

---

# Intermetallische $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen und Eisenmolybdate: Struktur, Magne- tismus und katalytische Funktionalität

---

JOHANNES GUTENBERG  
UNIVERSITÄT MAINZ



Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie  
  
am Fachbereich Chemie, Pharmazie,  
Geographie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Marcel Dürl  
Geboren in Erlenbach am Main  
Mainz, 2025



CC-BY-SA

Dekanin: Frau Prof. Dr. Eva Rentschler

Erste Berichterstatterin: Frau Prof. Dr. Angela Möller

Zweiter Berichterstatter: Herr Prof. Dr. Wolfgang Tremel

Tag der mündlichen Prüfung:



## Eigenständigkeitserklärung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2019 bis März 2023 im Department Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Anleitung von Frau Prof. Dr. Angela Möller angefertigt. Hiermit erkläre ich, **Marcel Dürl**, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel: „*Intermetallische  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Phasen und Eisenmolybdate: Struktur, Magnetismus und katalytische Funktionalität*“ selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden. Alle Inhalte, die aus anderen Quellen stammen, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde noch nicht veröffentlicht oder einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Folgende KI-Tools habe ich wie entsprechend beschrieben verwendet:

KI-Tool	Genutzt für	Grund	Bereich der Arbeit
<b>DeepL Translate</b>	Übersetzung, Begriffe deutsch/englisch und umgekehrt	Verständnis wissenschaftlicher Arbeiten und Hilfe bei der Formulierung englischer Sätze	Über die komplette Arbeit hinweg
<b>ChatGPT</b>	Umformulierung meiner Textentwürfe sowie für die Erläuterung von Konzepten	Bessere Lesbarkeit und Verständlichkeit, sowie Klärung von Verständnisfragen	Über die komplette Arbeit hinweg

Mit Abgabe der vorliegenden Arbeit übernehme ich die Verantwortung für das eingereichte Gesamtprodukt. Ich verantworte damit auch jegliche KI-generierten Inhalte, die ich in meine Arbeit übernommen habe. Die Richtigkeit übernommener (KI-generierte) Aussagen und Inhalte habe ich nach bestem Wissen und Gewissen geprüft. Mir ist bekannt, dass ein Verstoß gegen die genannten Punkte prüfungsrechtliche Konsequenzen hat und insbesondere dazu führen kann, dass die Promotionsleistung als „nicht bestanden“ bewertet wird. Die Einschreibung kann für bis zu zwei Jahre widerrufen werden, wenn Studierende zweimal oder häufiger bei Prüfungsleistungen täuschen (§ 69 Abs. 4 und 5 HochSchG).

Renningen, den

---

Marcel Dürl

**Für Emma, Camille und Henri**

*„It always seems impossible until it's done.“*

- Nelson Mandela

## Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Reaktivitäten und die Kristallstrukturen von ternären, intermetallischen Phasen  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  durch eine Kombination aus *ex situ*- und *in situ*-Röntgendiffraktion untersucht. Durch eine Variation des Eisengehaltes werden explizit der Einfluss des Eisens auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der intermetallischen Phasen untersucht. Der nominelle Eisengehalt  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  der synthetisierten Proben wurde zwischen 1 und 2.5 gewählt, um die maximal mögliche  $\text{Fe}_{\text{Al}}$  Substitution zu bestimmen. Die Proben wurden in der Lichtbogenschmelze hergestellt und bei 600 °C unter Inertgas-Atmosphäre nachbehandelt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die  $\tau_1$ -Phase ( $\text{Al}_{8.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_3$ ) eine tetragonale Struktur aufweist, die als Substitutionsvariante des  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Strukturtyps zu beschreiben ist. Eine orthorhombisch verzerrte Variante wird für höhere Eisengehalte ( $x_{\text{Fe}}$ ) zwischen 1 und 1.8 gefunden. Eine reversible Phasenumwandlung zwischen beiden Strukturtypen findet bei ca. 300 °C statt. Neben der  $\tau_1$ -Phase wird auch die nichtstöchiometrische  $\tau_2$ -Phase erhalten. Diese metastabile Verbindung zerfällt oberhalb von etwa 425 °C.  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopische und magnetische Untersuchungen zeigen charakteristische Merkmale eines ungeordneten magnetischen Zustands, der mit einem Spin-Glas-Verhalten bei tiefen Temperaturen einhergeht.

Die Oxidation der intermetallischen Phasen führt u. a. zu  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Diese Verbindung wurde im Rahmen der folgenden Arbeit im Hinblick auf die erforderliche Aktivierung eines Katalysators für die oxidative Dehydrogenierung (ODH) von Ethanol zu Acetaldehyd eingehend untersucht. Der Fokus dabei liegt auf der Syntheseroute und dem kontrollierten Einbringen struktureller Defekte mittels mechano-chemischer Verfahren (Kugelmühle). Diese werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingehend mit Hilfe der Röntgendiffraktion untersucht. Die Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften und die Ergebnisse der  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie liefern ein tieferes Verständnis der optimierten Katalysatoren mit kontrollierter „Subsurface“ Defektkonzentration. Der optimale Temperaturbereich der ODH-Katalyse, bezogen auf sehr hohe Selektivität und Konversion (> 80%), liegt bei ca. 280 °C und entspricht anwendungstechnischen Anforderungen. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C treten vermehrt Rekristallisationsprozesse (Defektheilungsprozesse) auf.



## Abstract

In the present work, the crystal structures and physical properties of ternary intermetallic phases

$\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  are investigated using a combination of *ex situ* and *in situ* X-Ray diffraction. Varying the iron content, the influence of iron on the structural and physical properties of the intermetallic phases is explicitly investigated. The nominal  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  content of the synthesized samples was chosen between 1 and 2.5 to determine the maximum  $\text{Fe}_{\text{Al}}$  substitution. The samples were synthesized in an arc furnace and post-treated at 600 °C in an inert gas atmosphere. It was shown that the  $\tau_1$ -phase ( $\text{Al}_{8.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_3$ ) has a tetragonal structure which can be described as a substitution variant of the  $\text{Al}_3\text{Ti}$  structure type. In case of higher iron contents ( $x_{\text{Fe}}$ ), an orthorhombic distorted variant was found between 1 and 1.8. At approx. 300 °C, a reversible phase transformation between the two structure types takes place. In addition to the  $\tau_1$ -phase the non-stoichiometric  $\tau_2$ -phase is also obtained. This metastable compound decomposes above approx. 425 °C.  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectroscopic and magnetic investigations show characteristic features of a disordered magnetic state associated with spin glass behavior at low temperatures.

The oxidation of intermetallic phases leads, among side phases, to  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . In this thesis, this compound was investigated in detail regarding the required activation of a catalyst for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethanol to acetaldehyde. Focus was set on the synthesis route and the controlled introduction of structural defects by mechanical methods (ball milling). The influence of these defects on the crystal structure are investigated in detail using X-ray diffraction. The investigations of the thermodynamic properties and the results obtained by using  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectroscopy provide a deeper understanding of the optimized catalysts with controlled subsurface defect concentration. The optimal temperature range for ODH catalysis, in terms of very high selectivity and conversion (> 80%), is around 280 °C, and meets application requirements. At temperatures above 300 °C, recrystallization processes (defect healing processes) occur.



## Publikationsliste

Publikationen, die bereits veröffentlicht sind und Teil der vorliegenden Arbeit sind:

1. Oster, M.; Ksenofontov, V.; **Dürl, M.**; Möller, A. Giant Negative Magnetization in  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  *Chem. Mater.* **2019**, *31* (22), 9317–9324
2. Oefner, N.; Heck, F.; **Dürl, M.**; Schumacher, L.; Khatoon Siddiqui, H.; Kramm, U. I.; Hess, C.; Möller, A.; Albert, B.; Etzold, B. J. M. Activity, Selectivity and Initial Degradation of Iron Molybdate in the Oxidative Dehydrogenation of Ethanol. *ChemCatChem* **2022**, *14* (4).
3. **Dürl, M.**; Sowa, K.; Panthöfer, M.; Oefner, N.; Stark, D.; Etzold, B. J. M.; Möller, A. Insights into the Role of Defects in  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (14), 7019–7026.
4. **Dürl, M.**; Xie, R.; Panthöfer, M.; Zhang, H.; Möller, A. Synthesis, Structures, Chemical Bonding and Properties of  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  with  $0.5 \leq x_{\text{Fe}} \leq 1.8$ ; *J. Phys. Chem. C* **2025**

Folgende Tagungsbeiträge wurden im Rahmen der Promotion geleistet:

- Posterpreis GDCh Konferenz, *Marburg, 2022*
- Posterpräsentation SFB Vollversammlung, *Darmstadt, 2022*
- Forschungspräsentation SFB Vollversammlung, *Weinheim, 2022*
- Kurzpräsentation & Posterpräsentation ATC Conference, *Frankfurt, 2022*



# **Danksagung**











## Abkürzungsverzeichnis

(g)	gasförmig
(s)	fest
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
<i>an</i>	<i>annealed</i> (Proben, bei 600 °C für 48 h ausgeheilt)
<i>as syn</i>	<i>as synthesized</i> (Proben, unverarbeitet aus dem Lichtbogenofen)
<i>at.-%</i>	Atomprozent
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DTA	Differenzthermo-Analyse
$d_x$	Interatomarer FeX-FeX Abstand (Å)
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
$E_F$	Fermi-Energie
EZ	Elementarzelle
<i>fc</i>	<i>field cooled</i>
<i>g.o.f.</i>	<i>Goodness of fit</i>
<i>H</i>	Magnetfeld
$H_f$	Magnetisches Hyperfeinfeld
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgendiffraktion
<i>IS</i>	Isomershift (mm/s)
$k_B$	Boltzmannkonstante
L-FiM	L-Typ Ferrimagnetismus
<i>M</i>	Magnetisierung
<i>Me</i>	Metall
$m_e$	Elektronenmasse
<i>Oe</i>	Oersted
oI	Bravais-Gitter: orthorhombisch Innenzentriert
PM	Paramagnetismus
PPMS	<i>Physical Properties Measurement System</i>
p-XRD	Pulver Röntgendiffraktion
<i>QS</i>	Quadrupolsplitting (mm/s)
<i>RKKY</i>	<i>Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida</i>
<i>rpm</i>	<i>rounds per minute</i>

<i>Sdp</i>	Siedepunkt
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
<i>Smp</i>	Schmelzpunkt
<i>T</i>	Temperatur
<i>t<sub>bm</sub></i>	Mahlprozessdauer (min)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
tl	Bravais-Gitter: tetragonal Innenzentriert
<i>T<sub>LRO</sub></i>	Langreichweitige magnetische Ordnungstemperatur
<i>T<sub>Max</sub></i>	Maximale Temperatur
<i>T<sub>Min</sub></i>	Mindest Temperatur
<i>T<sub>Onset</sub></i>	Onset Temperatur
ÜM	Übergangsmetall
<i>wt.-%</i>	Gewichtsprozent
<i>x<sub>Fe, nom</sub></i>	Nomineller Eisengehalt
<i>xVBF</i>	<i>Voigt Based Fitting</i>
<i>zfc</i>	<i>zero field cooled</i>
$\chi^M$	Molare Suszeptibilität

