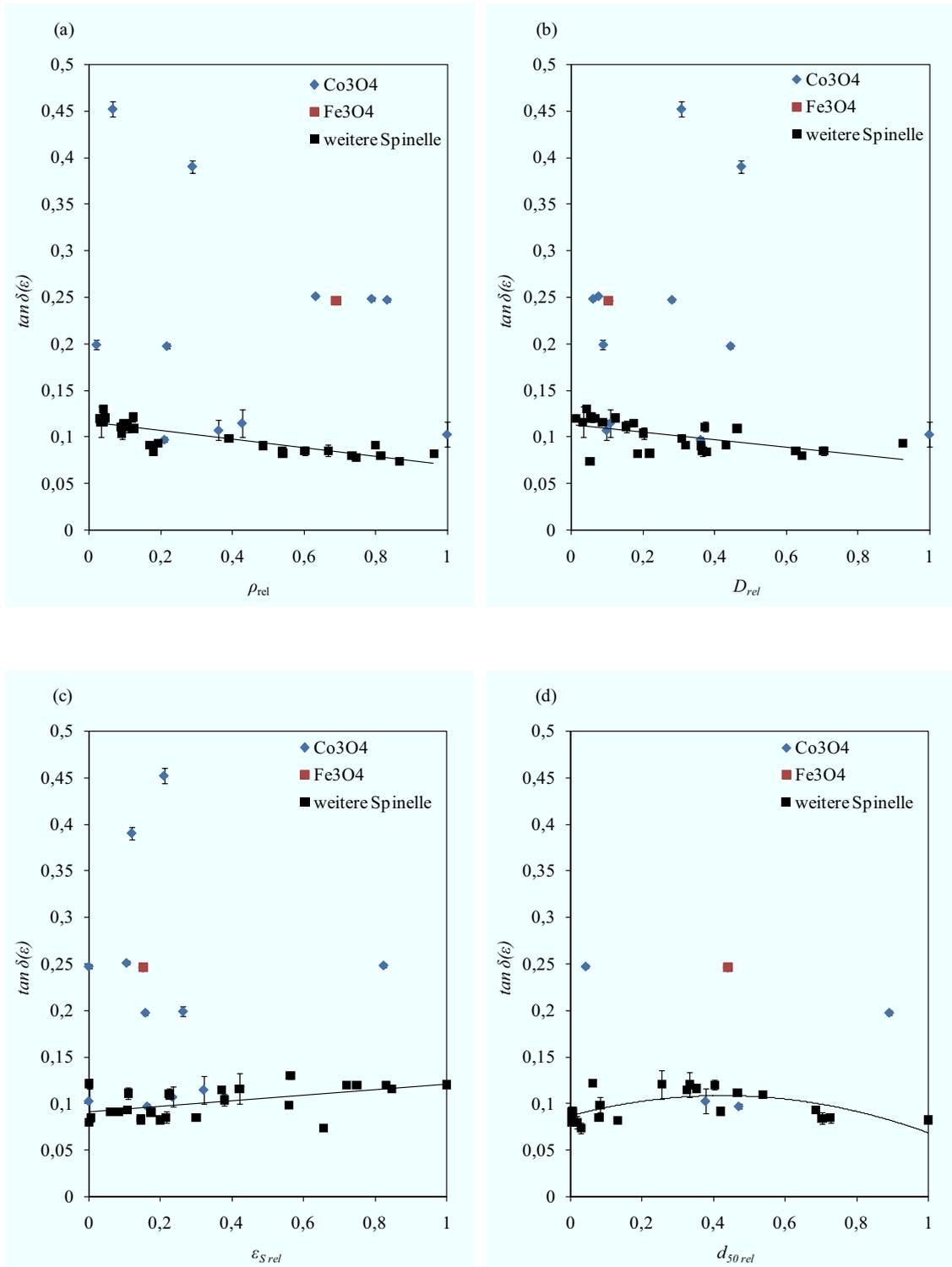


Abb. 75: Vergleich der Einflüsse auf den Verlusttangens  $\tan \delta(\epsilon)$  von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\epsilon$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

Für die quadratische Abhängigkeit von der Partikelgröße wurde diese Funktion durch einen linearen Teil angenähert. Das Maximum wurde bei  $d_{50,rel} = 0,424$  über die Nullstelle der

ersten Ableitung der Ausgleichsfunktion gefunden. Auf Grund der Menge an Werten wurde der linke Teil verwendet. Die sich daraus ergebende Grafik ist in Abb. 76 dargestellt.

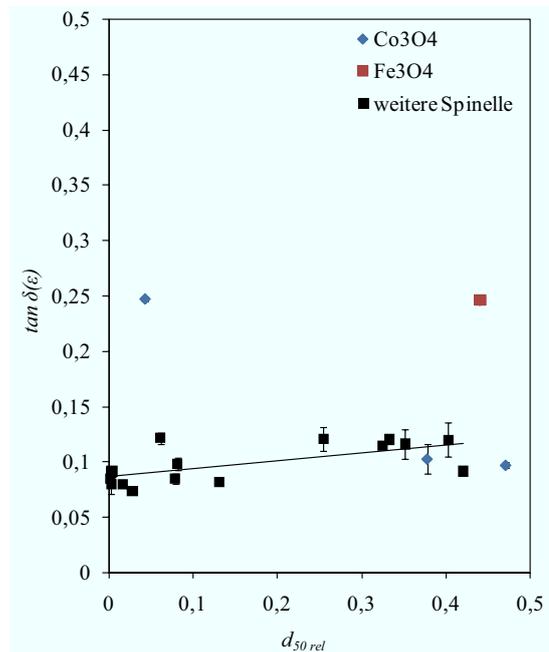


Abb. 76: Annäherung der quadratischen Abhängigkeit für  $d_{50,rel}$  durch eine lineare Funktion (Daten vgl. Tab. 30). Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\varepsilon$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

Mit den so gewonnenen Daten konnten die Beträge der Einflüsse der betrachteten Parameter abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 31 aufgeführt.

Tab. 31: Beträge und Beiträge der auf  $\tan \delta(\varepsilon)$  einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen.

Parameter	Betrag Anstieg	Beitrag [%]
Schüttdichte	0,0463	24,7
Kristallitgröße	0,0399	21,3
Mikroverzerrungen	0,0299	15,9
Partikelgröße	0,0716	38,1

Demzufolge hat die Partikelgröße deutlich den größten Einfluss auf  $\tan \delta(\varepsilon)$ , gefolgt von der Schüttdichte. Darauf folgen schließlich die Kristallitgröße und der Anteil an Mikroverzerrungen.

Weiterhin besteht die Frage, wie sich die einzelnen Bestandteile von  $\tan \delta(\varepsilon)$ , also  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$ , bei dieser Betrachtung verhalten. Die grafische Analyse von  $\varepsilon'$  für die untersuchten Parameter auf Basis normierter Datensätze ist in Abb. 77a-d dargestellt.

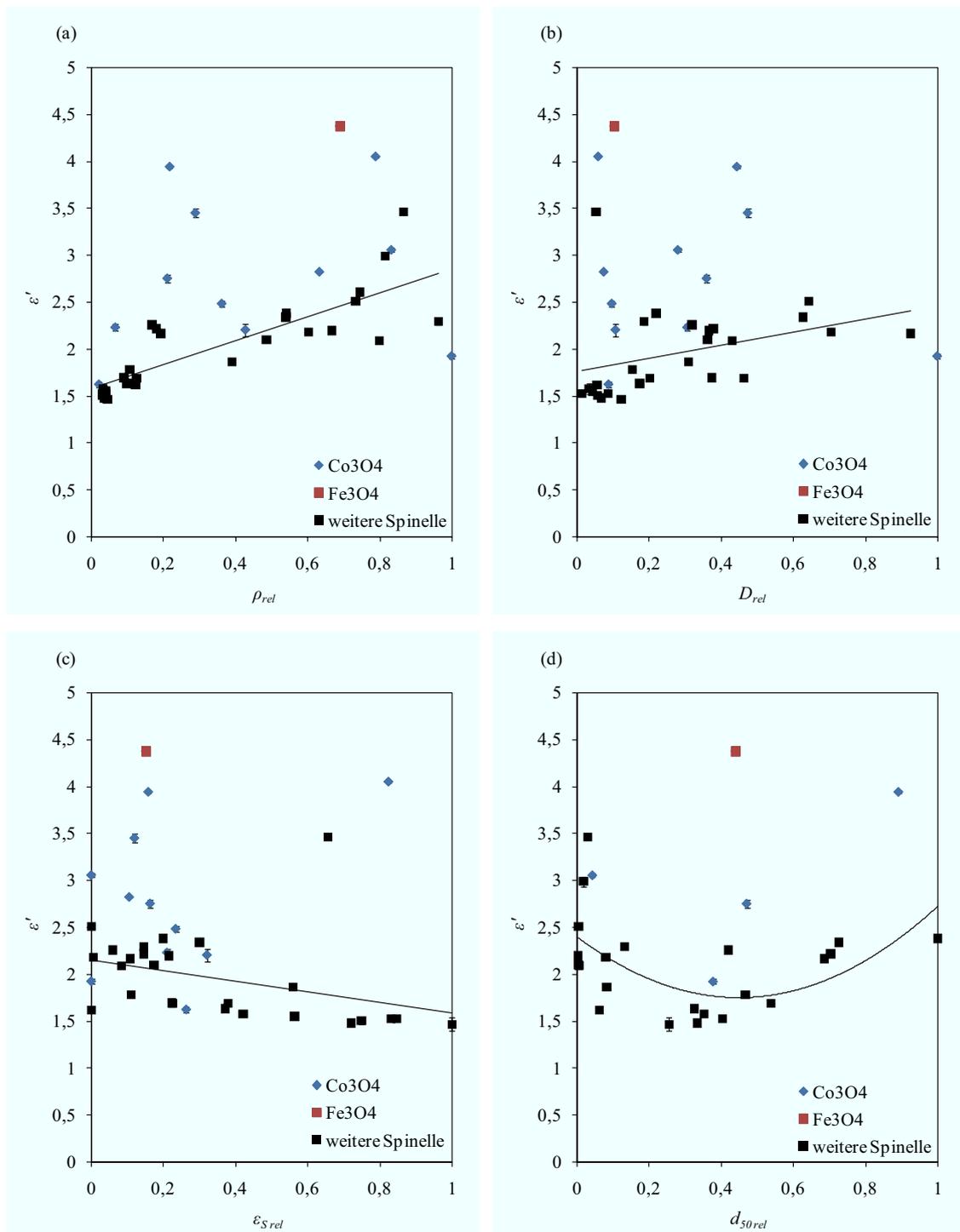


Abb. 77: Vergleich der Einflüsse auf den Realteil der Permittivität  $\epsilon'$  von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\epsilon$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

Es zeigt sich, dass  $\epsilon'$  mit zunehmender Schüttdichte und Kristallitgröße ebenfalls zunimmt. Mit zunehmendem Anteil an Mikroverzerrungen wird ein negativer Anstieg erhalten. Der Einfluss der Partikelgröße lässt sich am besten durch eine quadratische Funktion beschreiben.

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wie auch Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fügen sich teilweise wiederum nicht in diese Korrelationen. Mit dem bereits oben erläuterten Vorgehen können auch hier die Beträge der Einflussfaktoren abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 32 aufgeführt.

Tab. 32: Beträge und Beiträge der auf  $\varepsilon'$  einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen.

<b>Parameter</b>	<b>Betrag Anstieg</b>	<b>Beitrag [%]</b>
Schüttdichte	1,2819	28,2
Kristallitgröße	0,6978	15,4
Mikroverzerrungen	0,5706	12,6
Partikelgröße	1,9923	43,9

Die Beeinflussung von  $\varepsilon'$  wird deutlich durch die Partikelgröße dominiert, gefolgt von der Schüttdichte. Der Anteil an Mikroverzerrungen wie auch die Kristallitgröße liegen mit ihren Einflüssen dahinter sehr nahe beieinander.

Im Folgenden wird die Abhängigkeit des Imaginärteils der Permittivität  $\varepsilon''$  von den betrachteten Parametern untersucht. Abb. 78a-d beinhaltet die Diagramme der grafischen Analyse. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass die Anstiege in diesem Falle wesentlich geringer ausfallen. Der Wert des Imaginärteils  $\varepsilon''$  steigt leicht mit zunehmender Schüttdichte und Kristallitgröße. Die Auftragung über den Parameter Mikroverzerrungen weist einen leicht negativen Anstieg auf. Für die Partikelgröße wurde wiederum mit Hilfe einer quadratischen Funktion angenähert. Gleichermaßen wird hier wiederum vorgegangen, um die Einflüsse der einzelnen Parameter zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tab. 33 präsentiert.

Tab. 33: Beträge und Beiträge der auf  $\varepsilon''$  einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen.

<b>Parameter</b>	<b>Betrag Anstieg</b>	<b>Beitrag [%]</b>
Schüttdichte	0,0287	36,7
Kristallitgröße	0,0031	4,0
Mikroverzerrungen	0,0086	11,0
Partikelgröße	0,0377	48,3

Wiederum besitzt die Partikelgröße den größten Einfluss, knapp gefolgt von der Schüttdichte. In diesem Fall hat der Anteil an Mikroverzerrungen einem größeren Einfluss als die Kristallitgröße. Interessant ist der Vergleich der Anstiege für  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$ . Dabei zeigt sich, dass  $\varepsilon'$  erheblich stärker durch die Parameter beeinflusst wird als  $\varepsilon''$ .