# Inhaltsverzeichnis

<b>Eigenständigkeitserklärung</b> .....	<b>v</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b> .....	<b>vii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ix</b>
<b>Publikationsliste</b> .....	<b>xi</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>xix</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2 Allgemeiner Teil</b> .....	<b>7</b>
2.1 Synthese der intermetallischen Phasen.....	7
2.2 Synthese von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .....	10
2.3 Charakterisierungsmethoden.....	12
2.3.1 Pulver-Röntgenbeugung (p-XRD).....	12
2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ....	14
2.3.3 Messungen von Physikalischen Eigenschaften (PPMS).....	15
2.3.4 $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie.....	16
2.3.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	17
2.4 Differenz-Thermoanalyse/Differenz-Thermogravimetrische Analyse (DTA/TGA).....	18
2.5 Sonstige Geräte.....	19
2.5.1 Retsch PM 100.....	19
2.5.2 Bühler IsoMet® 4000 Präzisionssäge.....	19
2.5.3 Muffelofen.....	19
2.6 Weitere verwendete Programme.....	20
2.7 Materialien.....	21
<b>3 Die intermetallische Phasen AlFe und <math>\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3</math> mit <math>1 \leq x \leq 1.8</math></b> .....	<b>23</b>
3.1 Synthese der intermetallischen Phasen AlFe und $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ .....	25
3.2 Charakterisierung der intermetallischen Phasen AlFe und $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ ( $1 \leq x_{\text{Fe}} \leq 1.8$ ).....	26
3.2.1 Strukturelle Charakterisierung der AlFe-Phase.....	26
3.2.2 Strukturelle Charakterisierung der <i>as synthesized</i> ternären Phasen: $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ ( $1 \leq x_{\text{Fe, nom}} \leq$	
2.5) 28	
3.2.3 Phasenanalyse der thermisch behandelten ternären $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen.....	34
3.3 Strukturelle Untersuchung von $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ mittels Hochtemperatur-XRD.....	49
3.4 $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopische Charakterisierung der Al-Fe-Mo-Phasen.....	55
3.4.1 Vergleich der $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren von <i>as synthesized</i> und <i>annealed</i> $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Proben	56

3.5	Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der intermetallischen Phasen AlFe und Al <sub>9-x</sub> Fe <sub>x</sub> Mo <sub>3</sub> .....	61
3.5.1	Magnetische Eigenschaften von AlFe .....	61
3.5.2	Magnetisierungsmessungen der Al <sub>9-x</sub> Fe <sub>x</sub> Mo <sub>3</sub> -Phasen .....	63
3.5.3	Magnetische Eigenschaften der Al <sub>9-x</sub> Fe <sub>x</sub> Mo <sub>3</sub> -Phasen – DC-Suszeptibilität.....	66
3.5.4	Magnetische Eigenschaften der Al <sub>9-x</sub> Fe <sub>x</sub> Mo <sub>3</sub> -Phasen - AC-Suszeptibilitätsmessungen.....	69
3.5.5	Spezifische Wärmemessungen von Al <sub>9-x</sub> Fe <sub>x</sub> Mo <sub>3</sub> mit $x_{Fe, nom} = 1.5$ .....	72
<b>4</b>	<b>Mechanochemische Modifikation und Charakterisierung von Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> .....</b>	<b>75</b>
4.1	Synthese und Charakterisierung von Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	75
4.2	Thermoanalytische Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und MoO <sub>3</sub> .....	76
4.3	Mikroskopische Untersuchungen an Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	77
4.4	Strukturelle Charakterisierung von Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	78
4.5	Strukturelle Untersuchungen des Phasenübergangs von Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> mittels HT-Röntgendiffraktion 81	
4.6	<sup>57</sup> Fe-Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	83
4.7	Magnetische Messungen an Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	86
4.7.1	DC-Suszeptibilitätsmessungen von Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	86
4.7.2	Spezifische Wärmemessungen von Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	88
4.7.3	Magnetisches Phasendiagramm von Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	90
4.8	Charakterisierung katalytisch aktiver Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -Proben .....	92
4.8.1	Morphologische Charakterisierung der Referenz- und Kugelmühlenproben.....	92
4.8.2	Strukturelle Charakterisierung von in-, ak- und de-Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	94
4.8.3	Einfluss der Mahlprozessdauer auf die Kristallstruktur von Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	96
4.8.4	Magnetische Suszeptibilität der unterschiedlichen Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -Proben .....	97
4.8.5	<sup>57</sup> Fe-Mössbauerspektroskopische Charakterisierung von <i>bm</i> -Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	100
4.8.6	Oxidative Dehydrogenierung von Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	106
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>111</b>
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>113</b>
6.1	Tabellen .....	113
6.2	Abbildungen .....	117
<b>7</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>127</b>
<b>8</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>128</b>
<b>9</b>	<b>Quellenverzeichnis.....</b>	<b>137</b>

# 1 Einleitung

Eine zentrale Herausforderung der modernen Materialwissenschaft besteht in der gezielten Entwicklung neuartiger, funktionalisierter Materialien mit spezifischen Eigenschaften für einen breiten Anwendungsbereich. Die Definition von intermetallischen Phasen ist hierbei folgende: Intermetallische Verbindungen bestehen aus zwei oder mehr metallischen Elementen und gegebenenfalls mit einem oder mehr Nichtmetall-Elementen, deren Kristallstruktur sich von der der Ausgangselemente unterscheidet.<sup>1</sup> Durch die Darstellung neuartiger intermetallischer Phasen können interessante Struktur-Eigenschaftsbeziehungen<sup>2</sup> resultieren, die unter anderem auch zu besonderen magnetische Wechselwirkungen führen können.<sup>3,4</sup> Neben intermetallischen Phasen liegt ein weiterer Fokus auf der Entwicklung neuartiger, oxidischer Materialien für die heterogene Katalyse. Diese Verbindungen sollen die Selektivität der Katalyse steigern und damit einen Beitrag zur zu einer nachhaltigen und ressourcenschonenden Produktion in der chemischen Industrie leisten.<sup>5-7</sup>

Aufgrund ihrer besonderen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind vor Allem aluminiumhaltige intermetallische Phase in den vergangenen Jahren in den Fokus der Forschung gekommen. Ausschlaggebend hierfür sind die elektronische Bindungsverhältnisse in diesen intermetallischen Phasen. So lassen sich beispielsweise Eigenschaften wie Quasikristallinität, Supraleitung und besondere Arten von Magnetismus auf die zugrundeliegende Bindungssituation zurückführen.<sup>8-17</sup> Im Bereich der intermetallischen Phasen stellen vor allem die binären Phasensysteme wie das Al-Fe, Al-Mo und Fe-Mo-System<sup>18-21</sup> einen bisher gut untersuchten, großen Bereich der aluminiumhaltigen, intermetallischen Phasen dar. Im Phasendiagramm von Al-Mo<sup>22,23</sup> liegen  $\text{AlMo}_3$ <sup>24</sup> und  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$ <sup>25</sup> als stabile Verbindungen vor. Neben diesen beiden Phasen liegt aufgrund der ungünstigen, elektronischen Bindungssituation ausschließlich, in Form einer Hochtemperaturphase,  $\text{Al}_3\text{Mo}$  vor.<sup>19,23,26-28</sup> Im Gegensatz dazu ist die Klasse der  $\text{Al}_3\text{ÜM}$  Verbindungen, die als Derivate kubisch-dichtester Kugelpackungen anzusehen sind, bezüglich ihrer elektronischen Strukturen von besonderem Interesse. Gut untersucht sind die in der tetragonal-innenzentrierten Struktur kristallisierenden Verbindungen mit  $\text{ÜM} = \text{Ti}, \text{Zr}$  und  $\text{Nb}$ .<sup>29-31</sup> Als elektronenpräzise kann man  $\text{Al}_3\text{Nb}$  ansehen, welches mit 14 e<sup>-</sup> pro Übergangsmetall insgesamt 4  $\sigma$ - $\text{ÜM}$ - $\text{ÜM}$  Bindungen ausbildet. Mit 13e<sup>-</sup> pro Übergangsmetall ist  $\text{Al}_3\text{Ti}$  elektronenärmer, was durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen kompensiert wird.<sup>29</sup> Mithilfe von 3d-Übergangsmetallen (Fe oder Cu) kann diese

„elektronenarme“ Bindungssituation kompensiert werden.<sup>2,32-36</sup> Dies eröffnet Zugang zu elektronisch reicheren Derivaten des  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Strukturtyps, bei denen durch die zusätzlichen d-Elektronen des Molybdäns eine strukturelle Stabilität, magnetische Eigenschaften oder neue Phasenfelder entstehen können.

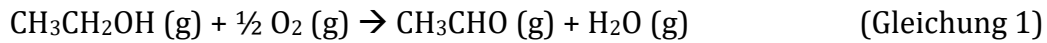
Ein Hauptaugenmerk soll auf den strukturellen Besonderheiten des ternären Systems Aluminium-Eisen-Molybdän (Al-Fe-Mo) liegen. Da reine Molybdän- oder Eisenhaltige Phasen aufgrund ihrer Härte nur sehr schwer zu verarbeiten sind, kann der Einbau von Aluminium dazu führen, die Materialeigenschaften wie Härte, Sprödigkeit, oder Korrosion zu verbessern. Zusätzlich können physikalische Eigenschaften wie Magnetismus beeinflusst werden. Die strukturellen als auch die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften folgen aus der elektronischen Struktur. Diese wird dominiert durch die Hybridisierung von Al-Fe (3p-3d).<sup>29,37</sup>

Durch Eumann *et al* wurden bereits zwei isotherme Schnitte im Al-Fe-Mo-Phasendiagramm beschrieben, die bei 800 °C und 1050°C existieren.<sup>33,34</sup> Neben der experimentellen Betrachtung wurde diese Theorie auch thermodynamisch mithilfe von CALPHAD (CALculation of PHaseDiagrams) berechnet, um ein tiefergehendes Verständnis über die koexistierenden Phasen zu generieren.<sup>26,34,35,38,39</sup> Innerhalb des Al-Fe-Mo-Phasensystems wurden zwei ternäre Phasen beschrieben:  $\tau_1$  mit  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$  und  $\tau_2$  mit  $\text{AlFeMo}$ . Die bei Raumtemperatur metastabile  $\tau_2$ -Phase bildet sich oberhalb von 1100°C und kristallisiert im ungeordneten Wolfram-Typ. Durch Abkühlen zersetzt sich die  $\tau_2$ -Phase zu  $\text{AlFe}$ ,  $\text{AlMo}_3$  und  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ . Dies ist als eutektoide Zersetzungsreaktion zu beschreiben. Die  $\tau_1$ -Phase konnte bis zu einer Temperatur von 1450 °C<sup>39</sup> nachgewiesen werden. *Michael Oster*<sup>2</sup> konnte im Rahmen seiner Dissertation zeigen, dass die tetragonale  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  Phase mit  $0.4 < x < 0.9$  existiert. Ferner wurden die strukturellen Eigenschaftsbeziehung zwischen dem Edukt  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  und der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phase untersucht, wobei ab einem Eisengehalt  $x_{\text{Fe}} > 0.67$  in den  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen kein  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  mehr beobachtet werden kann.<sup>8,34,39</sup> Eumann *et al.* zeigten bereits im Fe-Al-Mo System, dass sich durch eine erhöhte Elektronenanzahl die tetragonale Struktur destabilisiert.<sup>33,34</sup> Diese elektronische Destabilisierung wurde mit Gitterspannung<sup>40</sup> und elastischer Instabilität begründet. Der  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Strukturtyp stellt dabei ein zentrales Modellsystem dar, in dem man durch die systematische Substitution von Aluminium durch Eisen Kontrolle über und elektronische Struktur erlangen kann. Mithilfe des Lichtbogenschmelzens lassen sich

diese substituierten Phasen bei hohen Temperaturen erhalten. Strukturaufklärende Methoden wie Röntgendiffraktion in Kombination mit Rietveldverfeinerung der Daten geben Auskunft über die Strukturen und Phasenzusammensetzung der synthetisierten Produkte. Mittels  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie lässt sich die lokale Umgebung des Eisens untersuchen und durch physikalische Messungen mit Hilfe eines *Physical Properties Measurement System* (PPMS) die magnetischen Eigenschaften eingehend untersuchen. Durch den thermischen Ausheizprozess (*annealing*) kann ein Einblick über den Diffusionsprozess und die thermodynamische Stabilität der Phasen erhalten werden.

Im zweiten Teil der Dissertationsschrift erfolgt eine detaillierte Untersuchung des oxidischen Materials  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .<sup>6,7,41-51</sup> Neben den bereits vorgestellten intermetallischen Phasen ist die Entwicklung oxidischer Katalysatoren von großer Bedeutung. Hervorzuheben ist besonders  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , welches für die selektive Oxidative Dehydrogenierung (ODH) von Methanol zu Formaldehyd großtechnisch Verwendung findet.<sup>52-61</sup> Der FormOx-Prozess sticht dabei mit einer hervorragenden Selektivität von mehr als 92% heraus. Bei dem Katalysator handelt es sich um ein Kompositmaterial aus  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{MoO}_3$ .  $\text{MoO}_3$  sorgt dabei für eine deutliche Selektivitätssteigerung sowie eine Erhöhung der Lebenszeit des Katalysators.<sup>55,59</sup> Durch den chemischen Druck, den zusätzliches  $\text{MoO}_3$  ausübt, kann verhindert werden, dass sich der Katalysator  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  zersetzt. Diese Zersetzung würde zum einen zur Totaloxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  führen und zum anderen zur Deaktivierung des Katalysators. Wichtig dabei zu erwähnen ist, dass zusätzliches  $\text{MoO}_3$  nicht als Reservoir dienen kann, um  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  zurück zu bilden, solange die Temperatur im katalytischen Prozess unterhalb von 350 °C liegt.<sup>62,63</sup>

Neben Methanol ist auch Ethanol ein Rohstoff, der bereits sehr stark auf Basis nachhaltiger Rohstoffe hergestellt wird. Im Jahr 2019 wurden bereits  $10,9 \cdot 10^9$  L Ethanol aus Zucker und/oder stärkehaltigen, nachwachsenden Erzeugnissen wie Zuckerrohr, Zuckerrübe oder Mais hergestellt, Tendenz steigend.<sup>64,65</sup> Dieser Bioethanol wird zu großen Teilen Biokraftstoffen wie Benzin beigemischt. Allerdings kann Bioethanol auch in der chemischen Industrie angewendet werden. Dabei wird der nachhaltig hergestellte Bioethanol über Dehydratisierung zu Ethylen reduziert. Dies wird bereits in Anlagen von z.B. Chemateur und British Petroleum praktiziert.<sup>66</sup> Daneben kann Ethanol auch zur Herstellung von Acetaldehyd verwendet werden, analog zu Gleichung 1.



Bis heute wird Acetaldehyd über den Wacker-Höchst-Prozess synthetisiert. Dabei wird bei niedrigen Temperaturen (100 °C – 130 °C) ein PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub> Katalysatorsystem verwendet, um Ethylen zu oxidieren.<sup>67</sup> Große Nachteile des PdCl<sub>2</sub>/CuCl<sub>2</sub>-Katalysators ist beispielsweise die hohe Korrosivität durch den Einsatz von HCl beim Oxidationsprozess des Katalysators, wodurch spezielle Materialien wie Titan oder emaillierte Reaktoren erforderlich sind.<sup>68</sup>

Bis jetzt ist die Datenlage zu Mischmetalloxiden für die ODH-Katalyse von Ethanol sehr gering. Als einer der wenigen, bekannten und industriell eingesetzten Übergangsmetalloxidkatalysatoren für die selektive Oxidation gilt MoVO<sub>x</sub>. Bereits Sobolov *et al.* zeigten, dass die Reaktion von Ethanol mit Sauerstoff an einem mit Tellur dotiertem MoV<sub>0.3</sub>Te<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>-Katalysator eine nahezu quantitative Ausbeute an Acetaldehyd bei 220°C erreicht.<sup>69</sup> Eine Verwendung von Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> für die ODH von Ethanol zu Acetaldehyd ist daher eine naheliegende Schlussfolgerung. Diese Annahme wurde durch Oefner *et al.* bereits validiert. Hierbei wurden zwei unterschiedlich synthetisierte Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Katalysatoren (jeweils nasschemisch und festkörperchemisch synthetisiert) verwendet und eine Selektivität von Acetaldehyd größer 90% erzielt.<sup>7</sup>

Um dieses katalytische System auch auf die Oxidative Dehydrogenierung (ODH) von Ethanol anwenden zu können, fehlen zunächst noch tiefergehende Untersuchungen zu aktivierten Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, d. h. der Rolle und Art der notwendigen Defekte. Besonders die Migration von MoO<sub>3</sub> auf oberflächennahe Schichten und deren Einfluss auf die Aktivität und Selektivität sind gänzlich unbekannt. Innerhalb dieser Arbeit wird vor allem die gezielte Modifikation des Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Katalysators mit einer festkörperchemischen Reaktion näher betrachtet.<sup>56,70,71</sup> Mit Hilfe von mechanochemischen Einflüssen wird die Defektdichte erhöht, um maßgeblich die katalytische Aktivität und Selektivität, sowie die Langzeitstabilität des Katalysators zu beeinflussen.

## 2 Allgemeiner Teil

Im folgenden Kapitel werden die Synthesemethoden beschrieben, mit welchen zum einen die intermetallischen Phasen, als auch die oxidischen Materialien hergestellt werden. Neben den Synthesetechniken werden auch die Charakterisierungsmethoden und weitere Geräte vorgestellt, die für diese Arbeit von Bedeutung sind.

### 2.1 Synthese der intermetallischen Phasen

Zur effektiven Schmelze von Metallen und Herstellung homogener Materialien wird in der Industrie häufig das Lichtbogenofen-Verfahren eingesetzt. In diesem Verfahren entsteht ein Lichtbogen zwischen einer Wolframkathode und dem zu schmelzenden Metall, der durch hohen elektrischen Widerstand Temperaturen von über 2500 °C erreichen kann.<sup>72,73</sup> Durch abruptes Auskühlen (Quenchen) der Schmelzmasse können metastabile Phasen erzeugt werden.<sup>74,75</sup>

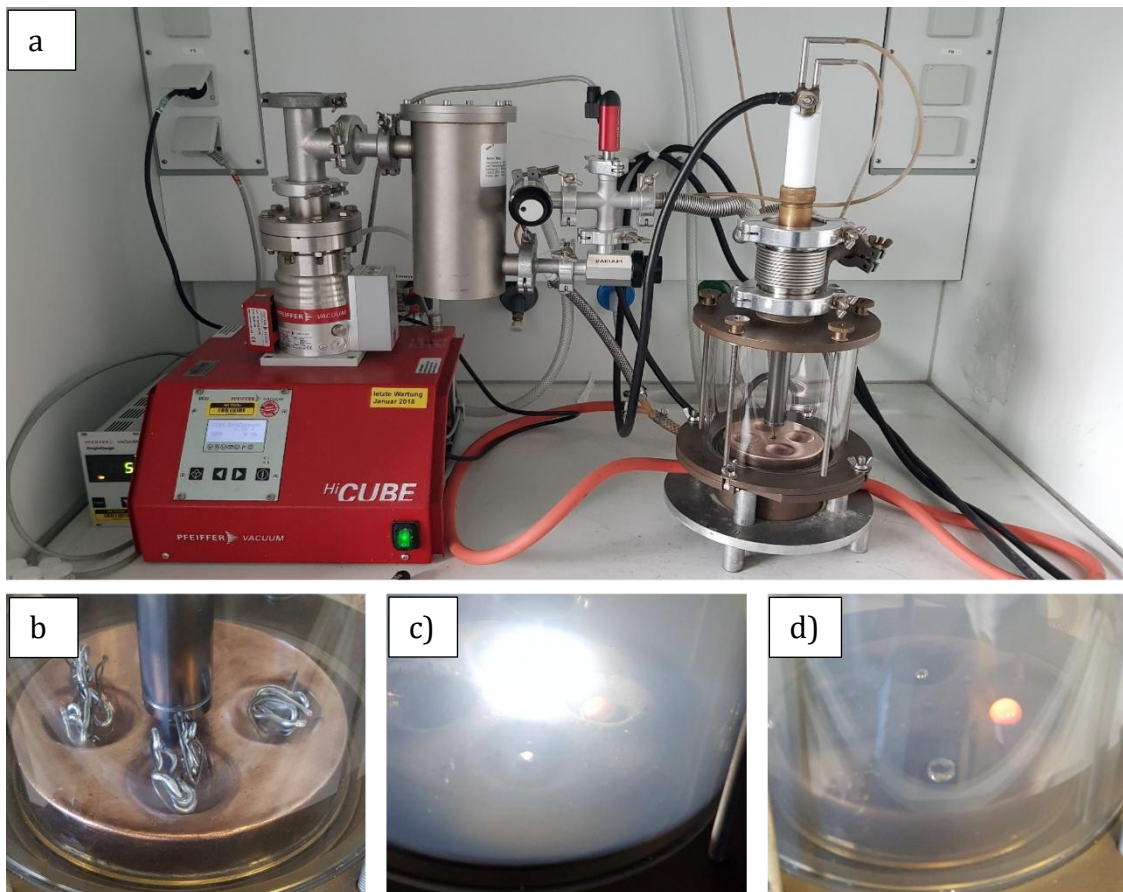
Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist die eingeschränkte Kontrolle über die tatsächliche Reaktionstemperatur. Lediglich die Stromstärke und die damit verbundene Intensität des Lichtbogens, kann als variabler Parameter gesteuert werden. In dieser Arbeit wurden Eisen (Smp. = 1538 °C)<sup>76,77</sup> Aluminium (Smp. = 660 °C)<sup>78</sup>, Molybdän (Smp. = 2622 °C)<sup>79</sup> sowie das intermetallische AlFe (Smp. = 1310 °C)<sup>80</sup> als Edukte eingesetzt. Entsprechend muss eine Mindesttemperatur von 2622 °C gewährleistet werden. Eine zusätzliche Herausforderung ergibt sich aus dem vergleichsweise niedrigen Siedepunkt von Aluminium (Sdp. = 2740 °C)<sup>81</sup>, wodurch es während der Schmelze zur Verdampfung kommt. Dieser Effekt wird reduziert, sobald Aluminium chemisch mit Eisen oder Molybdän reagiert.