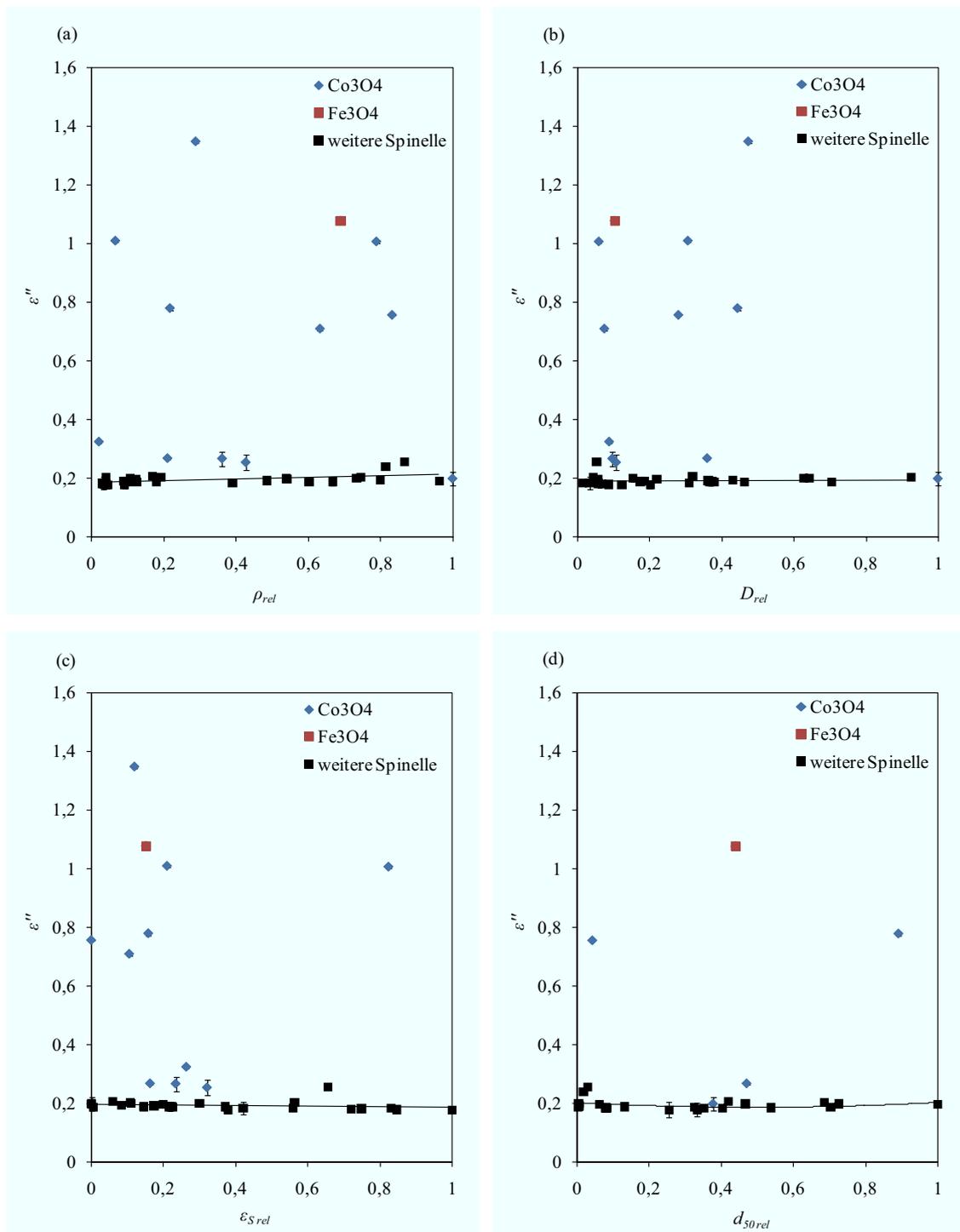


Abb. 78: Vergleich der Einflüsse auf den Imaginärteil der Permittivität  $\epsilon''$  von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\epsilon$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

Der Unterschied beläuft sich dabei auf zwei Größenordnungen. Demzufolge wird auch  $\tan \delta(\epsilon)$  maßgeblich durch die Beeinflussung von  $\epsilon'$  durch die betrachteten Parameter verändert. Das Einkoppelverhalten bei Raumtemperatur auf elektrischer Seite wird demnach

vorrangig durch die Größen Partikelgröße und Schüttdichte bestimmt. Die Parameter Kristallitgröße und Mikroverzerrungen zeigen ebenfalls Einflüsse, diese sind allerdings deutlich geringer.

Die Messungen des magnetischen Anteils des Einkoppelverhaltens gestalteten sich aus mehreren Gründen schwierig. Einerseits ist die Feldverteilung im Resonator (Abb. 18) dergestalt, dass sich die Leistung des Senders auf sechs Maxima statt drei, wie für die elektrische Komponente, aufteilt. Demnach ist die Intensität am Messort um die Hälfte geringer, sodass daraus meist größere Abweichungen bzw. Streuung der Einzelwerte resultierten. Dennoch konnte ein deutlicher Effekt gemessen werden, der eine auswertbare Verschiebung und Dämpfung aufwies (Abb. 79).

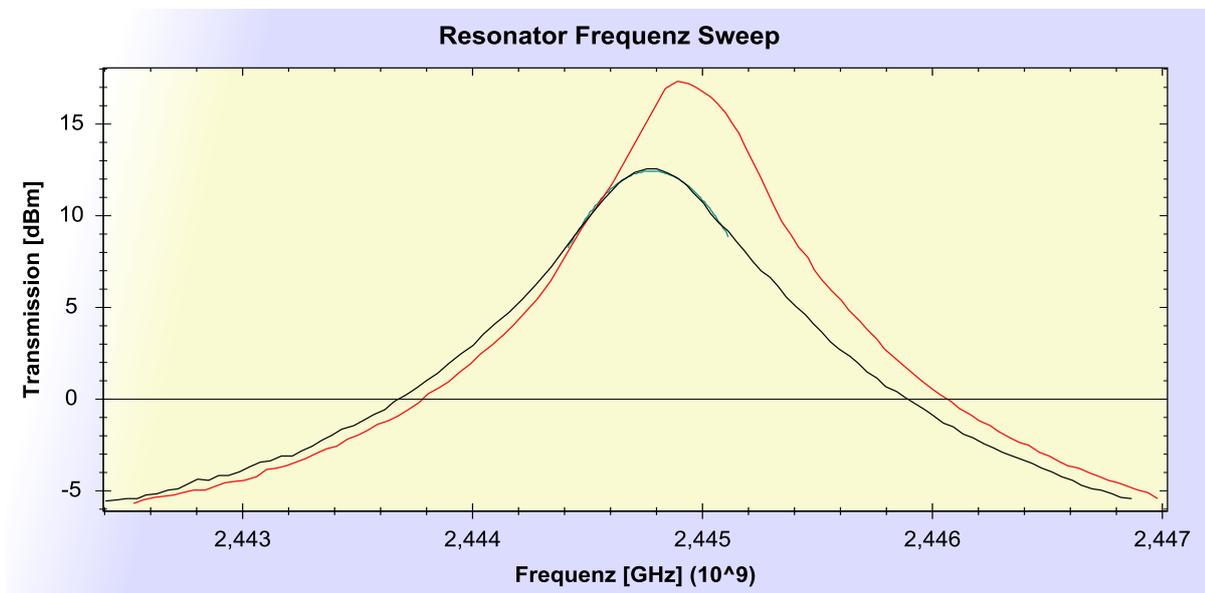


Abb. 79: Messung für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im Maximum des magnetischen Feldteils. Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\mu$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

Andererseits musste in Ermangelung eines oder gar mehrerer geeigneter Standards mit den bereits erläuterten Risiken auf die wenigen Literaturdaten zur Kalibration zurückgegriffen werden<sup>[174;175]</sup>. Dabei wurde für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ein Datensatz für 100 – 130  $\mu\text{m}$  Partikelgröße gewählt, da für das hier verwendete  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  eine Partikelgröße von 98,2  $\mu\text{m}$  ermittelt wurde. Weiterhin wurde ein Datensatz für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  herangezogen. Die daraus resultierende Kalibration ist in Abb. 80 dargestellt. Mit dieser Kalibration wurden die Werte von Real- und Imaginärteil der Permeabilität ermittelt.

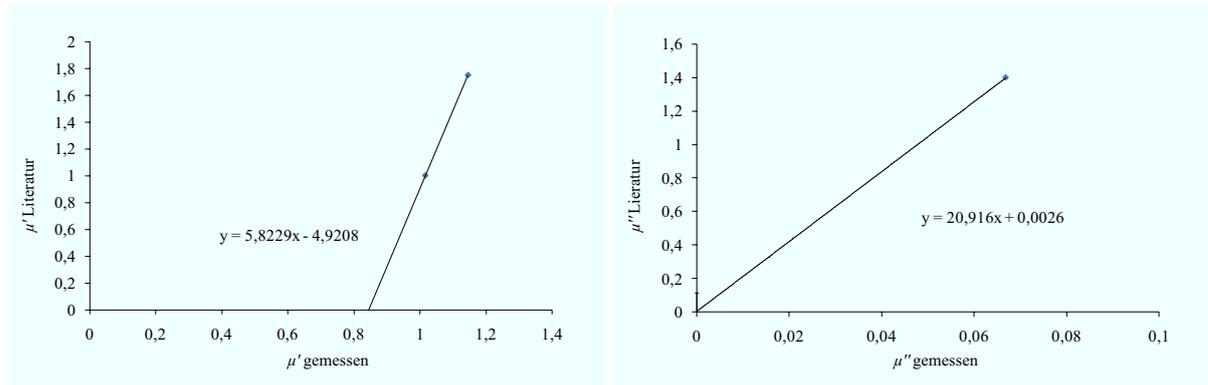


Abb. 80: Kalibrationsfunktionen für  $\mu'$  und  $\mu''$  auf Basis der Literaturwerte. Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\mu$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

Die Auftragung dieser Werte in Abhängigkeit der untersuchten Parameter ist in Abb. 81a-d zusammengefasst. Es wird zwischen magnetisierbaren und nicht magnetisierbaren Materialien unterschieden und die Einflüsse werden nur für die magnetisierbaren Proben betrachtet. Die Korrelationen sind in diesem Fall aus den angeführten Gründen weit weniger deutlich. Auffällig ist das Material  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit  $\tan \delta(\mu) = 0,8$ . In allen vier Fällen hebt sich dieser Wert signifikant von den weiteren Proben ab. Demnach bestätigt sich auch hier wiederum die Sonderstellung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Die Proben  $\text{Co}_3\text{O}_4$  stechen bei dieser Untersuchung nicht heraus. Trotz der schwächeren Korrelation soll wieder eine Abschätzung der Einflüsse der Parameter erfolgen. Diese ist in Tab. 34 aufgeführt.

Tab. 34: Beträge und Beiträge der auf  $\tan \delta(\mu)$  einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen.

Parameter	Betrag Anstieg	Beitrag [%]
Schüttdichte	0,2640	41,8
Kristallitgröße	0,1965	31,1
Mikroverzerrungen	0,0844	13,4
Partikelgröße	0,0862	13,7

Die Schüttdichte zeigt hierbei den größten Einfluss, gefolgt von der Kristallitgröße. Der Einfluss von Mikroverzerrungen und Partikelgröße fällt nahezu gleich aus. Ebenfalls sollen, wie auf der elektrischen Seite, auch die in  $\tan \delta(\mu)$  enthaltenen Werte  $\mu'$  und  $\mu''$  auf ihre Abhängigkeiten von den vier untersuchten Parametern hin untersucht werden. Abb. 82a-d zeigt die Korrelationen für  $\mu'$ . Bei Betrachtung der Korrelationen zeigt sich, dass  $\mu'$  mit abnehmender Schüttdichte und zunehmender Kristallitgröße sinkt. Der steigende Anteil an Mikroverzerrungen bewirkt größere Werte für  $\mu'$ . Die Partikelgröße wirkt sich dahingehend

aus, dass  $\mu'$  mit steigender Partikelgröße sinkt. Den deutlich größten Wert für  $\mu'$  besitzt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  CS10 400C, weit größer als die Werte, die für andere Proben  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gemessen wurden.

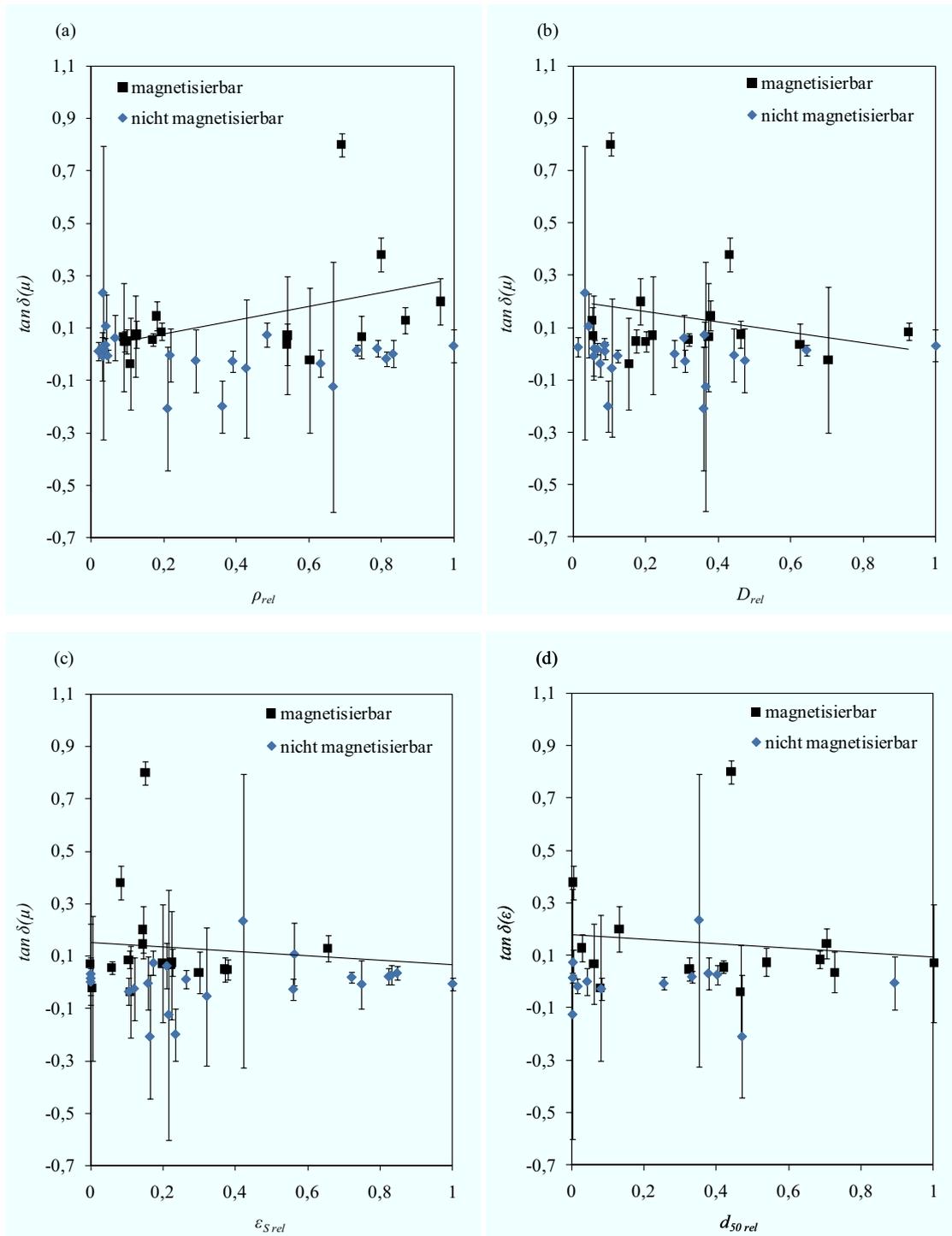


Abb. 81: Vergleich der Einflüsse auf den Verlusttangens  $\tan \delta(\mu)$  von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\mu$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