Ein weiteres Problem stellen die hohen thermischen Belastungen dar, unter denen die dünnen Metalldrähte infolge ihres hohen elektrischen Widerstands häufig bersten. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben schrittweise und kontrolliert erhitzt.

Zu den Vorteilen der Lichtbogensynthese zählen die schnelle Erreichung sehr hoher Temperaturen (bis zu 3000°C)<sup>82</sup>, eine gute Homogenisierung der Schmelze sowie die Möglichkeit, unter Schutzgasatmosphäre zu arbeiten, wodurch unkontrollierte Oxidationen vermieden werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten intermetallischen Phasen wurden durch Schmelze im Lichtbogenofen synthetisiert. Als Ausgangsmaterialien dienten Aluminium-, Eisen- und Molybdändrähte.

Nach dem Abwiegen und Zuschneiden wurden die Drähte mit Sandpapier geschliffen um oberflächliche Verunreinigungen zu entfernen. Im Anschluss daran wurden die Drähte in drei Stufen im Ultraschallbad gereinigt: Im ersten Schritt wurde technisches Aceton, im zweiten Schritt Essigsäureethylester und im dritten Schritt analytisches Aceton verwendet (jeweils 30 Minuten). Anschließend erfolgten die Trocknung und erneutes Wiegen der Drähte.



**Abbildung 1:** Selbstgebautes Lichtbogenofen-Setup mit a) Hochleistungsvakuumpumpe von Pfeiffer Vacuum und der wassergekühlte Lichtbogenofen mit Kupferplatte und vier Probenmulden. Die Metallschläuche gewährleisten das Hochvakuum, die orange-farbenen und durchsichtigen Schläuche den Wasserkühlkreislauf. Die schwarzen Schläuche dienen als Isolierung für die Stromversorgung des Lichtbogenofens. b) Metalldrähte zum Lichtbogenschweißen in den Kupfermulden. c) Lichtbogen zum Schmelzen der Metalldrähte d) Nachglühen der geschmolzenen Probe.

Nach erneutem Wiegen wurden die Drähte miteinander verdreht und im Lichtbogenofen vorbereitet (**Abbildung 1a**). Dieser besteht aus einer wassergekühlten Kupferplatte, einer Wolframkathode und ist mit einem nESSy TIG 172 DC Lichtbogenschweißgerät ausgestattet. In der Kupferplatte sind vier Vertiefungen für die Proben eingebracht. In eine der Vertiefungen wurde eine Getter-Titan-Kugel vorgelegt. Diese dient dazu, potentielle Sauerstoff- und Stickstoffatome zu binden und somit aus der Reaktionsatmosphäre zu entfernen. In die restlichen drei Vertiefungen wurden jeweils die Proben vorgelegt (**Abbildung 1b**). Im Anschluss daran wurde der Lichtbogenofen mit Hilfe einer Pfeiffer Vacuum Hi Cube 80 Eco Turbopumpe evakuiert und dreimal im Wechsel mit Argon geflutet. Im Schnitt wurde ein Endvakuum von ca.  $2.4 \cdot 10^{-3}$  mbar erzielt.

Vor dem ersten Schmelzvorgang der Probe wurde zunächst die Titan-Kugel aufgeschmolzen. Um ein Zerspringen der Probendrähte durch den thermischen Stress zu verhindern, wurden diese zunächst mit 40 A aufgeschmolzen. Nach dem ersten Aufschmelzen wurde die Stromstärke im nächsten Schritt auf 80 A erhöht und die Probe viermal geschmolzen. Nach jedem Schmelzvorgang wurde die Probe gewendet, um eine gute Homogenisierung zu gewährleisten. Im Anschluss daran, wurde die Stromstärke auf 120 A erhöht und weitere fünf Mal geschmolzen. Zum Schluss wurde eine Stromstärke von 100 A gewählt, um eventuell entstandene Risse und Löcher auf der Probenoberfläche zu schließen (**Abbildung 1d**).

Nach dem Abkühlen wurden die Proben erneut gewaschen, getrocknet und gewogen. Es wurde ein durchschnittlicher Massenverlust von bis zu 5 Gew.-% festgestellt. Dies ist zurückzuführen auf Verdampfung und Spannungsrisse.

Für die weitere Charakterisierung wurden die Proben entweder mit einer Linear Precision Saw (Bühler IsoMet® 4000) gesägt oder mittels eines Stahlmörsers zerkleinert. Jede Probe wurde mittels p-XRD charakterisiert.

## 2.2 Synthese von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  kann durch unterschiedliche Syntheserouten dargestellt werden. Es gibt zum einen die Möglichkeit, Eisen(III)molybdat via Hydrothermalsynthese herzustellen. Dafür werden die binären Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  im Verhältnis 1:3 in einem Platintiegel mit einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung vorgelegt und für 4 – 12 Tage bei einer maximalen Reaktionstemperatur von 485 °C in einem autoklavierbaren Druckgefäß umgesetzt. Mit dieser Synthesemöglichkeit können sehr gut Einkristalle gezüchtet werden.<sup>83</sup>

Eine weitere Möglichkeit ist die Darstellung von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  durch eine nasschemische Fällungsreaktion. Dafür wird eine Eisen-Nonahydrat-Lösung in eine Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat-Lösung hinzugegeben und für wenige Stunden auf 100 °C erhitzt, gerührt, abfiltriert und im Anschluss für 10 h bei 500 °C in einem Korundtiegel kalziniert.<sup>46</sup>

Eine dritte Synthesevariante ist die Darstellung von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  aus den Oxiden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  in einem Verhältnis von 1:3. Battle *et al.* stellen  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  für mehrere Stunden (bis zu 24 h) und unterschiedlichen Temperaturen in einem Korundtiegel her (Gleichung 2).<sup>41</sup>

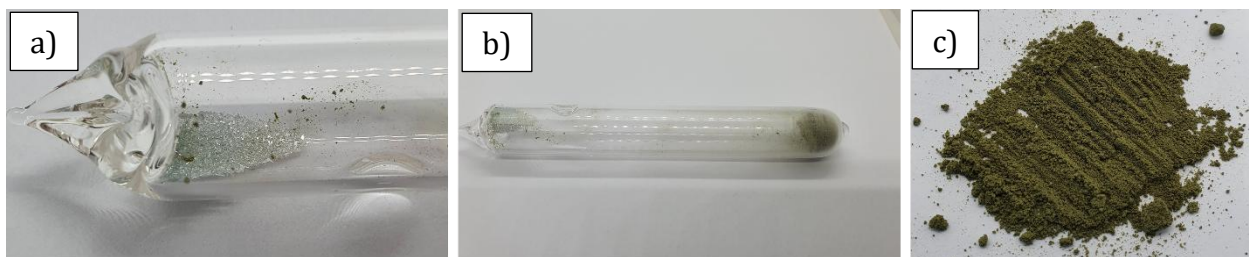


In dieser Arbeit wurde  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  mit Hilfe zweier unterschiedlicher Festkörperreaktionen synthetisiert. Die Ausgangsprodukte hierfür waren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$ , welche in stöchiometrischen Verhältnissen abgewogen und zunächst im Achatmörser für fünf Minuten zu einem violetten Pulver homogenisiert wurden.

Anschließend wurde einer der beiden folgenden Synthesemethoden zur Herstellung von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  verwendet:

### Synthesevariante 1

Die gemörserten Edukte (ca. 1.2 g) wurden in eine säkurierte Quarzglasampulle (**Abbildung 2b**) überführt, welche im Anschluss unter vermindertem Druck abgeschmolzen wurde. Diese Ampulle wurde im Kammerofen auf 650 °C mit einer Heizrate von 50 °C/h erhitzt. Die Temperatur wurde für 200 h gehalten und anschließend mit einer Kühlrate von 50 °C/h abgekühlt. Das olivgrüne Pulver (**Abbildung 2c**) wurde nach der abgeschlossenen Reaktion erneut im Achatmörser gemörsert und für die jeweiligen Charakterisierungsmethoden präpariert. Das überschüssige  $\text{MoO}_3$  setzte sich am anderen Ende der Ampulle ab (**Abbildung 2a**).



**Abbildung 2:** a) Ablagerungen von  $\text{MoO}_3$  am Ampullenrand b) Ampulle nach Reaktion von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  c) Olivgrünes  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Produkt nach der Ampullenreaktion bei 650 °C.

### Synthesevariante 2

Für die zweite Variante wurden die gemörserten Edukte (ca. 15 g) in einen Mahlbecher aus Korund überführt, welcher mit neun Korundkugeln bestückt wurde. Zusätzlich wurden 10 mL Aceton hinzugefügt um Agglomerationen zu reduzieren und ein Überhitzen der Probe zu vermeiden. Mit Hilfe einer Planetenkugelmühle von RETSCH wurden die Proben jeweils mit 650 rpm für 15 Minuten vermahlen.

Das Pulver wurde 48 Stunden an Luft getrocknet und in einem Korundtiegel vorgelegt. Dieser wurde im Kammerofen auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt. Nach Abkühlen wurde das gesinterte Produkt erneut mit der Kugelmühle mit 650 rpm vermahlen.

Nach erneutem Kugelmahlen (mit Variation der Mahlzeit zwischen 0 und 75 Min., mit jeweils 5 Min. Durchlaufdauer) wurde das Pulver für 48 Stunden an Luft getrocknet und für

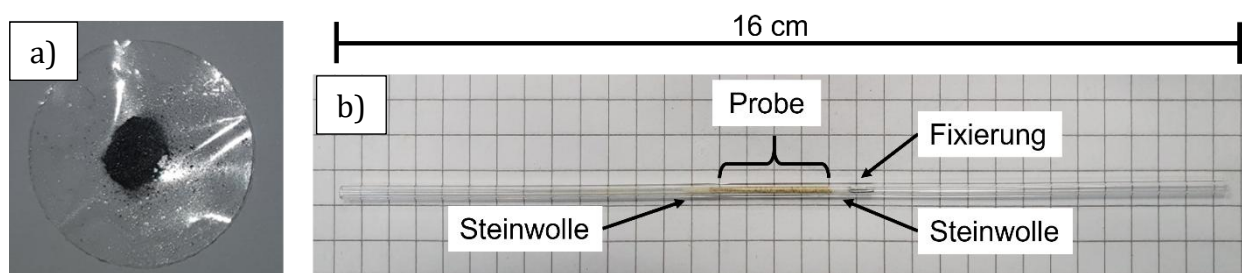
die weiteren Charakterisierungsmethoden vorbereitet. Jede Probe wurde mittels p-XRD charakterisiert.

## 2.3 Charakterisierungsmethoden

### 2.3.1 Pulver-Röntgenbeugung (p-XRD)

Alle Pulverproben wurden mittels Pulver-Röntgenbeugung (p-XRD) charakterisiert und analysiert. Für die Messung wurde ein Stoe STADI P Pulver Diffraktometer (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) verwendet, welches mit einem Ge (111)-Monochromator und einem Dectris MYTHEN 1K Detektor ausgestattet ist. Gemessen wurde mit monochromatischer Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ . Der Nullpunkt des Gerätes wurde regelmäßig mittels eines LaB $_6$ -Standards von STOE & CIE GmbH, Darmstadt, kalibriert.

Zur Vorbereitung der Proben wurden diese zunächst in einem Achatmörser für mindestens zehn Minuten homogenisiert. Für die Raumtemperatur-Messungen wurde das Pulver zwischen zwei Poly(vinylacetat)folien (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) und einem dünnen Film aus Paraffinöl aufgetragen (**Abbildung 3a**). Gemessen wurde in einem  $2\theta$ -Winkelbereich zwischen  $1.5^\circ$  und  $73.5^\circ$  gemessen. Die Proben wurden in einem kontinuierlichen Messmodus mit einer Schrittweite von  $0.015^\circ$  und einer Messdauer von 300 Sekunden gemessen.



**Abbildung 3:** a) Pulverröntgendiffraktionsprobe in der Mitte der Folie zusammengehalten von zwei Acetatfolien und einem Paraffinfilm b) Probenhalter mit Probe für Hochtemperaturröntgendiffraktion bestehend aus einer Quarzglas-Kapillare, Steinwolle zum Fixieren der Probe in der Mitte der Kapillare, der Probe, und einer Fixierung der Steinwolle am Auslass der Kapillare. Die Gesamtlänge der Kapillare beläuft sich auf 16 cm und die zu untersuchende Probe sollte zwischen 7 bis 9 cm vorliegen.

Die temperaturabhängigen Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 298 K und 1173 K gemessen. Hierfür wurden Quarzglas-Kapillaren ( $\varnothing = 2 \text{ mm}$ , Hilgenberg) verwendet. In diesen wurde das Pulver lose mit Hilfe von Quarzglaswolle fixiert (**Abbildung 3b**). Die Kapillare wurde anschließend in einen Röhrenofen (STOE & CIE GmbH, Darmstadt)

positioniert und mit einer Gasleitung verbunden. Diese konnte je nach Analyse mit Stickstoff oder Umgebungsluft betrieben werden. Der Gasdruck wurde auf ca. 120 mbar eingestellt, um einen konstanten Gasfluss zu gewährleisten. Der Ofen wurde während der Messung entlang der Kapillarachse rotiert, um eine bessere Zählerstatistik zu erreichen. Analog zu den Raumtemperatur-Messungen wird in einem  $2\theta$ -Winkelbereich zwischen  $1.5^\circ$  und  $73.5^\circ$  und einer Schrittweite von  $0.015^\circ$  gemessen. Die Heiz-/ und Kühlrate wurde auf  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ , beziehungsweise auf  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  eingestellt.

Die Rohdaten wurden mittels der Software STOE Raw-Dat V3.5.0.3 (STOE & CIE GmbH, Darmstadt) in ein .xy-Format umgewandelt, um sie anschließend weiter auszuwerten. Zum Auswerten der p-XRD-Daten wurde die Software TOPAS-Academic V6<sup>84</sup> verwendet. Mit Hilfe dieser Software wurden die Daten über die Rietveld-Methode ausgewertet. Für die Auswertung mit Hilfe der Rietveld-Methode wurden zunächst die experimentellen Abweichungen wie das *Simple Axial Model* und das *Sample Displacement* verfeinert und bestimmt. Über die Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt Funktion wurden die Reflexprofile beschrieben.<sup>85</sup> Neben den experimentellen Parametern wurden auch die Gitterparameter, Temperaturformfaktoren, Lage-Abstand- und Besetzungsparameter, sowie die Phasenanteile bestimmt und verfeinert. Die jeweiligen Phasenanteile wurden quantitativ in Gewichtsprozent (wt.-%) bestimmt. In **Tabelle 1** sind alle in der Arbeit beschriebenen Phasen, deren Raumgruppe, Strukturtypen und Quellen aufgelistet.

**Tabelle 1:** Strukturtypen, die zur Verfeinerung bestimmter Phasen mittels Rietveld-Methoden verwendet wurden.

Phasen	Raumgruppe	Struktur-Typ	Quellen
<b>AlFe</b>	$Pm\bar{3}m$ (#233)	CsCl	86
<b>Al<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub>, tetragonal</b>	$I4/mmm$ (#139)	Al <sub>3</sub> Ti	87
<b>Al<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub>, orthorhombisch</b>	$Immm$ (#71)	D022	2,40
<b><math>\tau_2</math>-Phase / W-Typ</b>	$Im\bar{3}m$ (#229)	W	88
<b>AlMo<sub>3</sub></b>	$Pm\bar{3}n$ (#223)	Cr <sub>3</sub> Si	24
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hämatit)</b>	$R\bar{3}c$ (#167)	Korund-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89

<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	<i>P2<sub>1</sub>/a</i> (#4)	AlFe(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	41,48,71
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> HT</b>	<i>Pbcn</i> (#60)	Al <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	48
<b>MoO<sub>3</sub></b>	<i>Pbnm</i> (#62)	MoO <sub>3</sub>	90

### 2.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Für die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde ein FEI Phenom Pro Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific) verwendet. Die Proben wurden dafür auf eine Graphitfolie (PLANO GmbH) aufgetragen, welche auf einen Probenhalter aus Aluminium ( $\varnothing = 12$  mm, PLANO GmbH) aufgeklebt wurde. Die Proben wurden entweder poliert mit Hilfe von Sandpapier (1000er Körnung), als Bruchstücke oder als Pulver auf den Probenhalter fixiert. Mittels Sekundärelektronendetektor und einer Anregungsspannung von 10 kV wurde die Oberfläche der Proben abgebildet. Mit einer Kathodenspannung von 15 kV wurde die Oberfläche elementspezifisch analysiert.

### 2.3.3 Messungen von Physikalischen Eigenschaften (PPMS)

Die magnetischen Messungen wurden mithilfe eines *Physical Properties Measurement System* (PPMS) der Firma Quantum Design durchgeführt. Die Messungen wurden zwischen 1.8 K und 300 K durchgeführt und zur Magnetisierung Felder zwischen 0 T und 8 T angelegt. Für die Probenvorbereitung wurden ca. 200 mg des Probenpulvers mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei 5 Tonnen gepresst. Für die intermetallischen Phasen wurden Bruchstücke der jeweiligen Probe verwendet.

Für die DC-Suszeptibilität sowie die Magnetisierungsmessungen wurde ein Bruchstück der Probe mit Cellophan-Folie ummantelt und anschließend in einen Plastikprobenhalter überführt. Dieser wurde in einen Messingprobenhalter eingespannt und mit Hilfe einer Vorrichtung auf eine Probenposition von 35 mm justiert. Für eine exakte Position wurde die Probe anschließend mit einem angelegten Feld von 1000 Oe gemessen und die Probenposition übernommen.

Für die Suszeptibilitätsmessungen wurde von 300 K auf 1.8 K ohne angelegtes Feld abgekühlt. Anschließend wurde für die *zero field cooling* (zfc) - Messung ein Feld angelegt und wieder auf 300 K aufgewärmt. Für die *field cooling* (fc) - Messung wurde erneut von 300 K auf 1.8 K abgekühlt. Anschließend an die Suszeptibilitätsmessungen, wurden die Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Diese wurden in angelegten Feldern zwischen - 8 T und + 8 T bei einer konstanten Temperatur (zwischen 1.8 K und 300 K) durchgeführt.

Die spezifischen Wärmemessungen wurde mit Hilfe eines speziellen Probenhalters von Quantum Design durchgeführt. Zur Messung eines Addendums wurde der Probenteller (3 mm x 3 mm) mit Apiezon N-Fett dünn bestrichen und gemessen. In der Regel wurde von 200 K auf 1.8 K mit einer logarithmischen Messdatendichte (200 Datenpunkte) gemessen. Jede Temperatur wurde drei Mal gemessen. Im Nachgang an die Addenda-Messung wurde der Probenhalter ausgebaut und mit der Probe bestückt. Die Probe wurde zunächst ohne Feld und im Anschluss mit angelegtem Feld gemessen (zwischen 0 T und 8 T).

### 2.3.4 $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie

Alle  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopischen Untersuchungen wurden von Dr. Vadim Ksenofontov und Dr. Martin Panthöfer durchgeführt.

Die  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie ist eine Methode für die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen, um die lokale Umgebung von Eisenatomen in einer Matrix zu untersuchen. Hiermit lassen sich neben Oxidationszuständen auch magnetische Wechselwirkungen mit nächsten Eisen-Nachbaratomen, sowie die lokale Symmetrie und Bindungseigenschaften des Eisens untersuchen.<sup>91</sup>

Die eisenhaltigen Proben wurden in Transmission mit einem selbst gebauten  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskop gemessen. Das Setup besteht aus einer  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle und einem Kryostat mit geschlossenem Kreislauf (C2, *Montana Instruments*), um einen Temperaturbereich zwischen 3 und 300 K zu gewährleisten. Für die Messungen wurden ca. 25-80 mg der jeweiligen Probe mit ca. 100 mg Paraffin (Schmelzpunkt 42-44 °C) versetzt und in einem Acrylprobenhalter eingebettet. Im Anschluss wurde der Probenhalter mit Aluminiumfolie ( $d = 15 \mu\text{m}$ ) bedeckt.