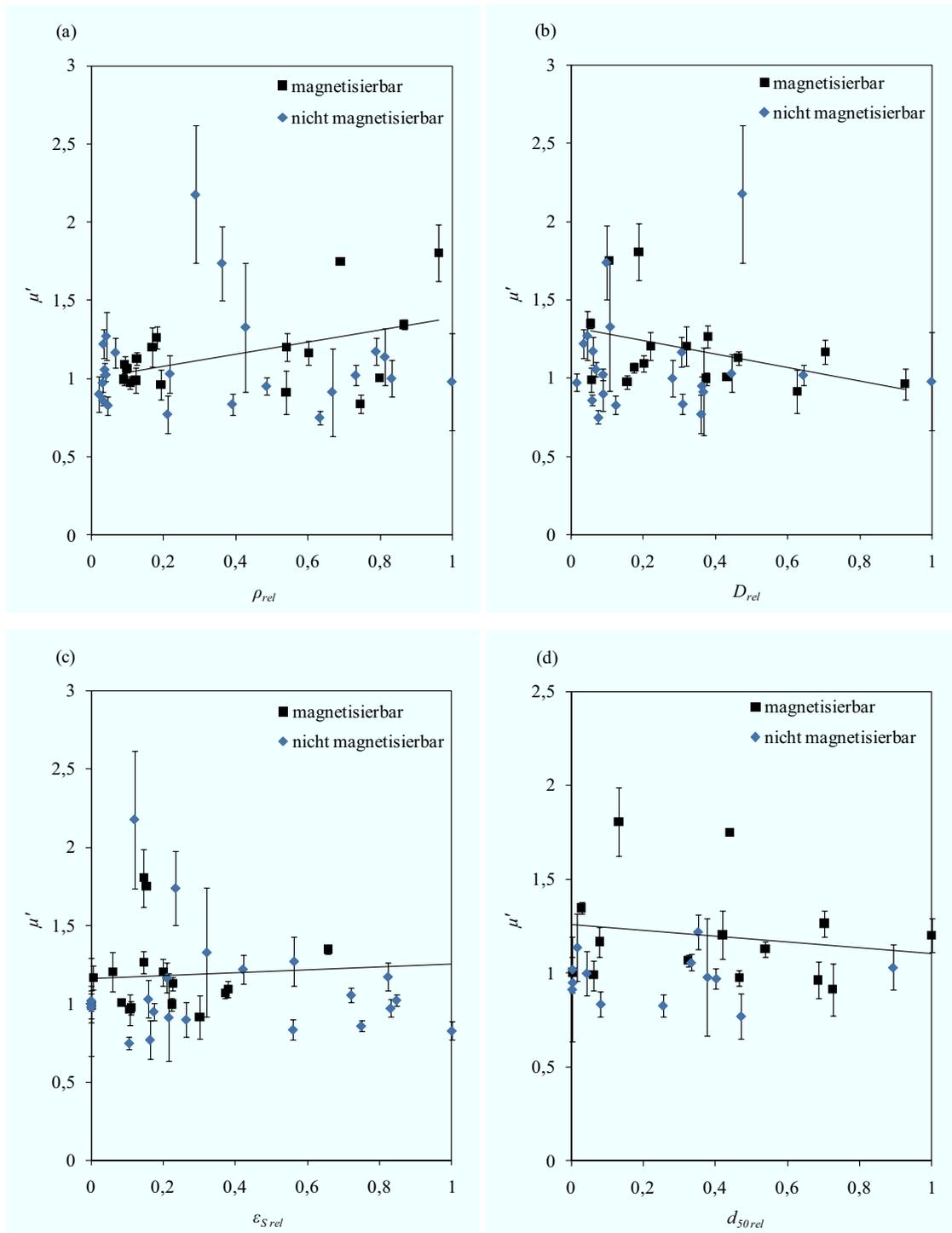


Abb. 82: Vergleich der Einflüsse auf den Realteil der Permeabilität  $\mu'$  von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\mu$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

Allerdings ist dieser Wert mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet. Die Einflüsse der einzelnen betrachteten Parameter sind in der folgenden Tab. 35 zusammengefasst.

Tab. 35: Beträge und Beiträge der auf  $\mu'$  einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen.

<b>Parameter</b>	<b>Betrag Anstieg</b>	<b>Beitrag [%]</b>
Schüttdichte	0,3904	36,8
Kristallitgröße	0,4260	40,1
Mikroverzerrungen	0,0936	8,8
Partikelgröße	0,1520	14,3

In Bezug auf  $\mu'$  besitzt die Kristallitgröße den größten Einfluss, gefolgt von der Schüttdichte. Deutlich geringer beeinflusst die Partikelgröße den Realteil der Permeabilität und der Anteil an Mikroverzerrungen zeigt den kleinsten Einfluss. Die Untersuchung der Parameter in Bezug ihrer Auswirkungen auf  $\mu''$  sind als grafische Analyse in Abb. 83a-d aufgeführt. Steigende Schüttdichte sowie abnehmende Kristallitgröße bewirken größere Werte für  $\mu''$ , wohingegen ein steigender Anteil an Mikroverzerrungen sowie steigende Partikelgröße kleinere Werte für  $\mu''$  nach sich ziehen. Die Beträge der Einflussfaktoren aus der partiellen statistischen Analyse sind vergleichend in Tab. 36 aufgelistet.

Tab. 36: Beträge und Beiträge der auf  $\mu''$  einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen.

<b>Parameter</b>	<b>Betrag Anstieg</b>	<b>Beitrag [%]</b>
Schüttdichte	0,4237	40,8
Kristallitgröße	0,3918	37,7
Mikroverzerrungen	0,1246	12,0
Partikelgröße	0,0986	9,5

Demzufolge übt die Schüttdichte den größten Einfluss aus, gefolgt von der Kristallitgröße. Deutlich schwächer beeinflusst der Anteil an Mikroverzerrungen den Gang für  $\mu''$  und noch geringer die Partikelgröße. Bei Betrachtung der magnetischen Seite ergeben sich nicht die deutlichen Unterschiede in der Beeinflussung von  $\mu'$  und  $\mu''$  wie im Falle der Permittivität, wo der Unterschied zwei Größenordnungen beträgt. Hier liegen die Einflüsse für Real- und Imaginärteil in der gleichen Größenordnung. Insgesamt wird das Einkoppelverhalten auf der elektrischen Seite laut der angestellten Betrachtungen von der Partikelgröße am stärksten beeinflusst. Weiterhin besitzt die Schüttdichte ebenfalls einen recht großen Einfluss. Die Parameter Kristallitgröße und Mikroverzerrungen stehen eher im Hintergrund. Auf der magnetischen Seite tritt wiederum die Schüttdichte als stark beeinflussender Parameter auf, hier aber gefolgt von der Kristallitgröße. Partikelgröße und Mikroverzerrungen zeigen weniger große Beiträge. Damit lässt sich das gesamte Einkoppelverhalten in erster Linie über

die Schüttdichte beeinflussen, wobei der Effekt der Schüttdichte auf  $\tan \delta(\varepsilon)$  und  $\tan \delta(\mu)$  gegenläufig ist.

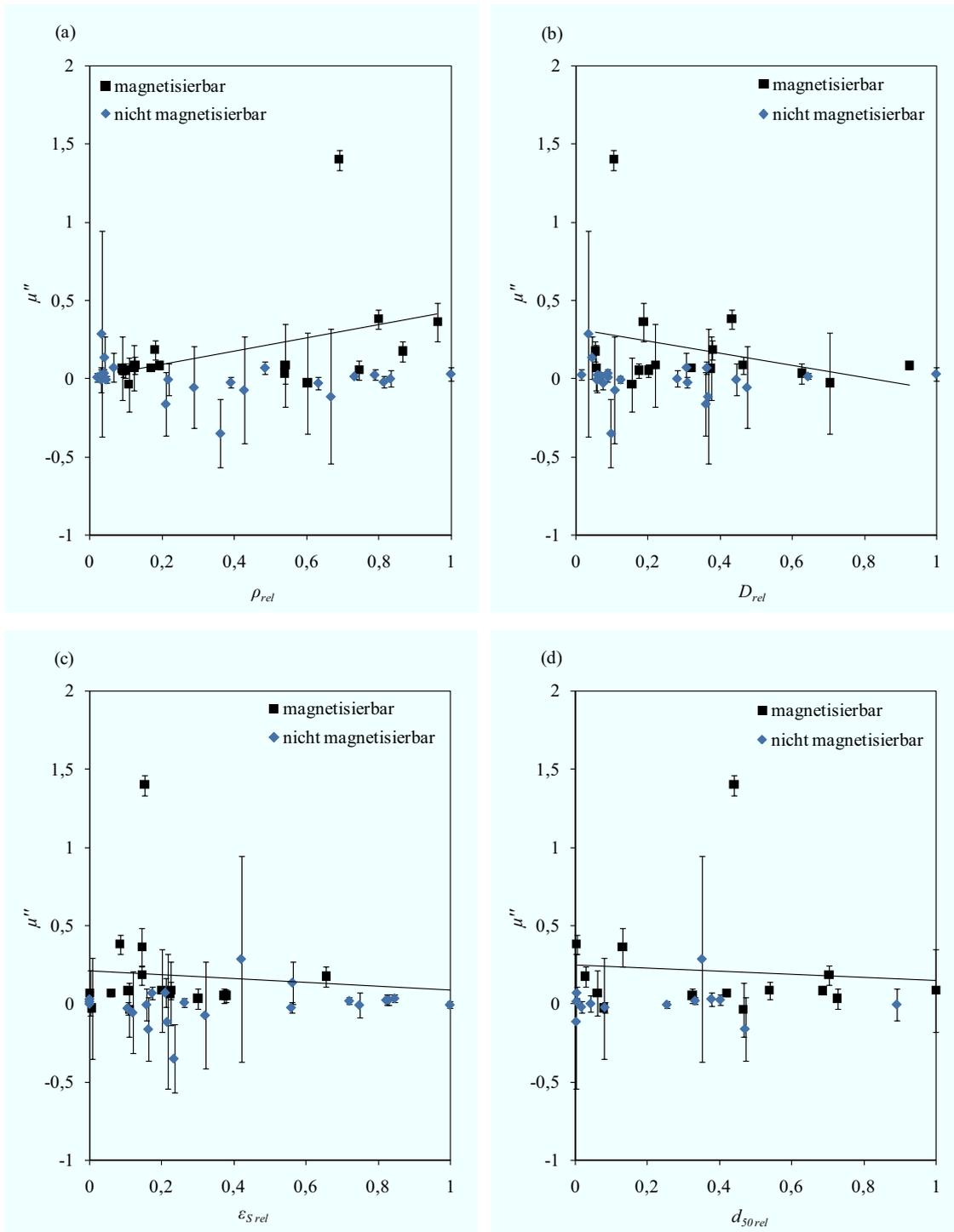


Abb. 83: Vergleich der Einflüsse auf den Imaginärteil der Permeabilität  $\mu''$  von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). Bedingungen: Raumtemperatur, Messung im Resonator an Position  $\mu$ , 2-mal 30 Messungen Referenz, 3-mal 30 Messungen Probe.

#### 4. Zusammenfassung

Auf der Basis von Literaturerkenntnissen wurde ein Konzept erarbeitet, in dem durch alternative Syntheserouten Einfluss auf die Eigenschaften von Spinelloxiden genommen werden sollte. Damit ließen sich diese Materialien sowie in Hinblick auf ihren Einsatz als Katalysator unter klassischen Bedingungen als auch in Bezug auf ihr Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld als Katalysator unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen parallel optimieren.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass auf Basis verschiedener Synthesemethoden ebenso unterschiedliche Materialeigenschaften erreicht werden können. Für diesen Beleg spielte die Pulverröntgendiffraktometrie sowie deren vielseitige Auswertung eine zentrale Rolle. Das betraf im Besonderen die Mikrostruktur der untersuchten Spinelloxide als auch außerhalb der PXRD deren Schüttdichte, die sich mitunter um Faktoren  $> 30$  zwischen den Herstellungsmethoden unterschieden. Die Partikelgrößen ließen sich ebenso in weiten Bereichen variieren. Besonders drastische Auswirkungen auf die Mikrostruktur (Kristallitgröße und Mikroverzerrungen) konnten mit Hilfe der Combustion Synthesis, Ultraschall-assistierter Fällung oder der mechanochemischen Synthese erreicht werden. Diese Methoden führten zu signifikant kleineren Kristalliten und höheren Werten für die Mikroverzerrungen, die, wie ebenfalls gezeigt werden konnte, als Maß für die Defektkonzentration angenommen werden können. Deutliche Unterschiede wurden bei einer Ansatzvergrößerung der Combustion Synthesis um den Faktor 10 beobachtet. Während die Kristallitgröße und meist auch die Partikelgröße anstieg, wurde auch ein höherer Anteil an Mikroverzerrungen bestimmt. Die gleichzeitige Zunahme von Kristallitgröße und Anteil an Mikroverzerrungen war in Bezug auf die Literatur unerwartet.

Mit diesen breit gefächerten Datensätzen ließen sich Untersuchungen zu den Auswirkungen der untersuchten Parameter auf die katalytische Aktivität wie auch auf das Einkoppelverhalten im Mikrowellenfeld anstellen.

Dabei zeigte sich in der Flüssigphasenkatalyse, dass mit Hilfe der alternativen Syntheserouten deutlich aktivere Materialien erhalten werden konnten, obwohl formal die gleiche Zusammensetzung vorliegt. Speziell für die Untersuchungen zur Friedel-Crafts-Alkylierung wurde als bestimmender Parameter die Mikrostruktur und genauer der Anteil an

Mikroverzerrungen und somit die Defektkonzentration identifiziert. Weder die Partikelgröße, noch die Kristallitgröße oder die BET-Oberfläche können diese gesteigerte Aktivität erklären. Aber auch für die Oxidation von Benzylalkohol konnten deutliche Korrelationen zwischen der Mikrostruktur und der katalytischen Aktivität gefunden werden.

Ähnliche Aktivitätsunterschiede ließen sich in der Gasphasenoxidation von Propan unter klassischen Bedingungen beobachten. Die klassisch erhaltenen Katalysatoren zeigten eine deutlich schwächere Aktivität. Auch hier konnten wiederum deutliche Korrelationen der veränderten Mikrostruktur zur Aktivität der eingesetzten Katalysatoren gefunden werden. Der Einsatz der Katalysatoren zum Propanabbau unter Mikrowellen-assistierten Bedingungen zeigte dabei im Extremfall den Effekt, dass mit den Materialien aus den alternativen Syntheserouten eine Mikrowellen-assistierte Katalyse möglich war, wohingegen das klassisch erhaltene Pendant unter diesen Bedingungen keine Mikrowellen-assistierte Katalyse ermöglichte.

Die unternommenen Aufheizversuche im Mikrowellenfeld konnten diese Ergebnisse nicht vollends erklären und es traten z.T. Diskrepanzen auf. Speziell die Sonderstellung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  schien nicht plausibel erklärbar. In Verbindung mit der enorm begrenzten Datenlage in der Literatur wurde die Entwicklung eines eigenen Messstandes unter Anwendung der Hohlraumstörungsmethode zur Untersuchung des Einkoppelverhaltens angestrebt. Dieser Messstand konnte erfolgreich aufgebaut werden, wobei ein preiswerter Aufbau, ohne enorm kostenintensiven vektoriellen Netzwerkanalysator, realisiert wurde. Diese Apparatur bedingt keine Probenpräparation, die zu einer Veränderung der Probe führt. Es können mit diesem flexiblen Messaufbau sowohl Feststoffe als kleinere Granulate oder Formkörper mit einem Durchmesser  $< 5$  mm, Pulver sowie auch Gase, ebenso Flüssigkeiten und Suspensionen gemessen werden. Dabei konnte mit Hilfe von automatisierten Mehrfachmessungen und mathematischer Anpassung der Peaks die Software entscheidend weiterentwickelt werden. Mit diesen Entwicklungen wurde die Präzision so weit erhöht, dass verlässliche Messungen durchgeführt werden konnten. Bei diesen Messungen wurde, auf Basis der neueren Literatur, sowohl zwischen der elektrischen als auch der magnetischen Komponente der elektromagnetischen Welle unterschieden. Über Simulationen konnten die korrekten Positionen für die jeweilige Messung bestimmt und als Bohrung zum Eintauchen der Probe realisiert werden.

Die Messungen erlaubten eine eingehende Untersuchung von  $\tan \delta(\varepsilon)$  und  $\tan \delta(\mu)$  sowie deren Bestandteilen  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  bzw.  $\mu'$  und  $\mu''$  bei 2,45 GHz auf Basis der betrachteten Parameter. Es zeigte sich, dass das Einkoppelverhalten auf der elektrischen Seite maßgeblich durch die Partikelgröße der Probe, gefolgt von deren Schüttdichte, beeinflusst wird. Die Mikrostruktur spielt hier lediglich eine untergeordnete Rolle, wobei auch für diese Korrelationen gefunden wurden. Interessant ist der Befund, dass  $\varepsilon'$  durch die Parameter um zwei Größenordnungen stärker beeinflusst wird als  $\varepsilon''$ . Hierbei macht sich vor allem die enorm geringe Schüttdichte der Materialien aus der Combustion Synthesis als positive Einflussnahmemöglichkeit auf das Einkoppelverhalten bemerkbar und bestätigt die Ergebnisse der Aufheiztests. Besonderheiten weisen sowohl  $\text{Co}_3\text{O}_4$  als auch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf, die ein deutlich besseres Einkoppelverhalten besitzen als andere untersuchte Spinelle. Auf der magnetischen Seite sind die Parameter Schüttdichte und Kristallitgröße die bedeutendsten Einflussgrößen. Somit wirkt sich die Mikrostruktur eher auf der magnetischen Seite als auf der elektrischen Seite aus. Die Schüttdichte hat auch hier den größten Einfluss, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen, sodass die Beeinflussung durch die Schüttdichte auf das Einkoppelverhalten im elektrischen Feld und im magnetischen Feld gegenläufig ist. Bei diesen Untersuchungen trat wiederum eine Sonderstellung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit deutlich bestem Einkoppelverhalten auf.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass mit den untersuchten alternativen Synthesemethoden im Vergleich zu keramischer Methode oder thermischer Nitratzersetzung katalytisch deutliche aktivere Spinelloxide erhalten werden können. Dabei hatte die Mikrostruktur der Materialien entscheidende Einflüsse auf die katalytische Aktivität. In Bezug auf das Einkoppelverhalten wurden ebenfalls Verbesserungen im Vergleich zu den klassischen Methoden gefunden, wobei hier die Mikrostruktur eine eher untergeordnete Rolle spielt. Hierbei ist vor allem die geringe Schüttdichte von Vorteil. Demzufolge konnte mit diesen Synthesemethoden simultan die katalytische Aktivität wie auch das Einkoppelverhalten verbessert werden, was enorme Vorteile, besonders in Hinblick auf Mikrowellen-assistierte Katalyse wie die Totaloxidation von organischen Verbindungen oder die Mikrowellen-assistierte Friedel-Crafts-Alkylierung<sup>[176]</sup>, speziell als Variante in der Gasphase, bedeuten kann.

## 5. Ausblick

Nachdem die Eignung der vorgeschlagenen Methoden zur Optimierung der katalytischen Aktivität gezeigt werden konnte, muss eine eingehendere Untersuchung der vermehrt gebildeten Defekte erfolgen. Dies kann mit Hilfe des Rietveld-Refinements erfolgen, das Strukturrechnungen an den Diffraktogrammen auf der Basis von Einkristalldaten erlaubt. Dazu müssen Diffraktogramme mit deutlich höheren Intensitäten als die bisherigen angefertigt werden. Dazu eignen sich entweder Synchrotronstrahlung mit erheblich höherer Strahlungsintensität oder wesentlich längere Messzeiten der einzelnen Proben. Damit können sowohl die Sauerstoffstöchiometrie als auch die Besetzungen der Gitterplätze ermittelt werden, was einen deutlichen Informationsgewinn darstellen würde. Weiterhin kann mit Hilfe der Pyridinadsorption sowohl die Zahl als auch die Stärke der Lewis-sauren Zentren ermittelt werden.

Die Dominanz von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bezüglich ihres Einkoppelverhaltens bleibt noch ungeklärt. Somit ist der einfache Übertrag aus der Wechselwirkung von polaren Flüssigkeiten mit Mikrowellenstrahlung für Festkörper nicht möglich und auch die Erklärungen auf Basis der Raumgruppensymmetrie versagen. Während sich das schnellere Aufheizen der Materialien aus der Combustion Synthesis durch zusätzliche zahlreiche Defekte bzw. deren Partikelgrößen oder ähnliches erklären lässt, sind diese Ansätze für die Dominanz des  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nicht zielführend. Daher scheinen Betrachtungen unter Einbezug der elektrischen Leitfähigkeit oder alternative Erklärungen über z.B. Phononen<sup>[177;178]</sup> mit einem noch weiterführenden Exkurs in die Festkörperphysik plausibel. Die Dominanz entstammt ebenso nicht einer magnetischen Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld, was auf Grund der antiferromagnetischen Ordnung in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  denkbar gewesen wäre. Für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kann die Dominanz auf der magnetischen Seite mit der starken Magnetisierbarkeit erklärt werden. Auffällig ist die Zusammensetzung der dominierenden Spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , die den Rückschluss zulässt, dass das Vorliegen des gleichen Elements in zwei Oxidationsstufen für das Einkoppelverhalten förderlich ist. Hierbei könnten Untersuchungen zu den möglichen Elektronenübergängen und deren Energiebereich hilfreich sein.

Bezüglich der Messungen des Einkoppelverhaltens sind weitere Messungen in temperaturabhängiger Form notwendig, um die Aussagen auch auf den für die Gasphasenkatalyse relevanten Temperaturbereich auszudehnen und zu bestätigen. Somit

könnten auch letzte Diskrepanzen ausgeräumt werden, die bis hierher noch mit der Temperaturabhängigkeit des Einkoppelverhaltens erklärt werden müssen. Die exakte Temperaturmessung soll dabei durch ein IR-Pyrometer, gerichtet auf die Probe während der Messung, erreicht werden.

Zusätzlich dazu sind weitere Verbesserungen des Messstandes bzw. dessen Auswertungssoftware möglich. Nach dem Erfolg einer einfachen Anpassung des Peaks mittels einer Extremwertfunktion wäre eine Komplettanpassung des Peaks als Gesamtprofil mit dem Resultat einer weiter verbesserten Präzision und Messsicherheit denkbar. Ebenso wäre eine Anschaffung eines kleineren Resonators von Vorteil, der besonders für schwach einkoppelnde Materialien einen weiteren Präzisionsgewinn darstellen kann. Unumgänglich für gesicherte Aussagen zum Vergleich von elektrischem und magnetischem Einkoppelverhalten untereinander ist die Beschaffung geeigneter Standards für die Kalibration des magnetischen Anteils des Einkoppelverhaltens. Hier kommen Ferrite oder auch im Speziellen verschiedene Magnetite (variierte Partikelgröße, Schüttdichte und ähnliches) in Frage, die gepaart mit den Werten  $\mu'$  und  $\mu''$  erhalten werden müssen. Da sich die Betrachtung von  $\mu'$  und  $\mu''$  bei 2,45 GHz noch nicht etabliert hat, ist besonders der gesicherte Bezug dieser beiden Werte problematisch.

## 6. Experimentalteil

### Synthesen der Spinelle

#### Kommerzielle Spinelle

Die kommerziellen Spinelle (K) wurden von VWR, Sigma-Aldrich oder Ferro GmbH bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

#### Thermische Nitratersetzung

Die thermische Nitratersetzung im Muffelofen (MO) wurde wie folgt durchgeführt. Sie basierte auf einer modifizierten Synthesevariante aus der Literatur<sup>[116]</sup>. Für ein Material der Zusammensetzung  $AB_2O_4$  wurden die entsprechenden Nitrate (Sigma-Aldrich, VWR) in Verhältnis 1:2 eingesetzt. Die entsprechende Menge Metallsalz für 1 g Mischoxid wurde in 20 ml destilliertem Wasser gelöst. Die so erhaltenen Lösungen wurden bei 120 °C bis zur Trockne eingedampft. Im Anschluss wurden die Proben im Muffelofen für 6 h bei 300 °C und weiterhin für 4 h bei 800 °C unter Luftatmosphäre thermisch behandelt. Die so erhaltenen Metalloxidpulver wurden mit Mörser und Pistill fein gepulvert zur Charakterisierung und in der Katalyse verwendet.

#### Combustion Synthesis

Die Combustion Synthesis (CS) wurde nach folgender Prozedur durchgeführt. Glycin und Metallnitrat dienten dabei als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel zur Bereitstellung der nötigen Energie während des Syntheseverlaufes. Glycin (Merck) und Metallnitrat (Sigma-Aldrich, VWR) wurden dabei im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Die entsprechende Menge Metallnitrat für 1 g Metalloxid und die entsprechende Menge Glycin wurden in 20 ml destilliertem Wasser gelöst. Überschüssiges Wasser wurde durch Heizen auf 100 °C unter Atmosphärendruck entfernt. Nach ca. 5 h fand eine Gelbildung statt. Anschließend wurde das Gel mit maximaler Leistung (415 W) der Heizplatte bis zur Zündtemperatur von 200 – 250 °C erhitzt. Nach der Selbstzündung des Gels lieferte die Redoxreaktion die nötige Energie zur Oxidbildung. Nach Beendigung des Gasaustrittes (ca. 10 s) wurden Metalloxidschäume mit sehr geringer Dichte erhalten (CS1). Diese Prozedur wurde weiterhin für 10 g Oxidprodukt adaptiert (CS10). Die entsprechenden Mengen Metallnitrat und Glycin wurden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und das überschüssige Wasser durch Erhitzen auf 100 °C entfernt. Nach ca. 7 h fand eine Gelbildung statt. Die Zündung des Gels erfolgte auch hier bei 200 -

250 °C mit Hilfe einer Heizplatte (maximale Leistung 415 W). In diesem Fall dauerte der Gasaustritt bis etwa 30 s an. Auch hier wurden Metalloxidschäume sehr geringer Dichte erhalten. Nach Zerkleinern des starren Schaumes wurden die Pulver zur Charakterisierung und in der Katalyse eingesetzt.

Einige der Proben wurden für 2 h bei 400 °C thermisch nachbehandelt (CSx 400C).

### **Ultraschall-assistierte Fällung**

Für die Ultraschall-assistierte Fällung (US) wurde auf Basis der Literatur<sup>[117]</sup> eine ethanolische Lösung von  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,77 mmol in 7,6 ml Ethanol) mit einer wässrigen NaOH-Lösung (3,08 mmol in 15,2 ml Wasser) zusammengebracht und mit Hilfe einer Tauchsonotrode mit 100 W für 15 min beschallt. Die Reaktionslösung wurde dabei mit Hilfe eines Doppelwandreaktionsgefäßes auf 25 °C temperiert.

Für weitere Untersuchungen wurden größere Ansätze für 1 g Produkt verwendet. Dazu wurden 12,46 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (US 3, Sigma-Aldrich) bzw.  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (US 2, Sigma-Aldrich) in 23 ml Ethanol gelöst und mit 49,83 mmol NaOH in 46 ml Wasser zusammengegeben und bei ca. 105 W für 1 h unter Temperierung auf 25 °C beschallt. Das erhaltene Produkt wurde zentrifugiert, neutral gewaschen und schließlich bei 120 °C getrocknet. Dabei erfolgte die Reaktion von  $\text{CoO}(\text{OH})$  zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Die so erhaltenen Metalloxidpulver wurden mit Mörser und Pistill fein gepulvert zur Charakterisierung und in der Katalyse verwendet

Einige der Proben wurden für 2 h bei 400 °C thermisch nachbehandelt (USx 400C).

### **Mechanochemische Synthese**

Die mechanochemische Synthese (MS) wurde nach folgendem Schema durchgeführt. Die Materialien  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  bzw.  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  MS wurden aus stöchiometrischen Mengen CuO (Riedel-de Häen) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (VWR) bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Sigma-Aldrich) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (VWR) erhalten. Die Synthese wurde in einer Planetenkugelmühle des Typs "Pulverisette 7 classic line" (Fritsch GmbH) durchgeführt. Als Mahlkugel- und Bechermaterial (45 ml) wurde Magnesia-stabilisiertes Zirkonoxid verwendet. Die Mahlkugeln (8 × 10 mm Durchmesser) wurden in einem Massenverhältnis von Mahlkugeln zu Pulver von 9:1 eingesetzt. Die Reaktion wurde bei 500 U/min mit einer Mahldauer von 13 min, gefolgt von 2 min Pause, durchgeführt. Dieses Programm wurde 64-mal angewendet, sodass die Gesamtsynthesedauer 16 h betrug. Nach jedem Programmdurchlauf wurde die Drehrichtung umgekehrt. Die gleiche Prozedur für  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  MS aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (VWR) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (VWR) war nicht erfolgreich. Für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  MS

wurde 1 g  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (VWR) mit  $14 \times 10$  mm Kugeln mit einem Massenverhältnis von Mahlkugeln zu Pulver von 36:1 eingesetzt. Das beschriebene Mahlprogramm wurde 96-mal durchlaufen, sodass eine Synthesezeit von 24 h resultierte. Die Materialien wurden als feine Pulver erhalten und so der Charakterisierung und der Anwendung als Katalysator zugeführt.

## **Charakterisierung der Katalysatoren**

### **ATR-FT-IR**

Die FT-IR-Spektren wurden mit einem PerkinElmer Spectrum 100 Fourier-Transformations-IR (FT-IR) Spektrometer als abgeschwächte Totalreflexions-IR-Spektren (ATR-IR) im Bereich von  $4000$  bis  $650 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

### **PXRD**

Die Pulverröntgendiffraktogramme wurden an einem Siemens D5000 Diffraktometer, unter Verwendung von  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Dabei wurde ohne Monochromator und mit energiedispersivem Detektor SolX gearbeitet. Die mikrostrukturellen Eigenschaften der Spinellphasen wurden mit Hilfe der Software TOPAS (Bruker AXS GmbH) durch Gesamtprofilanpassung berechnet. Als Grundlage dafür diente die Pawley-Methode. Die Raumgruppen sowie zusätzliche Phasen wurden auf Basis von Suchergebnissen der JCPDS-Datenbank bestimmt.

### **Partikelgröße**

Die Messungen zur Bestimmung der Partikelgröße wurden an einem Coulter LS 230 Partikelgrößenanalysator mittels Laserbeugung und parallel dazu Lichtstreuung durchgeführt. Dieser Analysator besitzt einen kombinierten Messbereich (Laserbeugung und Lichtstreuung) von  $40 \text{ nm}$  -  $2 \text{ mm}$ . Die Probe wurde als wässrige Suspension aufgegeben.

### **BET**

Die BET-Oberfläche der Katalysatoren wurde an einem Autosorb-1 (Quantachrome GmbH) durch Stickstoffsorption ermittelt. Die Ausheiztemperatur der Proben wurde auf  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  limitiert.