Zur Kalibration wurde als externer Standard eine  $\alpha$ -Fe Folie gemessen. Gemessen wurde in einem Temperaturbereich zwischen ca. 3 und 300 K. Je nach Fragestellung konnte für ausgewählte Proben ein externes Magnetfeld von bis zu einem Tesla zusätzlich angelegt werden. Um Textureffekte auszuschließen, wurden einige Proben mit „magischen Winkel“ gemessen.<sup>92-94</sup> Mittels der Software Recoil<sup>95</sup> wurden die Daten anschließend ausgewertet. Spektren im Bereich zwischen 20 bis 250 K wurden mit Hilfe der *Voigt*-Funktion aus der *SciPy*-Bibliothek<sup>96</sup> und dem *lmfit*-Modul<sup>97</sup> in Python an die Voigt-Linienformen angepasst. Folgende Parameter eines Dubletts wurden variiert: Signalfläche ( $A$ ), chemische Verschiebung ( $CS$ ), Quadrupolaufspaltung ( $QS$ ) sowie die Parameter der Voigt-Linienform ( $\gamma$  und  $\sigma$ ). Zur Datenverarbeitung wurde ebenso das *Pandas*-Modul<sup>98</sup> verwendet. Spektren unterhalb von 12 K wurden mit der *xVBF*-Routine aus der Software Recoil angepasst.<sup>95,99</sup>

### **2.3.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

Dynamische Differenzkalorimetrie wurde mittels eines METTLER TOLEDO DSC 3+ Star<sup>e</sup> Systems gemessen. Dafür wurde die Probe als Pulver (5-10 mg) in einen Aluminiumtiegel (40µL METTLER TOLEDO Al-Tiegel mit Pin) überführt und mit einem Aluminiumdeckel bedeckt und verschlossen. Mit einer Nadel wurde in diesen Deckel ein Loch eingestanz. In den Deckel des leeren Referenztiegels wurden drei Löcher gestanz. Diese Löcher sollen zum einen für den Gasaustausch, als auch für den Druckausgleich dienen.

Dafür wurde ein Gasfluss mit Inertgas (N<sub>2</sub>) zwischen 10-30 mL/min eingestellt. Die Probenkammer wurde mit dem Gas für 5-30 min bei 25°C gespült. Im Anschluss wurde die Messung gestartet. Für die Messung wurde ein Temperaturprogramm zwischen 25-600°C mit einer Heiz- und Kühlrate zwischen 15-25°C/min verwendet. Das Temperaturprogramm wurde mittels der METTLER TOLEDO STAR<sup>e</sup> Software V16.10 programmiert. Ebenso wurden mit Hilfe dieses Programms die Daten ausgewertet und für die weitere Verarbeitung mit Origin Pro 2019 der OriginLab Corporation V 9.6.0.172 konvertiert.

## **2.4 Differenz-Thermoanalyse/Differenz-Thermogravimetrische Analyse (DTA/TGA)**

Für die DTA/TGA Untersuchungen wurde eine STA 449 Jupiter F3 der Firma NETZSCH GmbH & Co. Holding KG verwendet.

Je nach Fragestellung wurde ein offener oder geschlossener Korundtiegel (NETZSCH), mit einer Pulverprobenmenge zwischen 10-20 mg benutzt. Die Probe wurde in einem Temperaturbereich zwischen 25°C und 950°C mit einer Heiz- und Kühlrate von 10-20 °C/min gemessen. Für die Messung wurde je nach Fragestellung ein Gasfluss von N<sub>2</sub> oder Umgebungsluft von 20 ml/min eingestellt. Zur Basislinienkorrektur wurde eine Leermessung mit einem Referenztiegel durchgeführt. Dafür wurden 1-3 Zyklen gemessen. Die Rohdaten wurden zunächst mit der Software NETZSCH Proteus 6.0.0 Thermal Analysis bearbeitet und anschließend mit dem Programm Origin Pro 2019 der OriginLab Corporation V 9.6.0.172 ausgewertet.

## **2.5 Sonstige Geräte**

### **2.5.1 Retsch PM 100**

Für die Kugelmühlversuche kam eine Planeten-Kugelmühle PM 100 der Firma Retsch zum Einsatz. Als Mahlbehälter wurden Korund-Tiegel verwendet, in denen sich pro Mahlvorgang neun Korundkugeln mit einem Durchmesser von 8-10 mm befanden. Zur Aufschlammung der Proben (jeweils 16 g) wurden 10 ml Aceton ( $\geq 99.8\%$ , Fisher Chemicals) hinzugegeben. Die Mahlzeit betrug 15 Minuten pro Durchlauf bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 650 rpm.

### **2.5.2 Bühler IsoMet® 4000 Präzisionssäge**

Zur weiteren Verarbeitung wurden die intermetallischen Phasen teilweise in eine rechteckige Form gesägt. Dafür wurde eine Bühler IsoMet® 4000 Präzisionssäge verwendet. Um die Proben der intermetallischen Phasen besser sägen zu können, wurden diese in Harz eingebettet. Dieses Zweikomponenten-Harz wurde aus dem VariDur® 10 Pulver von Bühler („Kälteeinbettmittel für die Metallographie“) sowie der dazugehörigen Flüssigkeit VariDur® 10 & 200 („Kälteeinbettmittel für die Metallographie“) im Verhältnis von 2:1 gemischt. Die erhaltene viskose Flüssigkeit wurde im Anschluss daran in eine hohle, zylindrische Silikonform gegossen, in welcher die Probe vorgelegt war. Der Durchmesser dieser Silikonform beträgt ca. 30 mm. Nachdem das Harz vollständig ausgehärtet war (ca. 30 – 60 min), wurde die Silikonummantelung entfernt und der Harz-Proben-Zylinder in den Probenhalter der Säge gespannt. Mit Hilfe der Feinjustierung war es möglich, Proben mit den Abmaßen von ca. Länge = 11 mm, Breite & Dicke = 2-4 mm herzustellen. Dafür wurde das Sägeblatt mit 5000 rpm und der Sägemotor mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1.7-2.7 mm/min betrieben. Im Anschluss an den Sägevorgang wurden die Metallfragmente in einem Acetonbad aus dem Harz herausgelöst. Um überschüssige Harzreste vollständig zu entfernen, wurden die Proben auf Sandpapier mit einer Körnung von 500 und 1000 geschliffen und erneut mit Aceton gewaschen.

### **2.5.3 Muffelofen**

Für Reaktionen im Korundtiegel sowie Reaktion in der Quarzglasampulle wurde ein Muffelofen der Firma ThermConcept (Model KI05A11) verwendet. Für sämtliche Reaktionen wurde eine Heiz- und Abkühlrate von 50 °C/h verwendet. Die genauen Reaktionsparameter sind in den jeweiligen Synthesevorschriften in Kapitel 2.1 & 2.2 zu finden.

## 2.6 Weitere verwendete Programme

Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Daten wurden mit der Software *OriginPro 2018G b9.5.0.193* und *OriginPro 2019 9.6.0.172* (*OriginLab Corporation*) aufbereitet, falls kein anderes Softwarepaket erwähnt wird.

Einheitszellen wurden mit der Software *Diamond Version 4.3.2*. (*Crystal Impact GbR*) erstellt.

Weitere schematische Zeichnungen und Grafiken wurden mit *Microsoft® Power Point® LTSC Professional Plus 2021* erstellt

Diese Arbeit wurde mit *Microsoft® Word® LTSC Professional Plus 2021* geschrieben.

## 2.7 Materialien

Aluminium	(Chempur, 99.5 %, Draht, Ø = 2 mm)
Molybdän	(Chempur, 99.95 %, Draht, Ø = 1 mm)
Eisen	(Alfa Aesar, 99+ %, Draht, Ø = 1.2 mm)
Titan	(Chempur, 99.995 %, Stücke, Größe = 2-5 mm)
Eisen (III) Oxid	(Chempur, 99.9 %, Pulver)
Molybdän (VI) Oxid	(Chempur, 99.9+ %, Pulver)
Al(OH) <sub>3</sub>	(Sigma Aldrich, reagent grade, Pulver)
Paraffinöl	(Merck)
Aceton	(Fisher Chemicals, ≥ 99.8 %)
Ethylacetat	(Fisher Chemicals, ≥ 99.8 %)
Isopropanol	(Fisher Chemicals, ≥ 99.8 %)
VariDur 10, Pulver	(BUEHLER)
VariDur 10 & 200, Flüssigkeit	(BUEHLER)
Argon	(Westfalen, 99.996 Vol. %)
LaB <sub>6</sub> -Standard	(STOE & CIE GmbH Darmstadt)
Quarzglas-Wolle SiO <sub>2</sub>	(Hilgenberg, > 99.97 %)



### 3 Die intermetallische Phasen AlFe und Al<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub> mit $1 \leq x \leq 1.8$

In diesem Teilkapitel werden die Kristallstruktur, die Phasenbeziehungen sowie die chemische Bindung und physikalischen Eigenschaften der intermetallischen Phase Al<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub> eingehend untersucht. Die experimentellen Arbeiten zur Synthese, strukturellen Charakterisierung und physikalischer Analyse wurden im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt. Ergänzend hierzu wurden DFT-basierte Berechnungen der Formationsenergien, sowie elektronische Strukturuntersuchungen von Ruiwen Xie und Hongbin Zhang im Rahmen einer gemeinsamen Publikation beigesteuert.<sup>100</sup> Als Referenzsubstanz wird im Rahmen dieser Arbeit auch das AlFe analog charakterisiert.

Das Hauptaugenmerk der ternären Al<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub> Verbindungen liegt auf der Dotierungsreihe des Eisengehaltes mit  $x_{Fe, nom} > 1$ . Es ist hinreichend bekannt, dass Eisen ein Element mit besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften ist. Dazu zählen der Ferromagnetismus unterhalb von 770 °C<sup>101</sup> sowie das paramagnetische Verhalten oberhalb von 770 °C.<sup>102</sup> Eisen, respektive eisenreiche Verbindungen, werden oftmals in magnetischen Speichermedien oder für elektromagnetische Großgeräte verwendet.<sup>103</sup>

Durch die Kombination von Eisen mit Aluminium können intermetallische Eisen-Aluminium-Verbindungen entstehen. Bekannt ist AlFe, welches in der CsCl-Struktur ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> kristallisiert. Durch die Bildung von *anti-site* Defekten ergeben sich Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung.<sup>104</sup> Diese Verbindung wurde bereits 1932 von Bradley und Jay beschrieben und charakterisiert.<sup>105</sup>

Um die strukturelle Vielfalt und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der intermetallischen Phasen gezielt zu erweitern, wurde in dieser Arbeit zusätzlich Molybdän als drittes Element in das System eingebracht. Der Fokus liegt dabei insbesondere auf den ternären Al<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub>-Phasen. Der hier untersuchte nominelle Eisengehalt ( $x_{Fe, nom}$ ) Gehalt liegt in einem Bereich von  $1 \leq x_{Fe, nom} \leq 2.5$ . Eine erste Beschreibung der Phase mit  $x_{Fe, nom} = 1$  wurde bereits von Eumann *et al.* im ternären Phasendiagramm Fe-Al-Mo vorgenommen.<sup>33,34</sup>

Die Phase  $\text{Al}_8\text{Fe}_1\text{Mo}_3$  bildet zugleich das Ausgangsmaterial der vorliegenden Arbeit. Sie wurde zuvor von Michael Oster eingehend untersucht.<sup>2</sup> Die ternäre Phase wurde über eine zweistufige Syntheseroute über die Zwischenverbindung  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  dargestellt (Gleichung 3 und 4)



und im Anschluss mit Hilfe unterschiedlicher Analysemethoden charakterisiert.<sup>2</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde eine alternative Syntheseroute zur Darstellung von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  entwickelt, um einen Eisengehalt  $\geq 1$  zu gewährleisten.