## Katalyse

### Oxidation von Benzylalkohol

Die Reaktion wurde als Batch-Versuch im geschlossenen Gefäß durchgeführt. In einem 50 ml Quarzglasreaktor wurden 10 ml Acetonitril vorgelegt. Darin wurde das Edukt Benzylalkohol (5 mmol, 540 mg) gelöst und der Katalysator (5 mol% in Bezug auf das Edukt und entsprechend der formalen Zusammensetzung  $AB_2O_4$ ) suspendiert. Anschließend wurde das Oxidationsmittel *tert*-Butylhydroperoxid (5 mmol; als 70 Gew.-% wässrige Lösung) hinzugegeben, sodass ein äquimolares Verhältnis von Substrat und Oxidationsmittel resultierte. Die Reaktion wurde im Ölbad unter Rühren für 4 h bei 60 °C durchgeführt. Umsatz und Selektivität wurden auf Basis der gaschromatographischen Analysen unter Verwendung einer externen Kalibration berechnet.

Die Analyse des Reaktionsgemisches wurde an einem GC-FID (HP 6890) durchgeführt. Die Messbedingungen waren dabei folgende: HP 5, 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm,  $H_2$  7.9 psi, Ofenprogramm: 40 °C, 5 K min<sup>-1</sup> bis 110 °C, 30 K min<sup>-1</sup> bis 300 °C (Halten für 3 min), Injektortemperatur: 280 °C, Detektortemperatur: 325 °C. Die Kalibrationen wurden durch Verdünnung einer Stammlösung von Benzylalkohol bzw. Benzaldehyd vorgenommen. Dabei wurde der zu erwartende Konzentrationsbereich mit jeweils sechs Messpunkten abgedeckt. Die Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe von GC-MS (Agilent 6890N) identifiziert.

### Friedel-Crafts-Alkylierung

Die katalytischen Testreaktionen wurden als Batch-Versuche im Rundkolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Zum Auffangen des entstehenden HCl-Gases wurde eine Waschflasche nachgeschaltet. Der Katalysator wurde in der benötigten Menge, in Bezug auf das Substrat Alkylchlorid und in Annahme der formalen Stöchiometrie  $AB_2O_4$ , eingesetzt.

Die aromatische Verbindung wurde als Reaktand und Lösungsmittel verwendet. Das molare Verhältnis von Aromat zu Alkylchlorid betrug 10:1, um die Mehrfachalkylierung zu minimieren. Der Katalysator wurde in der aromatischen Verbindung (106,9 mmol) suspendiert und anschließend wurde das Alkylierungsmittel (10,69 mmol) dazugegeben. Die Reaktion wurde bei der angegebenen Temperatur für die genannte Zeit im vorgeheizten Ölbad durchgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde der Katalysator abgetrennt und die Reaktionslösung mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung neutral gewaschen. Die organische Phase

wurde gesammelt und über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet. Schließlich wurde die Lösung gaschromatographisch analysiert.

Die Analyse der Reaktionslösungen wurde mit Hilfe eines GC-FID (Agilent 7890A bzw. HP 6890) durchgeführt. Dabei wurde *n*-Decan als interner Standard verwendet. Die Messbedingungen für die Alkylierungen mit Benzylchlorid waren dabei folgende: HP 5, 30 m  $\times$  0,32 mm  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2$  5.0 psi, Ofenprogramm: 50 °C (Halten für 3 min), 20 K  $\text{min}^{-1}$  bis 150 °C, 8 K  $\text{min}^{-1}$  bis 280 °C (Halten für 2 min), Injektortemperatur: 280 °C, Detektortemperatur: 300 °C. Die Messbedingungen für die Alkylierungen mit Cyclohexylchlorid waren: FS-CW20M-AM (Macherey-Nagel), 50 m  $\times$  0,32 mm  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2$  10.0 psi, Ofenprogramm: 50 °C (Halten für 3 min), 10 K  $\text{min}^{-1}$  bis 200 °C, 8 K  $\text{min}^{-1}$  bis 240 °C (Halten für 12 min), Injektortemperatur: 280 °C, Detektortemperatur: 280 °C.

Die Kalibrationen wurden durch Verdünnung einer Stammlösung des Alkylierungsmittels vorgenommen. Dabei wurde der zu erwartende Konzentrationsbereich mit jeweils sechs Messpunkten abgedeckt. Die Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe von GC-MS (Agilent 6890N) und NMR-Spektroskopie identifiziert. Im Falle des Cyclohexyl-dimethylbenzens wurden die Isomere (1-Cyclohexyl-3,4-dimethylbenzen und 1-Cyclohexyl-2,3-dimethylbenzen) durch selektives NOESY identifiziert.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 400 MHz (Bruker Avance) aufgenommen.

4-Cyclohexyl-1,2-dimethylbenzen  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.28 - 1.89 (*m*, cyclohexyl); 2.27 (*s*  $\text{CH}_3$ ); 2.29 (*s*  $\text{CH}_3$ ); 6.99 - 7.18 (*m* Aromat). Selektive NOESY-Anregung bei 2.28 ppm.

3-Cyclohexyl-1,2-dimethylbenzen  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.28 - 1.89 (*m*, cyclohexyl); 2.31 (*s*  $\text{CH}_3$ ); 2.34 (*s*  $\text{CH}_3$ ); 6.99 - 7.18 (*m* Aromat). Selektive NOESY-Anregung bei 2.34 ppm.

Die Alkylierung von Pyridin wurde analog des beschriebenen Ansatzes vorgenommen. Die Aufarbeitung musste anders gestaltet werden. Durch die stattfindende Reaktion bildeten sich zwei flüssige Phasen. Mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurde neutralisiert und der Katalysator per Filtration abgetrennt. Die beiden Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt. Die Pyridinphase wurde gaschromatographisch vermessen. Dabei fanden sich keine Produkte. Die verbliebene Phase wurde eingedampft und der so erhaltene Feststoff per NMR-Spektroskopie untersucht.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde bei einer Frequenz von 200 MHz (Bruker Avance) aufgenommen.

*N*-(Phenylmethyl)-pyridiniumchlorid  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 6,29 (2H, *s*,  $\text{CH}_2$ ); 7,29 (3H, *m*, *m*-H, *p*-H); 7,66 (2H, *m*, *o*-H); 7,99 (2H, *t*,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,6$ , *m*-H); 8,36 (1H, *t*,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$ , *p*-H); 9,67 (2H, *d*,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$ , *o*-H).

### **Klassische Totaloxidation von Propan/Methan in der Gasphase**

Die Reaktion wurde in einem kontinuierlichen System (hauseigener Aufbau mit Swagelok Rohrleitungssystem) durchgeführt. Dabei kam ein Quarzglasreaktor (20 mm Durchmesser) mit G3-Fritte zum Einsatz. Die Volumenströme wurden auf  $5,94 \text{ L h}^{-1}$  getrockneter Pressluft und  $0,06 \text{ L h}^{-1}$  Propan festgelegt, sodass eine Konzentration von 1 Vol% Propan in Luft bei einem Gesamtvolumenstrom von  $6 \text{ L h}^{-1}$  resultierte. Die Volumenströme wurden mittels Massflowcontrollern (MFCs) der Firma Brooks Modell 5850S realisiert. Zur Steuerung der MFCs wurde ein WMR 4000 der Firma Westphal Mess- und Regeltechnik Vertriebs-GmbH benutzt. Es wurde jeweils 1 g Katalysator auf die Fritte gebracht und das Katalysatorbett von oben durchströmt. Die Beheizung des Reaktors wurde mit einer Widerstandsheizung realisiert, wobei die Temperatur durch einen Temperaturfühler direkt an der Außenwand des Reaktors unter der Isolierung kontrolliert wurde. Die Betttemperatur wurde mit Hilfe eines Temperaturfühlers direkt in der Katalysatorschüttung gemessen. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mittels GC-FID/WLD (Agilent 7890A) durchgeführt. Die Messbedingungen für die Totaloxidation von Propan waren dabei folgende:

HP-PLOT/Q,  $30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,20 \mu\text{m}$ ,  $\text{N}_2$  100 kPa, Ofenprogramm:  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $25 \text{ K min}^{-1}$  bis  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  (halten für 5,5 min), Injektortemperatur:  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , Detektortemperatur:  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Messbedingungen für den Totalabbau von Methan waren folgende: HP-PLOT/Q,  $30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm} \times 0,20 \mu\text{m}$ ,  $\text{H}_2$  10 psi, Ofenprogramm:  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Halten für 5 min), Injektortemperatur:  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , Detektortemperatur:  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **Mikrowellen-assistierte Totaloxidation von Propan in der Gasphase**

Die gleiche Anlage wie für den klassischen Totalabbau von Propan kam für die Untersuchungen zum Mikrowellen-assistierten Totalabbau von Propan zum Einsatz. Lediglich am Reaktor wurde auf eine Isolation verzichtet. Die Beheizung wurde durch ein Mikrowellengerät MLS Ethos Mikrowellen System (MLS GmbH) realisiert. Hierbei wurden jeweils 6 ml Katalysator zum Einsatz, die als Katalysatorbett ebenfalls von oben durchströmt wurden. Die Temperatur des Reaktors wurde mittels eines IR-Sensors, gerichtet auf die

Oberfläche des Reaktors, kontrolliert. Die Katalysatorbetttemperatur wurde mit Hilfe eines Temperaturfühlers direkt in der Katalysatorschüttung, bei kurz abgeschaltetem Magnetron, gemessen.

## **Ermittlung des Einkoppelverhaltens**

### **Aufheizversuche in der Cavity**

Diese Versuche wurden im Mikrowellengerät MLS praktika Mikrowellen System (MLS GmbH) durchgeführt. In einem 10 ml Messzylinder wurden für jede Probe 2 ml Pulver eingewogen. Der Messzylinder wurde auf einem Becherglas so positioniert, dass sich die Probe im Zentrum des Bestrahlungsraumes befindet. Über eine in der Mitte der Probe eingesetzte Glaskapillare wurde ein faseroptischer Temperatursensor eingeführt. Zur besseren Reproduzierbarkeit wurde die Kapillare bis auf den Boden des Messzylinders gesenkt. Die Daten Temperatur und Leistung wurden mittels Software des Mikrowellengerätes aufgezeichnet.

### **Messung der komplexen Permittivität und Permeabilität bei 2,45 GHz**

Nach Anschalten der Apparatur wurde auf die Einstellung der Gleichgewichtstemperatur des Senders gewartet. Der Probenhalter (NMR-Röhrchen oder Quarzglaskapillare) wurde zunächst leer gemessen. Dazu wurde der Halter entweder bei der Bohrung  $\varepsilon$  oder bei der Bohrung  $\mu$  durch den Resonator gesteckt, sodass er ganz hindurch reichte. Es wurden 30 Messungen als Sequenz eingegeben, die als Mittelwert die Referenz bildeten. Diese Prozedur wurde 2-mal wiederholt. Dann wurde exakt dieser Probenhalter mit der Probe zu einer Mindestfüllhöhe von 44 mm befüllt (Resonatorhöhe 42,95 mm). Hier wurden ebenfalls 3-mal 30 Messungen unternommen und jeweils gemittelt. Daraus ergaben sich neun Wertepaare, die zur Berechnung von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  bzw.  $\mu'$  und  $\mu''$  herangezogen und nochmals gemittelt wurden. Für die Berechnung war die genaue Bestimmung des Probenvolumens im Resonator notwendig. Dies wurde durch Auswägen der Probenhalter mit Wasser bestimmt. Bei schwachem Einkoppeln kam das NMR-Röhrchen ( $V = 584,63 \text{ mm}^3$ ) zum Einsatz, bei stärker einkoppelnden Proben wurde die Quarzglaskapillare ( $V = 212,33 \text{ mm}^3$ ) verwendet. Enorm wichtig war dabei, dass für die Referenz und die Probenmessungen derselbe Probenhalter verwendet wurde, da auch Halter der nur gleichen Bauart zu Abweichungen führten.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] A. Clark, *Industrial & Engineering Chemistry* **1953**, *45*, 1476-1480.
- [2] A. Bielanski, J. Haber, *Catalysis Reviews* **1979**, *19*, 1-41.
- [3] F. Cavani, *Catalysis Today* **2010**, *157*, 8-15.
- [4] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, *Angewandte Chemie* **2011**, *123* 852-889; *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 826-859.
- [5] K. Asano, C. Ohnishi, S. Iwamoto, Y. Shioya, M. Inoue, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *78*, 242-249.
- [6] G. A. El-Shobaky, A. I. Ahmed, H. M. A. Hassan, S. E. El-Shafey, *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 1314-1321.
- [7] J. Lojewska, A. Kolodziej, P. Dynarowicz-Latka, A. Weselucha-Birczynska, *Catalysis Today* **2005**, *101*, 81-91.
- [8] S. Royer, D. Duprez, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 24-65.
- [9] J. J. Zhu, X. G. Yang, X. L. Xu, K. M. Wei, *Science in China Series B: Chemistry* **2007**, *50*, 41-46.
- [10] M. Barroso, M. Gomez, L. Arrúa, M. Abello, *Catalysis Letters* **2006**, *109*, 13-19.
- [11] Z. Tian, N. Bahlawane, F. Qi, K. Kohse-Höinghaus, *Catalysis Communications* **2009**, *11*, 118-122.
- [12] N. Bahlawane, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *67*, 168-176.
- [13] B. Solsona, T. E. Davies, T. Garcia, I. Vázquez, A. Dejoz, S. H. Taylor, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *84*, 176-184.
- [14] B. Solsona, T. García, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, M. Makkee, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *365*, 222-230.
- [15] U. Zavyalova, B. Nigrovski, K. Pollok, F. Langenhorst, B. Müller, P. Scholz, B. Ondruschka, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *83*, 221-228.
- [16] U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka, *Applied Catalysis A: General* **2007**, *323*, 226-233.
- [17] L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, *75*, 167-174.
- [18] K. Omata, T. Takada, S. Kasahara, M. Yamada, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *146*, 255-267.
- [19] L. H. Hu, Q. Peng, Y. D. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16136-16137.

- [20] H. Grabowska, W. Mista, J. Trawczynski, J. Wrzyszczyk, M. Zawadzki, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *220*, 207-213.
- [21] W. F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Applied Catalysis B: Environmental* **1997**, *12*, 237-247.
- [22] D. Mehandjiev, A. Naydenov, G. Ivanov, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *206*, 13-18.
- [23] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Catalysis Today* **2007**, *119*, 228-232.
- [24] G. A. El-Shobaky, A. M. Turky, N. Y. Mostafa, S. K. Mohamed, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *493*, 415-422.
- [25] T. Swathi, G. Buvaneswari, *Materials Letters* **2008**, *62*, 3900-3902.
- [26] K. George, S. Sugunan, *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 2149-2153.
- [27] K. Nishamol, K. S. Rahna, S. Sugunan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *209*, 89-96.
- [28] S. Christoskova, M. Stoyanova, M. Georgieva, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *208*, 243-249.
- [29] S. K. Pardeshi, R. Y. Pawar, *Materials Research Bulletin* **2010**, *45*, 609-615.
- [30] K. Sreekumar, T. M. Jyothi, M. B. Talawar, B. P. Kiran, B. S. Rao, S. Sugunan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *152*, 225-236.
- [31] M. A. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz, A. I. Páez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, *148*, 177-182.
- [32] P. P. Hankare, P. D. Kamble, S. P. Maradur, M. R. Kadam, U. B. Sankpal, R. P. Patil, R. K. Nimat, P. D. Lokhande, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *487*, 730-734.
- [33] J. Tasca, A. Ponzinibbio, G. Diaz, R. Bravo, A. Lavat, M. González, *Topics in Catalysis* **2010**, *53*, 1087-1090.
- [34] R. Merkle, J. Maier, *Topics in Catalysis* **2006**, *38*, 141-145.
- [35] J. Maier, *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 333-354; *Angewandte Chemie International Edition* **1993**, *32*, 313-335.
- [36] H. Tamura, *Journal of the European Ceramic Society* **2006**, *26*, 1775-1780.
- [37] G. Tyuliev, S. Angelov, *Applied Surface Science* **1988**, *32*, 381-391.
- [38] F. Dumeignil, J. F. Paul, E. Veilly, E. W. Qian, A. Ishihara, E. Payen, T. Kabe, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *289*, 51-58.
- [39] S. Christoskova, M. Stoyanova, M. Georgieva, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *208*, 235-242.

- [40] S. Ma, G. Dong, Z. Yang, J. Du, *Journal of Physics: Conference Series* **2009**, *152*, 012031.
- [41] Y. P. Fu, *Ceramics International* **2009**, *35*, 653-659.
- [42] R. Merkle, J. Maier, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 3936-3958; *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 3874-3894.
- [43] X. Xie, Y. Li, Z. Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature* **2009**, *458*, 746-749.
- [44] G. I. Panov, K. A. Dubkov, E. V. Starokon, *Catalysis Today* **2006**, *117*, 148-155.
- [45] Q. Liu, L. C. Wang, M. Chen, Y. Cao, H. Y. He, K. N. Fan, *Journal of Catalysis* **2009**, *263*, 104-113.
- [46] M. Casas-Cabanas, G. Binotto, D. Larcher, A. Lecup, V. Giordani, J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1939-1947.
- [47] Y. Dong, K. He, L. Yin, A. Zhang, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 435602.
- [48] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang, X. Li, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *292*, 223-228.
- [49] G. C. Bond, *Accounts of Chemical Research* **1993**, *26*, 490-495.
- [50] J. R. Thomas Jr., *Catalysis Letters* **1997**, *49*, 137-141.
- [51] H. Will, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena **2003**.
- [52] S. O. Nelson, *Journal of Food Engineering* **1994**, *21*, 365-384.
- [53] A. Ioachim, M. G. Banciu, L. Nedelcu, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2005**, *7*, 3023-3027.
- [54] T. Krech, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena **2011**.
- [55] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. ed. de Gruyter, Berlin, New York **1995**, S. 1083.
- [56] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. ed. de Gruyter, Berlin, New York **1995**, S. 1522.
- [57] Y. Gossuin, P. Gillis, A. Hocq, Q. L. Vuong, A. Roch, Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology **2009**, *1*, 299-310.
- [58] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics*, (Eds.: F. Seitz, D. Turnbull) Academic Press, New York **1964**, S. 307.
- [59] K. C. Patil, S. T. Aruna, T. Mimani, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, *6*, 507-512.
- [60] K. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat, *Materials Science-Poland* **2007**, *25*, 219-232.

- [61] E. Gaffet, F. Bernard, J. C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J. L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*, 305-314.
- [62] L. H. Ai, J. Jiang, *Powder Technology* **2009**, *195*, 11-14.
- [63] N. M. Deraz, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *88*, 103-109.
- [64] K. Rajeshwar, N. R. Tacconi, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1984-1998.
- [65] C. C. Hwang, T. H. Huang, J. S. Tsai, C. S. Lin, C. H. Peng, *Materials Science and Engineering: B* **2006**, *132*, 229-238.
- [66] G. García-Pacheco, J. G. Cabañas-Moreno, H. Yee-Madeira, F. Cruz-Gandarilla, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2528.
- [67] S. Bid, S. K. Pradhan, *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *82*, 27-37.
- [68] V. G. Harris, D. J. Fatemi, J. O. Cross, E. E. Carpenter, V. M. Browning, J. P. Kirkland, A. Mohan, G. J. Long, *Journal of Applied Physics* **2003**, *94*, 496-501.
- [69] T. Verdier, V. Nivoix, M. Jean, B. Hannyer, *Journal of Materials Science* **2004**, *39*, 5151-5154.
- [70] E. Manova, D. Paneva, B. Kunev, C. Estournès, E. Rivière, K. Tenchev, A. Léaustic, I. Mitov, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *485*, 356-361.
- [71] J. Maier, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 2164-2173.
- [72] J. A. Wang, M. A. Valenzuela, X. Bokhimi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *179*, 221-227.
- [73] J. Birkenstock, R. X. Fischer, T. Messner, *BRASS 2.2.0.*, Bremen **2011**.
- [74] Bruker AXS GmbH, *Bruker Diffracplus Topas P3 User Manual [3.0]*, Karlsruhe **2005**.
- [75] [http://www.xray.cz/xray/csca/kol2009/abst/kuzel\\_files/image002.jpg](http://www.xray.cz/xray/csca/kol2009/abst/kuzel_files/image002.jpg), 07.06.2012.
- [76] S. Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar, M. Chakrabarti, D. Sanyal, D. Jana, *Progress in Materials Science* **2009**, *54*, 89-136.
- [77] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1918**, 98-100.
- [78] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *Journal of Applied Crystallography* **1978**, *11*, 102-113.
- [79] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metallurgica* **1953**, *1*, 22-31.
- [80] B. E. Warren, B. L. Averbach, *Journal of Applied Physics* **1950**, *21*, 595-599.
- [81] B. E. Warren, B. L. Averbach, *Journal of Applied Physics* **1952**, *23*, 497.
- [82] T. Ungár, *Advances in X-ray Analysis* **1998**, *40*, 612.

- [83] D. Balzar, H. Ledbetter, *Advances in X-ray Analysis* **1995**, 38, 397.
- [84] X. Zhang, D. O. Hayward, D. M. Mingos, *Catalysis Letters* **2003**, 88, 33-38.
- [85] M. J. Hill, PhD thesis, University of Liverpool, Liverpool **2000**.
- [86] P. A. Miles, W. B. Westphal, A. von Hippel, *Reviews of Modern Physics* **1957**, 29, 279-307.
- [87] D. M. S. Bagguley, J. Owen, *Reports on Progress in Physics* **1957**, 20, 304-378.
- [88] M. Tanaka, H. Kono, K. Maruyama, *Physical Review B: Condensed Matter* **2009**, 79, 104420.
- [89] J. Cheng, R. Roy, D. Agrawal, *Materials Research Innovations* **2002**, 5, 170-177.
- [90] A. K. Shukla, A. Mondal, A. Upadhyaya, *Science of Sintering* **2010**, 42, 99-124.
- [91] R. Roy, R. Peelamedu, L. Hurtt, J. Cheng, D. Agrawal, *Materials Research Innovations* **2002**, 6, 128-140.
- [92] R. D. Peelamedu, D. C. Dube, M. T. Lanagan, D. Agrawal, *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 204108.
- [93] S. Horikoshi, A. Matsubara, S. Takayama, M. Sato, F. Sakai, M. Kajitani, M. Abe, N. Serpone, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 91, 362-367.
- [94] V. M. Petrov, V. V. Gagulin, *Inorganic Materials* **2001**, 37, 93-98.
- [95] X. Zhang, D. O. Hayward, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 3421-3433.
- [96] A. M. Bhavikatti, S. Kulkarni, A. Lagashetty, *International Journal of Engineering Science and Technology* **2011**, 3, 5985-5991.
- [97] GESTIS-Stoffdatenbank.  
<http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:dbdeu>, Suchbegriff Magnetit 15.12.2011.
- [98] K. Ishino, T. Watanabe, Y. Hashimoto (TDK Electronics), US 4003840, **1977**.
- [99] Q. Baodong, J. Bin, W. Yuguo, Z. Peilin, Z. Weilie, *Chinese Physics Letters* **1994**, 11, 514-517.
- [100] J. Ma, J. F. Diehl, E. J. Johnson, K. R. Martin, N. M. Miskovsky, C. T. Smith, G. J. Weisel, B. L. Weiss, D. T. Zimmerman, *Journal of Applied Physics* **2007**, 101, 074906-074908.
- [101] <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferroelectrics/images/img002.gif>, 12.06.2012.
- [102] X. Tang, Q. Tian, B. Zhao, K. Hu, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, 445-446, 135-140.
- [103] E. Schlömann, *Physical Review* **1964**, 135, A413-A419.
- [104] [http://www.geocities.jp/ohba\\_lab\\_ob\\_page/Structure/Spinel\\_bond.JPG](http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/Structure/Spinel_bond.JPG), 05.09.2012.

- [105] C. Ravagnani, R. Keding, C. Rüssel, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 328, 164-173.
- [106] Agilent Technologies, Application Note 1369-1, Solutions for Measuring Permittivity and Permeability with LCR Meters and Impedance Analyzers, **2008**.
- [107] S. Ni, S. Lin, Q. Pan, F. Yang, K. Huang, D. He, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, 42, 055004.
- [108] S. Begley, Agilent Technologies,  
<http://na.tm.agilent.com/materials/privateFolder/materialProperties2010.ppt>  
07.04.2010.
- [109] M. S. Venkatesh, G. S. V. Raghavan, *Canadian Biosystems Engineering* **2005**, 47, 7.15-7.30.
- [110] M. Hotta, M. Hayashi, K. Nagata, *ISIJ International* **2011**, 51, 491-497.
- [111] J. Sheen, *Journal of Applied Physics* **2007**, 102, 014102-014106.
- [112] B. Meng, J. Booske, R. Cooper, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **1995**, 43, 2633-2636.
- [113] J. E. Tasca, C. E. Quincoces, A. Lavat, A. M. Alvarez, M. G. González, *Ceramics International* **2011**, 37, 803-812.
- [114] J. Töpfer, L. Liu, R. Dieckmann, *Solid State Ionics* **2003**, 159, 397-404.
- [115] J. Töpfer, R. Dieckmann, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, 603-612.
- [116] W. M. Shaheen, A. A. Ali, *Materials Research Bulletin* **2001**, 36, 1703-1716.
- [117] A. Askarinejad, A. Morsali, *Ultrasonics Sonochemistry* **2009**, 16, 124-131.
- [118] A. Askarinejad, M. Bagherzadeh, A. Morsali, *Applied Surface Science* **2010**, 256, 6678-6682.
- [119] K. Wiczorek-Ciurova, A. Kozak, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1999**, 58, 647-651.
- [120] S. Li, G. Zhao, H. Bi, Z. Huang, H. Lai, R. Gai, Y. Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2006**, 305, 448-451.
- [121] J. M. Criado, M. González, C. Real, *Journal of Materials Science Letters* **1986**, 5, 467-469.
- [122] M. Machida, A. Sato, M. Murakami, T. Kijima, H. Arai, *Journal of Catalysis* **1995**, 157, 713-720.
- [123] S. Lorentzou, A. Zygogianni, K. Tousimi, C. Agrafiotis, A. G. Konstandopoulos, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 483, 302-305.

- [124] J. R. Goldstein, A. C. C. Tseung, *Journal of Catalysis* **1974**, 32, 452-465.
- [125] S. P. Ghorpade, V. S. Darshane, S. G. Dixit, *Applied Catalysis A: General* **1998**, 166, 135-142.
- [126] V. D. Makwana, Y. C. Son, A. R. Howell, S. L. Suib, *Journal of Catalysis* **2002**, 210, 46-52.
- [127] L. Menini, M. C. Pereira, L. A. Parreira, J. D. Fabris, E. V. Gusevskaya, *Journal of Catalysis* **2008**, 254, 355-364.
- [128] S. Yang, H. He, D. Wu, D. Chen, X. Liang, Z. Qin, M. Fan, J. Zhu, P. Yuan, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 89, 527-535.
- [129] N. S. Chaubal, V. Y. Joshi, M. R. Sawant, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 267, 157-164.
- [130] Z. Weng, G. Liao, J. Wang, X. Jian, *Catalysis Communications* **2007**, 8, 1493-1496.
- [131] A. Jia, L. L. Lou, C. Zhang, Y. Zhang, S. Liu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 306, 123-129.
- [132] W. Zhao, Y. Zhang, B. Ma, Y. Ding, W. Qiu, *Catalysis Communications* **2010**, 11, 527-531.
- [133] P. Sarmah, B. K. Das, P. Phukan, *Catalysis Communications* **2010**, 11, 932-935.
- [134] F. Schurz, J. M. Bauchert, T. Merker, T. Schleid, H. Hasse, R. Gläser, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 355, 42-49.
- [135] U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, *Applied Catalysis A: General* **2004**, 276, 139-144.
- [136] V. R. Choudhary, D. K. Dumbre, *Applied Catalysis A: General* **2010**, 375, 252-257.
- [137] V. Mahdavi, M. Mardani, M. Malekhosseini, *Catalysis Communications* **2008**, 9, 2201-2204.
- [138] V. R. Choudhary, D. K. Dumbre, B. S. Uphade, V. S. Narkhede, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 215, 129-135.
- [139] T. Choudhury, N. M. Misra, *Bulletin of Materials Science* **2011**, 34, 1273-1279.
- [140] I. Iovel, K. Mertins, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angewandte Chemie* **2005**, 117, 242-246; *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 3913-3917.
- [141] F. Adam, A. E. Ahmed, *Chemical Engineering Journal* **2008**, 145, 328-334.
- [142] V. Rajpara, S. Banerjee, G. Sereda, *Synthesis* **2010**, 2835-2840.
- [143] M. E. Preethi, S. Revathi, T. Sivakumar, *E-Journal of Chemistry* **2008**, 5, 467-472.
- [144] C. Anand, P. Srinivasu, S. Alam, V. V. Balasubramanian, D. P. Sawant, M. Palanichamy, V. Murugesan, A. Vinu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 111, 72-79.

- [145] C. Anand, B. Sathyaseelan, L. Samie, A. Beitollahi, R. Pradeep Kumar, M. Palanichamy, V. Murugesan, E. R. Kenawy, S. S. Al-Deyab, A. Vinu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *134*, 87-92.
- [146] Y. Du, S. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, F. Liu, Q. Gao, F. S. Xiao, *Catalysis Today* **2008**, *131*, 70-75.
- [147] C. Tagusagawa, A. Takagaki, A. Iguchi, K. Takanabe, J. N. Kondo, K. Ebitani, T. Tatsumi, K. Domen, *Catalysis Today* **2011**, *164*, 358-363.
- [148] N. Pal, M. Paul, A. Bhaumik, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *393*, 153-160.
- [149] H. Hentit, K. Bachari, M. S. Ouali, M. Womes, B. Benaichouba, J. C. Jumas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *275*, 158-166.
- [150] K. Bachari, O. Cherifi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *253*, 187-191.
- [151] D. Mravec, M. Michvocík, M. Hronec, P. Moreau, A. Finiels, P. Geneste, *Catalysis Letters* **1996**, *38*, 267-270.
- [152] P. G. Smirniotis, E. Ruckenstein, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34*, 1517-1528.
- [153] M. M. Shinde, M. R. Sawant, *Journal of the Chinese Chemical Society* **2003**, *50*, 1221-1226.
- [154] <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Friedel-Crafts-Alkylierung.htm>., 10.12.2011.
- [155] N. Candu, S. Wuttke, E. Kemnitz, S. M. Coman, V. I. Parvulescu, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *391*, 169-174.
- [156] M. Lenarda, L. Storaro, G. Pellegrini, L. Piovesan, R. Ganzerla, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *145*, 237-244.
- [157] A. R. Katritzky, E. S. Ignatchenko, R. A. Barcock, V. S. Lobanov, M. Karelson, *Analytical Chemistry* **1994**, *66*, 1799-1807.
- [158] C. Khatri, M. K. Mishra, A. Rani, *Fuel Processing Technology* **2010**, *91*, 1288-1295.
- [159] A. J. Hoefnagel, H. van Bekkum, *Catalysis Letters* **2003**, *85*, 7-11.
- [160] G. Busca, E. Finocchio, V. Lorenzelli, G. Ramis, M. Baldi, *Catalysis Today* **1999**, *49*, 453-465.
- [161] A. Urda, A. Herraiz, Á. Rédey, I. C. Marcu, *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1651-1655.