### 3.1 Synthese der intermetallischen Phasen AlFe und $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$

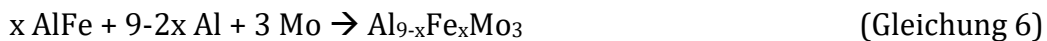
Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten intermetallischen Phasen AlFe und  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 2.5$  wurden mittels Lichtbogenschmelze synthetisiert. Um dem Verdampfen des Aluminiums bei direktem Kontakt mit hochschmelzendem Molybdän entgegenzuwirken, erfolgte die Darstellung der ternären Phase über ein zweistufige Syntheseroute. Dieses Vorgehen bietet nicht nur eine bessere Kontrolle über die Reaktionsbedingungen, sondern ermöglicht auch die schnelle Herstellung kleiner Probenmengen zwischen 3-5 g.

Im ersten Reaktionsschritt wurde die binäre Phase AlFe aus den Elementen Aluminium und Eisen im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 hergestellt (Gleichung 5):



Im Anschluss daran wurde AlFe mit zusätzlichem Aluminium und Molybdän zu den ternären Phasen

$\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  umgesetzt, wie in Gleichung 6 dargestellt:



Zur gezielten Einstellung der Zusammensetzung wurde der Parameter  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  eingeführt, welcher die nominelle Einwaage des Eisens beschreibt und nicht den tatsächlichen Eisengehalt der Verbindung. In dieser Arbeit wurden Proben mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  zwischen 1.0 und 2.5 hergestellt. Der tatsächliche Eisengehalt wird mit  $x_{\text{Fe}}$  abgekürzt.

Neben den direkt nach der Synthese erhaltenen Proben (*as synthesized*) wurden die intermetallischen Phasen auch einer thermischen Nachbehandlung unterzogen. Diese wärmebehandelten Proben werden im Folgenden als *annealed* bezeichnet. Sowohl die *as synthesized* als auch die *annealed* Proben werden in dieser Arbeit anhand ihres nominellen Eisengehaltes der Einwaage beschrieben.

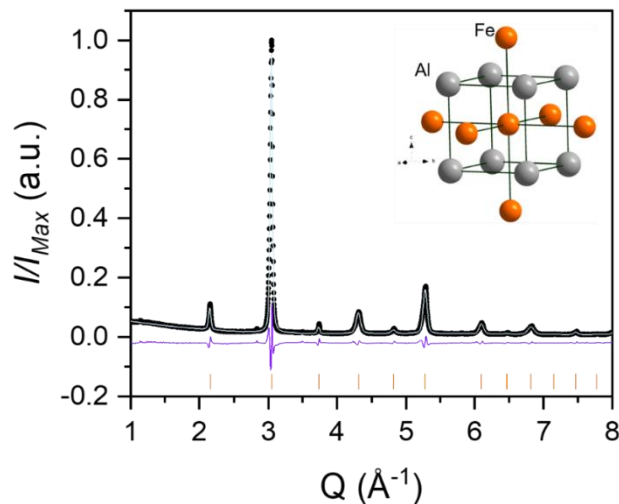
Während der Synthese kam es infolge von Verdampfung (insbesondere von Aluminium) sowie durch Absplitterungen aufgrund thermischen Stresses durchschnittlich zu einem Massenverlust von bis zu 3 Gew.-%.

## 3.2 Charakterisierung der intermetallischen Phasen AlFe und $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ ( $1 \leq x_{\text{Fe}} \leq 1.8$ )

Die Charakterisierung der intermetallischen Phasen AlFe und  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  erfolgte zunächst mit Hilfe der Pulver Röntgendiffraktion (p-XRD). Jeder Datensatz wurde mit Hilfe der Rietveld-Methode ausgewertet. Im Anschluss daran werden die Proben mit Hilfe der  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie untersucht. Magnetischen Messungen wie DC-Suszeptibilität, Magnetisierung, sowie spezifische Wärmemessungen wurden an den Proben durchgeführt.

### 3.2.1 Strukturelle Charakterisierung der AlFe-Phase

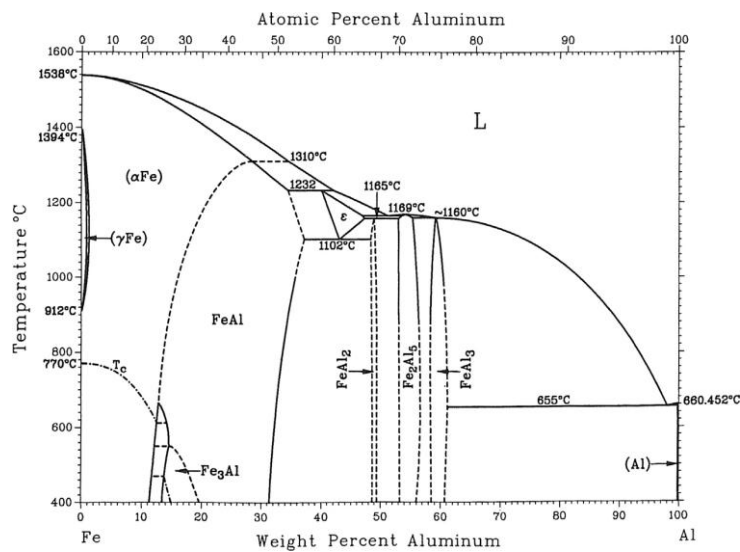
Als Ausgangsprodukt für die Synthese von ternären, intermetallischen Phasen mit der Zusammensetzung  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  wird AlFe verwendet. In **Abbildung 4** ist ein ausgewertetes p-XRD von AlFe zu sehen. Als Inlett von **Abbildung 4** ist die Elementarzelle (EZ) von AlFe dargestellt.



**Abbildung 4:** Pulverröntgendiffraktogramm von AlFe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte und die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die orangefenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe dar, welches in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ <sup>86</sup> kristallisiert. Als Inlett ist die Kristallstruktur von AlFe gegeben. Die grauen Kugeln stellen die Aluminium-Atome und die orangefenen Kugeln die Eisen-Atome dar.

AlFe kristallisiert kubisch primitiv in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  mit den Gitterparametern  $a = 2.889(4)$   $\text{\AA}$  und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .<sup>86</sup> Durch das schnelle Abkühlen innerhalb des Lichtbogenofenprozesses von  $T_{\text{Min}} = 1539$   $^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur (RT) wird eine geordnete Kristallisation verhindert, wodurch es zu Stress und Defekten sowie einer Vorzugsorientierung aufgrund des Temperaturgradienten kommen kann. Dies zeichnet sich durch eine breite und

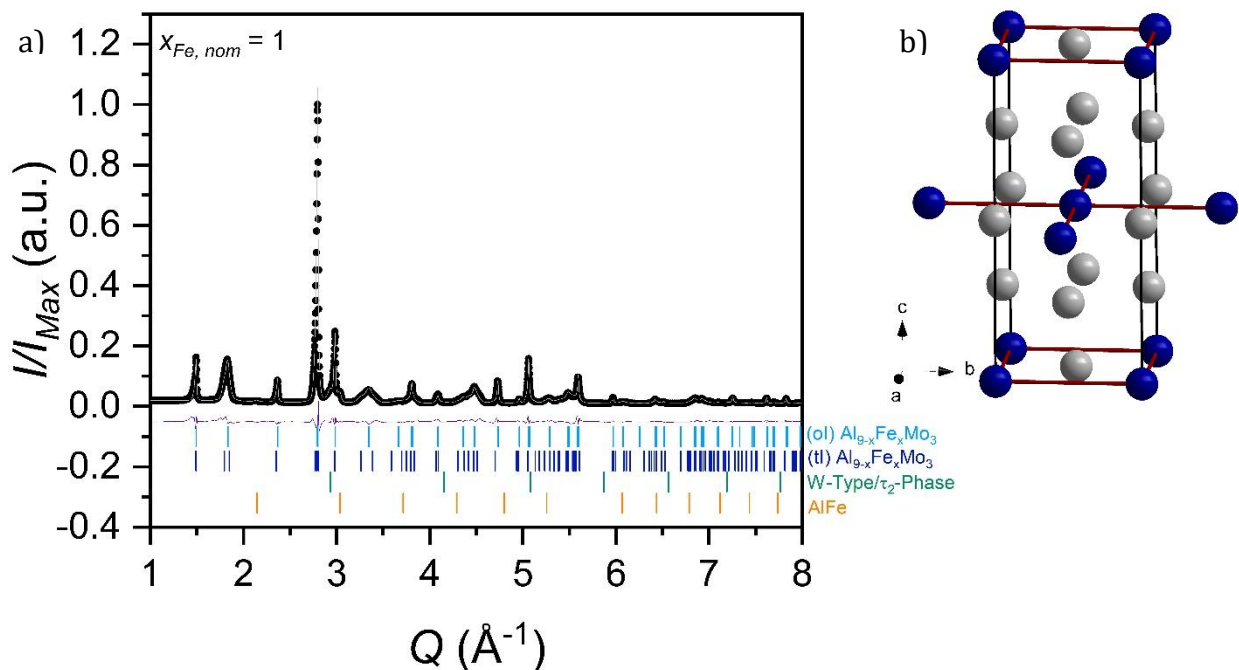
asymmetrische Reflexform im Pulverröntgendiffraktogramm aus. Durch den wesentlich höheren Schmelzpunkt von Eisen (1538 °C)<sup>76,77</sup> im Vergleich zu Aluminium (660 °C)<sup>78</sup> ( $\Delta T \sim 900$  K) kommt es während des Lichtbogenschmelzens zum Verdampfen von Aluminium. Dieser defizitäre Aluminiumanteil korreliert sowohl mit den Rietveldverfeinerungen als auch mit dem Phasendiagramm von Aluminium-Eisen, in welchem die Phasenbreite von AlFe bei ca. 20% defizitärem Aluminium liegt, wie das Phasendiagramm in **Abbildung 5** deutlich zeigt.<sup>80</sup> In Anbetracht dessen müsste die Formel  $\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_1$  lauten (mit  $0 \leq x \leq 0.2$ ). Aus Gründen der besseren Lesbarkeit der Arbeit wird die Verbindung im Laufe der Arbeit AlFe genannt.



**Abbildung 5:** Binäres Phasendiagramm von Al-Fe.<sup>80</sup>

### 3.2.2 Strukturelle Charakterisierung der *as synthesized* ternären Phasen: $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ ( $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 2.5$ )

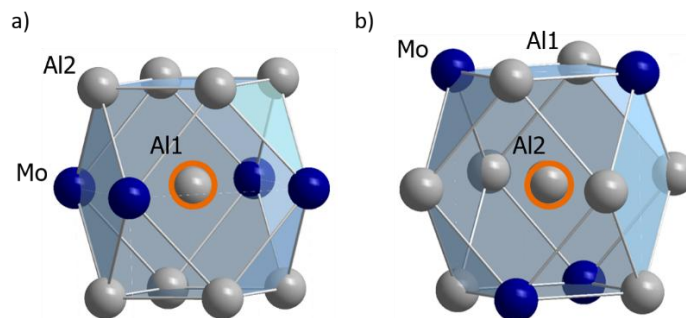
$\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1$  kristallisiert in der  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Struktur (tI,  $I4/mmm$ ) mit den Gitterparametern  $a = 3.8537(3) \text{ \AA}$  und  $c = 8.537(13) \text{ \AA}$  und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .<sup>87</sup> Die Raumgruppe Nr. 139 enthält zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle. Dabei enthält die Einheitszelle zwei Aluminiumpositionen (Al1, Wyckoff-Position:  $2b$ ; Al2, Wyckoff-Position:  $4d$ ) und eine Molybdänposition (Mo, Wyckoff-Position:  $2a$ ). Das Diffraktogramm der intermetallischen Phase mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1$  ist in **Abbildung 6a)** abgebildet.