- [162] M. A. Carreon, V. V. Guliants, L. Yuan, A. R. Hughett, A. Dozier, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 4983-4988.
- [163] P. M. Heynderickx, J. W. Thybaut, H. Poelman, D. Poelman, G. B. Marin, *Journal of Catalysis* **2010**, 272, 109-120.
- [164] K. Alexopoulos, M. Anilkumar, M. F. Reyniers, H. Poelman, S. Cristol, V. Balcaen, P. M. Heynderickx, D. Poelman, G. B. Marin, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 97, 381-388.
- [165] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *Catalysis Today* **2006**, 113, 178-181.
- [166] W. Walerczyk, M. Zawadzki, J. Okal, *Applied Surface Science* **2011**, 257, 2394-2400.
- [167] U. Kaatze, *Measurement Science and Technology* **2007**, 18, 967-976.
- [168] <http://neu.linn.de/docs/mheating.pdf>. 10.12.2011.
- [169] A. P. Gregory, R. N. Clarke, *Measurement Science and Technology* **2007**, 18, 1372-1386.
- [170] J. Barthel, M. Kleebauer, R. Buchner, *Journal of Solution Chemistry* **1995**, 24, 1-17.
- [171] S. J. Vallee, W. C. Conner, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 15459-15470.
- [172] M. Pauli, T. Kayser, W. Wiesbeck, *Measurement Science and Technology* **2007**, 18, 1046-1053.
- [173] K. Folgero, T. Friiso, J. Hilland, T. Tjomsland, *Measurement Science and Technology* **1995**, 6, 995-1008.
- [174] M. Hotta, M. Hayashi, A. Nishikata, K. Nagata, *ISIJ International* **2009**, 49, 1443-1448.
- [175] M. Bischoff, Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe **2005**.
- [176] M. R. Rosana, Y. Tao, A. E. Stiegman, G. B. Dudley, *Chem.Sci.* **2012**, 3, 1240-1244.
- [177] J. H. Booske, R. F. Cooper, I. Dobson, *Journal of Materials Research* **1992**, 7, 495-501.
- [178] F. Zhou, B. Spivak, N. Taniguchi, B. L. Altshuler, *Physical Review Letters* **1996**, 77, 1958-1961.

## Anhang

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Co}_3\text{O}_4$ (normaler Spinell) <sup>[43]</sup> .....	6
Abb. 2 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (inverser Spinell) <sup>[57]</sup> .....	7
Abb. 3: Reduktion realer Strukturen auf relevante Teilchen <sup>[35]</sup> .....	8
Abb. 4: Mögliche Positionen und Wykhoff-Symbole für $\text{Co}_3\text{O}_4$ . <sup>[46]</sup> .....	13
Abb. 5: Auswirkungen von Defekten auf die Gitterkonstanten <sup>[75]</sup> .....	14
Abb. 6: Ergebnis der Anpassung eines Diffraktogramms unter Anwendung der Pawley-Methode auf Basis der ermittelten Raumgruppe. ....	17
Abb. 7: Schematische Darstellung der Begrifflichkeiten <sup>[74]</sup> .....	17
Abb. 8: Struktur einer $180^\circ$ Blochwand <sup>[86]</sup> .....	19
Abb. 9: Dynamische Polverteilung verursacht durch eine Spinwelle <sup>[86]</sup> .....	19
Abb. 10: Aufheizverhalten im separierten elektrischen bzw. magnetischen Feld für $\text{ZnO}$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . <sup>[89]</sup> .....	23
Abb. 11: Pulverdiffraktogramme von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (links Aufheizen im elektrischen Feld, rechts Aufheizen im magnetischen Feld) <sup>[91]</sup> .....	25
Abb. 12: SEM-Aufnahmen von $\text{Fe}_3\text{O}_4$ nach Aufheizen im elektrischen Feld (links) oder magnetischen Feld (rechts) <sup>[91]</sup> .....	25
Abb. 13: Effekt der Partikelgröße und Mikrowellenfrequenz auf die Temperaturerhöhung <sup>[50]</sup> .....	27
Abb. 14: Anordnung der Ladungen mit resultierender Polarisierung in einem Ferroelektrikum <sup>[101]</sup> .....	28
Abb. 15: Frequenzabhängiger Vergleich von $\tan \delta$ für ein defektfreies und reales defektbehaftetes Material <sup>[36]</sup> .....	30
Abb. 16: Verdeutlichung des Symmetriebruches in der Kristallstruktur eines Spinells (bearbeitet ausgehend von <sup>[104]</sup> ). .....	31
Abb. 17: Messtechniken für Frequenzbereiche und Verluste <sup>[108]</sup> .....	33
Abb. 18: Simulierte Feldverteilung in einem Hohlleiter des Resonatoraufbaus (oben elektrisches Feld, unten magnetisches Feld).....	35
Abb. 19: Kompletter Resonator-Messaufbau mit Auswerteeinheit.....	35
Abb. 20: Erhaltenes Diagramm einer Messung mit Referenzmessung (rot) und Probe (schwarz). .....	36

Abb. 21: Verlauf einer Combustion Synthesis CS1 mit Selbstzündung des Gemisches (links), Verlauf unter Glühen (mitte) und Ende der Reaktion (rechts).....	40
Abb. 22: Vergleich von jeweils 1 g $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ aus keramischer Methode K (links) und Combustion Synthesis CS10 (rechts).....	40
Abb. 23: REM-Aufnahmen von $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ : erhalten mittels hydrothermalener Methode (links), keramischer Methode im Mikrowellenofen (mitte), Combustion Synthesis (rechts) <sup>[54]</sup> .....	41
Abb. 24: Anpassung des Diffraktogramms von $\text{Co}_3\text{O}_4$ US1. ....	42
Abb. 25: ATR-FT-IR-Spektren der verschiedenen Schritte für die Herstellung von $\text{Co}_3\text{O}_4$ mittels Ultraschall-assistierter Fällung.....	42
Abb. 26: Vergleich der mikrostrukturellen Parameter Kristallitgröße und Mikroverzerrungen für verschiedene Spinelle aus CS1 und CS10. (Daten vgl. Tab. 6 und Tab. 7). ....	48
Abb. 27: Vergleich der Diffraktogramme von $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ CS10 (oben) und CS10 400C (unten). ....	49
Abb. 28: Angepasstes Pulverdiffraktogramm von $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ MS mit Nebenphasen. ....	51
Abb. 29: Anpassung der Pulverdiffraktogramme von $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ MS (oben) und $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ MS (unten) mit den gefundenen Phasen. ....	52
Abb. 30: Angepasstes Pulverdiffraktogramm von $\text{Co}_3\text{O}_4$ MS mit der Nebenphase $\text{ZrO}_2$ .....	52
Abb. 31: Vergleich der angepassten Diffraktogramme von $\text{Co}_3\text{O}_4$ US2 (oben) und US2 400C (unten). ....	53
Abb. 32: Korrelation zwischen $D$ und $\varepsilon_5$ für die vier Synthesemethoden keramische Route, thermische Nitratzersetzung, Combustion Synthesis und scaled-up Combustion Synthesis (vgl. Daten in Tab. 4 - Tab. 12). ....	55
Abb. 33: Variation der Reaktionsbedingungen bei der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd.....	58
Abb. 34: Übersicht der Aktivitäten der kommerziellen Katalysatoren K für die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd.....	60
Abb. 35: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in der Flüssigphase mit Materialien aus der thermischen Nitratzersetzung (MO) als Katalysator. ....	61
Abb. 36: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in der Flüssigphase mit Materialien aus der Combustion Synthesis (CS1) als Katalysator. ....	62
Abb. 37: Einfluss der Katalysatorsynthesemethode für $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ und $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	63
Abb. 38: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd in der Flüssigphase mit $\text{Co}_3\text{O}_4$ aus verschiedenen Herstellungsmethoden als Katalysator. ....	64

Abb. 39: Auftragung der Selektivität zu Benzaldehyd in Abhängigkeit des Umsatzes an Benzylalkohol zur Bewertung der Katalysatoren aus keramischer Route, thermischer Nitratersetzung und Combustion Synthesis. (Daten vgl. Abb. 34 - Abb. 36). .....	65
Abb. 40: Trends der linearen Regression von Umsatz und Selektivität bezüglich der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd für die untersuchten Materialien in Abhängigkeit von (a) der Kristallitgröße $D$ und (b) dem Anteil an Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ sowie der (c) Partikelgröße $d_{50}$ und (d) der BET-Oberfläche (Daten vgl. Abb. 34 - Abb. 36 und Tab. 13). .....	66
Abb. 41: Trends der linearen Regression von Umsatz und Selektivität bezüglich der Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd für die untersuchten Materialien in Abhängigkeit von (a) der Kristallitgröße $D$ und (b) dem Anteil an Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ sowie der (c) Partikelgröße $d_{50}$ und (d) der BET-Oberfläche für phasenreine Spinelle (Daten vgl. Abb. 34 - Abb. 36 und Tab. 13). .....	67
Abb. 42: Optimierung der Parameter Reaktionszeit und Katalysatormenge (bezogen auf Benzylchlorid) bei konstanter Reaktionstemperatur von 140 °C. ....	70
Abb. 43: Optimierung der Parameter Reaktionstemperatur und Katalysatormenge (bezogen auf Benzylchlorid) bei konstanter Reaktionszeit von 10 min. ....	70
Abb. 44: Heterogenitätstest für $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10 und $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	71
Abb. 45: Vergleich der erreichten TOF für die Katalysatoren der verschiedenen Syntheserouten in Abhängigkeit von der benötigten Reaktionstemperatur für die Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Benzylchlorid (Daten vgl. Tab. 16). ....	75
Abb. 46: Abhängigkeit des Umsatzes von den Parametern Temperatur und Katalysatormenge bei 5 min Reaktionszeit. ....	77
Abb. 47: Abhängigkeit des Umsatzes von den Parametern Temperatur und Katalysatormenge bei 10 min Reaktionszeit. ....	77
Abb. 48: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für verschiedene getestete Katalysatoren für die Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Benzylchlorid (Daten vgl. Tab. 16 und Tab. 17). ....	78
Abb. 49: Katalytische Aktivität bei den angegebenen Reaktionsbedingungen für die Friedel-Crafts-Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Benzylchlorid und Cyclohexylchlorid. Umsatz der Alkylierungsmittel (a) und Selektivitäten zu den einzelnen Reaktionsprodukten (b). ....	82
Abb. 50: Umsatz und Selektivität (oben) der getesteten Katalysatoren und berechnete TOFs (unten) für die Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Cyclohexylchlorid (Daten vgl. Tab. 21). ....	85
Abb. 51: Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für verschiedene getestete Katalysatoren für die Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Cyclohexylchlorid (Daten vgl. Tab. 21). ....	86

Abb. 52: Recyclingtests von $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ CS10 für die Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Benzylchlorid bei 70 °C und 10 min (a) und Cyclohexylchlorid 120 °C und 60 min (b). .....	87
Abb. 53: Abbau von Propan in der Gasphase mit kommerziellen Spinellen als Katalysator. Eisenbasierte Spinelle in Rottönen, cobaltbasierte Spinelle in Blautönen, chrombasierte Spinelle in Grüntönen. ....	89
Abb. 54: Abbau von Propan in der Gasphase mit Materialien der Combustion Synthesis (CS10) als Katalysator. Eisenbasierte Spinelle in Rottönen, cobaltbasierte Spinelle in Blautönen, chrombasierte Spinelle in Grüntönen. ....	90
Abb. 55: Messung zur Ermittlung der Langzeitstabilität für $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ CS10. ....	91
Abb. 56: Vergleich des Katalysators $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ CS10 bei den Raumgeschwindigkeiten 171, 600 und 6000 $\text{h}^{-1}$ . ....	91
Abb. 57: Vergleich der Katalysatoren $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ CS10 und $\text{Co}_3\text{O}_4$ IBUtec LM20 für den Totalabbau von Methan. ....	92
Abb. 58: Abhängigkeit der $T_{50}$ von den Parametern Kristallitgröße (a) bzw. Mikroverzerrungen (b) (Daten vgl. Tab. 22). ....	93
Abb. 59: Abhängigkeit der $T_{50}$ von den Parametern Partikelgröße (a) bzw. BET-Oberfläche (b) (Daten vgl. Tab. 22). ....	94
Abb. 60: Auf die BET-Oberfläche normierte Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus von Propan in der Gasphase mit kommerziellen Spinellen als Katalysator. Eisenbasierte Spinelle in Rottönen, cobaltbasierte Spinelle in Blautönen, chrombasierte Spinelle in Grüntönen. ....	95
Abb. 61: Auf die BET-Oberfläche normierte Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus von Propan in der Gasphase mit Materialien der Combustion Synthesis (CS10) als Katalysator. Eisenbasierte Spinelle in Rottönen, cobaltbasierte Spinelle in Blautönen, chrombasierte Spinelle in Grüntönen. ....	96
Abb. 62: Mikrowellen-assistierter Abbau von Propan in der Gasphase als Vergleich der Katalysatoren. ....	97
Abb. 63: Vergleich der Katalysatoren bezüglich der generierten Katalysatorbetttemperatur in Abhängigkeit der eingestrahlten Mikrowellen-Leistung. ....	98
Abb. 64: Aufheizverhalten von Spinellen im Vergleich. ....	100
Abb. 65: Aufheizverhalten von Spinellen im Vergleich. ....	101
Abb. 66: Abhängigkeit der generierten Temperaturänderung von den Probenparametern Dichte (a), Anteil an Mikroverzerrungen (b), Kristallitgröße (c) und Partikelgröße (d). ....	104
Abb. 67: Aufbau des Messstandes aus Rechner, Resonator und Ofen. ....	105
Abb. 68: Kalibrationskurven für $\varepsilon'$ und $\varepsilon''$ auf Basis der Literaturwerte aus Tab. 25. ....	107

Abb. 69: Aufheizverhalten des Senders und Temperaturabhängigkeit von Resonanzfrequenz und Signalgüte. ....	108
Abb. 70: Auswirkung des Temperatureffektes auf die Peakform und den Messbereich. ....	109
Abb. 71: Beispiel einer manuellen Anpassung des Resonanzpeaks mittels Origin. ....	110
Abb. 72: Beispiel eines gemessenen Peaks mit erfolgter Anpassung. ....	110
Abb. 73: Kalibrationskurven für $\varepsilon'$ und $\varepsilon''$ auf Basis der Literaturwerte aus Tab. 25. ....	111
Abb. 74: Vergleich der Einflüsse auf den Verlusttangens $\tan \delta(\varepsilon)$ von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) (Daten vgl. Tab. 30). ....	114
Abb. 75: Vergleich der Einflüsse auf den Verlusttangens $\tan \delta(\varepsilon)$ von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). ....	115
Abb. 76: Annäherung der quadratischen Abhängigkeit für $d_{50\ rel}$ durch eine lineare Funktion (Daten vgl. Tab. 30). ....	116
Abb. 77: Vergleich der Einflüsse auf den Realteil der Permittivität $\varepsilon'$ von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). ....	117
Abb. 78: Vergleich der Einflüsse auf den Imaginärteil der Permittivität $\varepsilon''$ von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). ....	119
Abb. 79: Messung für $\text{Fe}_3\text{O}_4$ im Maximum des magnetischen Feldteils. ....	120
Abb. 80: Kalibrationsfunktionen für $\mu'$ und $\mu''$ auf Basis der Literaturwerte. ....	121
Abb. 81: Vergleich der Einflüsse auf den Verlusttangens $\tan \delta(\mu)$ von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). ....	122
Abb. 82: Vergleich der Einflüsse auf den Realteil der Permeabilität $\mu'$ von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). ....	123
Abb. 83: Vergleich der Einflüsse auf den Imaginärteil der Permeabilität $\mu''$ von Schüttdichte (a), Kristallitgröße (b), Mikroverzerrungen (c) und Partikelgröße (d) als relative Größen (rel) normiert für partielle statistische Analyse (Daten vgl. Tab. 30). ....	125

**Schemata**

Schema 1: Reaktionsgleichung der Combustion Synthesis. ....	10
Schema 2: Klassisch-keramische Route der Spinellsynthese. ....	38
Schema 3: Thermische Metallnitratzersetzung im Muffelofen.....	39
Schema 4: Reaktion von Nitrat mit Glycin. ....	39
Schema 5: Mechanochemische Synthese von Spinellen.....	41
Schema 6: Ultraschall-assistierte Synthese von $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	42
Schema 7: Katalytische Selektivoxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit Spinellen als Katalysator.....	58
Schema 8: Angriff und Verlauf der Bildung eines Carbeniumions aus Organylhalogeniden und der Lewis-Säure $\text{FeCl}_3$ . <sup>[154]</sup> .....	69
Schema 9: Friedel-Crafts-Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Benzylchlorid.....	69
Schema 10: Weitere untersuchte Edukte für die Friedel-Crafts-Alkylierung mit Benzylchlorid. ....	79
Schema 11: Friedel-Crafts-Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Cyclohexylchlorid.....	81
Schema 12: Stabilisierung der Carbeniumionen von Benzyl- und Cyclohexylchlorid. ....	81

**Tabellenverzeichnis**

Tab. 1: Einteilung der Temperaturregime <sup>[71]</sup> . ....	12
Tab. 2: Entwicklung verschiedener Parameter für $\text{Co}_3\text{O}_4$ in Abhängigkeit der thermischen Belastung. <sup>[46]</sup> .....	12
Tab. 3: Unterteilung von Feststoffen nach ihren Eigenschaften und der resultierenden Wechselwirkung mit Mikrowellenstrahlung (erstellt nach <sup>[85]</sup> ). ....	20
Tab. 4: Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB) bzw. unter Verwendung der Scherrer-Gleichung), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der kommerziellen Spinelle. ....	43
Tab. 5: Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB) bzw. unter Verwendung der Scherrer-Gleichung), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der mittels thermischer Nitratzersetzung im Muffelofen erhaltenen Spinelle...	44
Tab. 6: Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB) bzw. unter Verwendung der Scherrer-Gleichung), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der mittels Combustion Synthesis erhaltenen Spinelle. ....	45

Tab. 7: Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB) bzw. unter Verwendung der Scherrer-Gleichung), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der mittels Combustion Synthesis (10 g) erhaltenen Spinelle. ....	47
Tab. 8: Vergleich der Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der thermisch belasteten Spinelle mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien. ....	49
Tab. 9: Vergleich der Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der thermisch belasteten Spinelle mit den jeweiligen Ausgangsmaterialien. ....	50
Tab. 10: Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der mechanochemisch erhaltenen Materialien. ....	51
Tab. 11: Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen der Ultraschall-assistierten Synthese von $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	53
Tab. 12: Kristallitgröße $D$ (unter Verwendung der integralen Reflexbreite (IB)), Mikroverzerrungen $\varepsilon_S$ , ermittelte Raumgruppe und Nebenphasen von $\text{Co}_3\text{O}_4$ aus den verschiedenen Methoden. ....	54
Tab. 13: Verwendete Katalysatoren, mikrostrukturelle Untersuchung, BET-Oberfläche und Partikelgröße $d_{50}$ . ....	59
Tab. 14: Aktivität verschiedener Katalysatoren für die heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierungen mit Benzylchlorid (Katalysatormenge bezüglich Benzylchlorid). ....	72
Tab. 15: Verwendete Katalysatoren, mikrostrukturelle Untersuchung, BET-Oberfläche und Partikelgröße $d_{50}$ . ....	73
Tab. 16: Aktivität der verschiedenen Katalysatoren für die heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Benzylchlorid (Katmenge bezüglich Benzylchlorid). ...	74
Tab. 17: Datensatz des $2^3$ -Versuchsplanes zur Überprüfung der Parametereinflüsse. ....	76
Tab. 18: Prozentualer Beitrag der betrachteten Parameter zum Umsatz von Benzylchlorid. ..	76
Tab. 19: Aktivität verschiedener Katalysatoren für die heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierungen von Benzen mit Benzylchlorid. ....	79
Tab. 20: Vergleich der berechneten TOFs für einige heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierungen mit Benzylchlorid. ....	80
Tab. 21: Aktivität der verschiedenen Katalysatoren für die heterogen katalysierte Friedel-Crafts-Alkylierung von <i>o</i> -Xylen mit Cyclohexylchlorid. ....	83

Tab. 22: Verwendete Katalysatoren. mikrostrukturelle Untersuchung, BET-Oberfläche, Partikelgröße $d_{50}$ und benötigte Temperatur für 50% Umsatz ( $T_{50}$ ). .....	93
Tab. 23: Aufheizverhalten verschiedener Spinelle mit nötigem Energieeintrag für eine Erwärmung um 10 K. ....	102
Tab. 24: Aufheizverhalten verschiedener Spinelle und generierte Temperaturänderung. ....	103
Tab. 25: Zusammenstellung von Literaturdaten und Messwerten für eine Kalibration geeigneter Substanzen. ....	106
Tab. 26: Abweichungen von einzelnen Referenzmessungen von den Mittelwerten für 30 Referenzmessungen und Ethanol als Probe. ....	107
Tab. 27: Ergebnisse von Mehrfachmessungen den Proben Ethanol bzw. Quarzglas mit jeweils 30 Einzelmessungen Referenz und Probe. ....	108
Tab. 28: Vergleich der Präzision für die Ermittlung der Resonanzfrequenz mit Hilfe der Software und durch manuelle Anpassung mittels Origin für 30 Messungen des leeren Resonators. ....	109
Tab. 29: Vergleich der Ergebnisse von Mehrfachmessungen der Proben Ethanol bzw. Quarzglas mit jeweils 30 Einzelmessungen Referenz und Probe mit Version 1 (ohne automatische Mittelung und Fit) und Version 2 (mit automatischer Mittelung und Fit). ....	111
Tab. 30: Liste der verwendeten Proben und deren Parameter für die Untersuchung des Einkoppelverhaltens. ....	113
Tab. 31: Beträge und Beiträge der auf $\tan \delta(\varepsilon)$ einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen. ....	116
Tab. 32: Beträge und Beiträge der auf $\varepsilon'$ einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen. ....	118
Tab. 33: Beträge und Beiträge der auf $\varepsilon''$ einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen. ....	118
Tab. 34: Beträge und Beiträge der auf $\tan \delta(\mu)$ einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen. ....	121
Tab. 35: Beträge und Beiträge der auf $\mu'$ einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen. ....	124
Tab. 36: Beträge und Beiträge der auf $\mu''$ einflussnehmenden Parameter resultierend aus den Anstiegen. ....	124

**Abkürzungsverzeichnis**

ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CCS	Cutting-off Combustion Synthesis
CS	Combustion Synthesis (CS1 1 g, CS5 5 g, CS10 10 g)
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GCS	Gel Combustion Synthesis
IB	integrale Breite
ICT	Institut für chemische Technologie
ITUC	Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	keramische Route (kommerziell erhältlich)
kub.	kubisch
LM	Labormuster
MFC	Massflowcontroller
MLS	Mikrowellen-Labor-Systeme
MO	Nitratersetzung Muffelofen
MS	mechanochemische Synthese oder Massenspektrometrie
MW	Mittelwert
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
NOESY	nuclear overhauser enhancement spectroscopy
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
REM (SEM)	Rasterelektronenmikroskopie
SQUID	supraleitender Quanteninterferenzdetektor
SC	Solution Combustion
SCS	Smoldering Combustion Synthesis
SHS	Self-propagating, High Temperature Synthesis
SSC	Solid State Combustion
Stdabw.	Standardabweichung
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TE	transversal-elektrische Mode

TEM	Transmissionselektronenspektroskopie
tetr.	tetragonal
TOF	turnover frequency
TON	turnover number
US	Ultraschall-assistiert
VCS	Bulk oder Volume Combustion Synthesis
VNA	vektorieller Netzwerkanalysator
VOC	volatile organic compound
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

A	Kation oder Fourierkoeffizient
B	Kation oder magnetische Flussdichte
D	Kristallitgröße
c	Lichtgeschwindigkeit
d	Gitterebenenabstand
d <sub>50</sub>	arithmetisches Mittel der Partikelgröße
E	elektrische Feldstärke
e	Elektron
f	Frequenz
H	magnetische Feldstärke
h	Elektronenloch
K	Scherrer-Konstante
L	Koordinate des Realraumes
M	Kation
m	Masse
n	Stoffmenge oder natürliche Zahl
O <sub>h</sub>	Schoenflies-Symbol (hexakisoktaedrische Symmetrie)
o	ortho
P	Leistung
p	Druck oder para

---

Q	Parameter des reziproken Raumes oder Signalgüte
$r_{\text{eff}}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit
R	Korrelationsfaktor
S	Selektivität
T	Temperatur
t	Zeit
U	innere Energie
V	Leerstelle (Vacancy) oder Volumen
X	Anion oder Umsatz
Z	Impedanz

**Griechische Buchstaben**

$\beta$	Reflexverbreiterung
$\delta$	Verlustwinkel
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$\epsilon_r$	relative Permittivität
$\epsilon'$	Realteil der Permittivität
$\epsilon''$	Imaginärteil der Permittivität
$\epsilon_S$	Anteil an Mikroverzerrungen
$\theta$	Beugungswinkel (Bragg'scher Winkel)
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu_0$	magnetische Feldkonstante
$\mu_r$	relative Permeabilität
$\mu'$	Realteil der Permeabilität
$\mu''$	Imaginärteil der Permeabilität
$\rho$	Schüttdichte
$\omega$	Kreisfrequenz

## Veröffentlichungen zu dieser Arbeit

### Artikel

B. Jäger, A. Stolle, P. Scholz, M. Müller, B. Ondruschka

“Combustion synthesized materials as catalysts for liquid-phase oxidation”

*Applied Catalysis A: General* **2011**, 403, 152-160.

B. Jäger, A. Wermann, P. Scholz, M. Müller, U. Reislöhner, A. Stolle, B. Ondruschka

“Iron-containing defect-rich mixed metal oxides for Friedel-Crafts alkylation”

*Applied Catalysis A: General* **2012**, eingereicht.

### Poster

B. Jäger, B. Ondruschka, P. Scholz

„Spinellsysteme in der heterogenen Flüssigphasenkatalyse“

44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16. – 18. März **2011**, Weimar.

B. Jäger, P. Scholz, B. Ondruschka

„Eisenhaltige Mischmetalloxide für die Friedel-Crafts Alkylierung“

45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14. – 16. März **2012**, Weimar.

B. Jäger, P. Scholz, B. Ondruschka

„Defect-rich spinel type oxides for Friedel-Crafts alkylation”

15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, 01. – 06. Juli **2012**, München, als Poster angenommen.

### Vorträge

B. Jäger, P. Scholz, B. Ondruschka

„Defect-rich spinel type oxides for Friedel-Crafts alkylation”

15<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, 01. – 06. Juli **2012**, München, als Vortrag angenommen.

B. Jäger, T. Krech, P. Scholz, R. Emmerich, B. Ondruschka

„Which properties of transition metal oxides are responsible for microwave heating?“

*2<sup>nd</sup> Global Congress on Microwave Energy Applications*, 23. – 27. Juli **2012**, Long Beach, California, USA, als Vortrag angenommen.

## Lebenslauf

### Persönliche Informationen

Name	Benjamin Jäger
Geburtsort	Gera
Geburtsdatum	11.06.1984
Geschwister	keine
Familienstand	verheiratet
Kinder	keine
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Schulbildung

1991 – 1995	Staatliche Grundschule Tautenhain / Weißenborn
1995 – 2003	Staatliches Holzland – Gymnasium Hermsdorf
20.06.2003	<b>Abitur</b>
Juli 2003 – April 2004	Zivildienst

### Hochschulbildung

Oktober 2004 – Juli 2009	Chemiestudium an der Friedrich – Schiller – Universität Jena ( <b>Spezialisierung:</b> Makromolekulare Chemie / Metallorganische Chemie und Katalyse)
November 2008 – Juli 2009	Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der FSU Jena (Prof. Ondruschka) <b>Thema der Diplomarbeit:</b> Synthese von „metal-organic frameworks“ unter klassischen Bedingungen und im Mikrowellenfeld
16.07.2009	Diplom

---

seit 01.11. 2009                      Promotionsstudium am ITUC der FSU Jena (Prof. Ondruschka)  
**Thema der Promotion:** Einfluss von Baufehlern in Spinellen  
auf die katalytische Aktivität und das Einkoppelverhalten im  
Mikrowellenfeld

### Zusätzliche Qualifikationen

Mai 2001                                      Praktikum als Assistent im wissenschaftlichen Sektor  
(Astronomie) an der Thüringer Landessternwarte Tautenburg

Juli – August 2004                      Praktikum am ITUC der FSU Jena  
Thema: Mikrowellen-assistierte Katalyse, Photoreaktionen in  
der Abluftreinigung  
Betreuer: Dr. P. Scholz

27.08. - 25.10.2009                      projektbezogener Austauschaufenthalt am „The Energy and  
Resources Institute“ (TERI) in Delhi, Indien

28.10.2010                                      Examenspreis der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

12. - 15.09.2011                      Teilnahme am GDCh-Fortbildungskurs „Röntgenbeugung und  
Rietveldanalyse“

Ort, Datum

Unterschrift

### **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen verfasst habe.

Ort, Datum

Unterschrift des Verfassers