**Abbildung 6:** a) Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ ).<sup>88</sup>, die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar. b) Kristallstruktur von  $\text{Al}_3\text{Ti}$  mit Molybdän auf den Titan-Plätzen. Die grauen Kugeln stellen die Aluminiumatome, die blauen Kugeln die Molybdän-Atome dar.

Neben dem Diffraktogramm ist die Kristallstruktur von  $\text{Al}_3\text{Ti}$  in **Abbildung 6b)** abgebildet. Dabei wurden die Ti-Positionen durch Molybdänatome ersetzt. Wie deutlich zu sehen ist, umschließen vier Molybdän-Atome jeweils ein Aluminium-Atom der Al1-Position. Die Al2-Position ist eine reine Aluminiumschicht, die zwischen den Mo-Mo-Quadratnetzen liegt. Wie in der Literatur beschrieben, ist Eisen sehr gut mischbar in Aluminium.<sup>80</sup> Daraus leitet sich

zunächst ab, dass sich das eingebrachte Eisen entweder in den Mo-Mo-Quadratnetzen, sprich durch Substitution der Al1-Position befindet (**Abbildung 7a**)), oder die Al2-Position ausgetauscht wird, welche tetraedrisch von Molybdän umgeben ist (**Abbildung 7b**)). Diese Positionen sind in **Abbildung 7** orange markiert.



**Abbildung 7:** Darstellung der beiden Kuboktaeder-Motive des tetragonal innenzentrierten  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Strukturtyps ( $I4/mmm$ ). Gezeigt werden die Aluminium-Positionen a) Al1 auf der  $2b$ -Position und b) Al2 auf der  $4d$ -Position.

Mittels p-XRD und Rietveld-Verfeinerung kann bestätigt werden, dass ausschließlich die Al2-Position durch das Eisen substituiert wird. Dies wurde bereits durch Michael Oster in seiner Dissertation für  $x_{\text{Fe nom}} \leq 1$  hinlänglich beschrieben.<sup>2</sup> Mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) kann gezeigt werden, dass quantenmechanische Rechnungen zur Ermittlung der Bindungsenergien von Substitutionsdefekten im Einklang mit den experimentellen Befunden sind.<sup>100</sup>

Neben der tetragonal innenzentrierten ( $I4/mmm$ ) intermetallischen Phase wurde auch eine orthorhombische Verzerrungsvariante identifiziert, die in der Raumgruppe  $Immm$  kristallisiert. Die Gitterparameter der orthorhombischen Phase betragen  $a = 3.6510(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8570(3) \text{ \AA}$  und  $c = 8.4167(2) \text{ \AA}$ , sowie  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Die Identifikation dieser Phase erfolgt insbesondere durch charakteristische Reflexaufspaltung, die sich symmetrisch zu den Hauptreflexen der tetragonal innenzentrierten Phase anordnen und ein deutlich differenzierteres Beugungsprofil erzeugen. Die entsprechenden Reflexe sind in **Tabelle 2** für einen  $Q$ -Bereich  $< 5 \text{ \AA}^{-1}$  aufgeführt.

**Tabelle 2:** Reflexe aus der tetraedrisch innenzentrierten  $I4/mmm$  Raumgruppe, die sich als Satellitenreflexe in der orthorhombisch innenzentrierten  $Immm$  Raumgruppe, aufspalten.

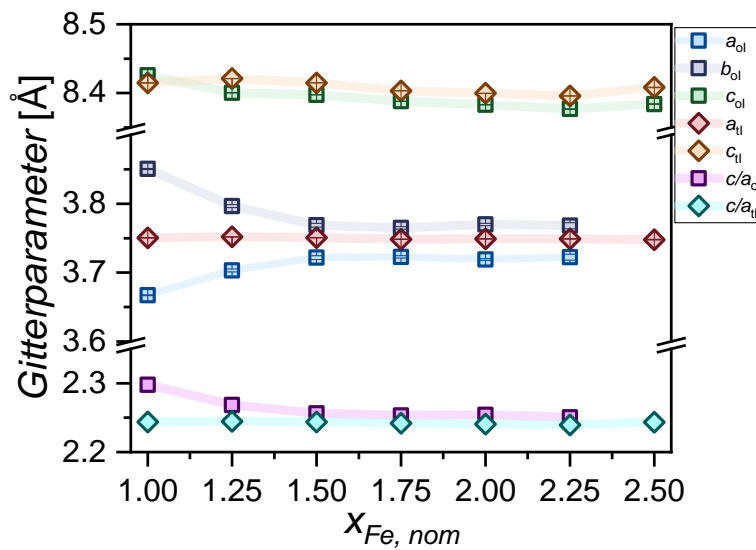
Reflexposition	101	200	202	211	103	213	204
$Q (\text{\AA}^{-1})$	1.84	3.32	3.64	3.81	4.08	4.35	4.48

Die orthorhombische Phase kann als verzerrte Variante der tetragonalen Struktur interpretiert werden. Diese strukturelle Beziehung entspricht einer translationsgleichen Untergruppenbeziehung erster Art zwischen der Raumgruppe  $I4/mmm$  (tI) und  $Immm$  (oI) mit einem Index von 2. Entsprechend handelt es sich bei der beobachteten Phasenumwandlung um einen kontinuierlichen Übergang zweiter Ordnung, wie er im Rahmen einer Gruppen-Untergruppenklassifikation möglich ist. Die Symmetrierniedrigung erfolgt durch Aufspaltung der vierzähligen Drehachse der tetragonalen Phase in zwei orthogonale zweizählige Drehachsen entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse der orthorhombischen Zelle. Die resultierende Gitterverzerrung geht typischerweise mit geringfügigen atomaren Relaxationen einher, die sich in den beobachteten Satellitenreflexen widerspiegeln.<sup>106,107</sup>

Zusätzlich zu den tetragonalen und orthorhombischen ternären intermetallischen Phasen kristallisiert eine weitere Phase aus. Die Phase kristallisiert im W-Typ mit den Gitterparametern  $a = b = c = 3.0348 \text{ \AA}$  und  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , und tritt ausschließlich im Zusammenhang mit der Synthese der ternären Phasen  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  ( $x_{\text{Fe}, \text{nom}} \geq 1$ ) auf. Sie fungiert als Kompensationsphase für überschüssige Metallkomponenten, insbesondere bei Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Hauptphase. Obwohl die chemische Zusammensetzung nicht stöchiometrisch mit dem Eisengehalt der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen übereinstimmt, besteht auch diese Phase ausschließlich aus Aluminium, Eisen und Molybdän. In der Literatur ist diese Phase als  $\tau_2$ -Phase bekannt.<sup>26,33,34,38,39</sup> Ein weiteres Nebenprodukt ist das nicht umgesetzte AlFe ab einem nominalen Eisengehalt von ca.  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.75$ .

Für die Dotierungsvarianten der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phase mit  $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 2.5$  wird der Molybdän-gehalt stöchiometrisch konstant gehalten, während der Aluminium- und der Eisengehalt variiert wird.

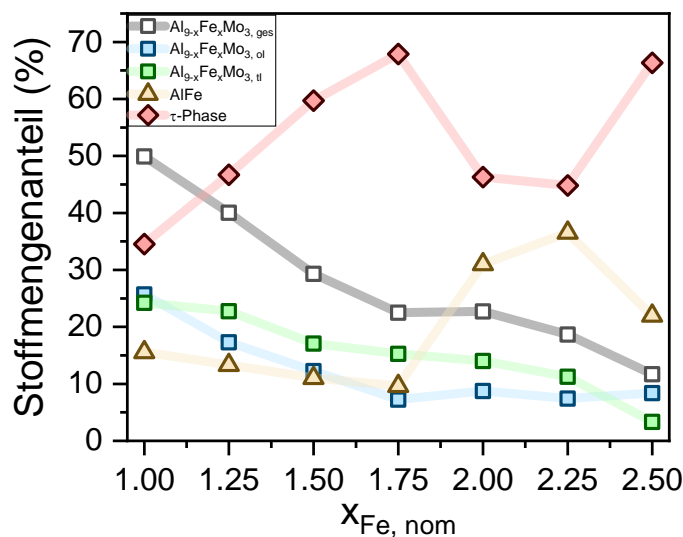
Die erhaltenen Verbindungen mit variierenden Eisengehalten wurden im Anschluss an die Synthese mittels Röntgendiffraktion charakterisiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die einzelnen Diffraktogramme im Anhang angefügt.



**Abbildung 8:** Gitterparameter der *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  Phasen aufgetragen gegen den nominellen  $x_{\text{Fe}}$ -Gehalt. Quadratische Symbole geben die Gitterparameter der orthorhombisch innen-zentrierten Phasen (ol) und Rauten die der tetraedrisch innen-zentrierten Phasen (tl) an. Im oberen Drittel der Abbildung sind die  $c$ -Gitterkonstanten und im mittleren Drittel die  $a$  und  $b$ -Gitterkonstanten der jeweiligen Phasen abgebildet. Im unteren Bereich ist der Vergleich zwischen dem  $c/a$ -Verhältnis der (tl)- und (ol)-Phasen dargestellt. Transparente Kurven dienen der Visualisierung des Trends.

In **Abbildung 8** sind die Gitterparameter der orthorhombischen ( $a_{\text{ol}}$ ,  $b_{\text{ol}}$ ,  $c_{\text{ol}}$ , - quadratische Symbole) und der tetragonalen ( $a_{\text{tl}}$ ,  $c_{\text{tl}}$  - Rauten)  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phase sowie das  $c/a$ -Verhältnis ( $c/a_{\text{ol}}$ ,  $c/a_{\text{tl}}$ ) gegen den nominellen Eisengehalt ( $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$ ) aufgetragen. Betrachtet man zunächst die tetragonale Phase, so fällt auf, dass die Gitterparameter  $a_{\text{tl}}$  und  $c_{\text{tl}}$  über die gesamte Dotierungsreihe nahezu konstant ( $\pm 0.005 \text{ \AA}$ ) bleiben und damit unabhängig vom Eisengehalt sind. Das deutet darauf hin, dass der Einbau von Eisen in die tetragonale Phase keinen Einfluss auf die Kristallstruktur hat. Da das  $c/a_{\text{tl}}$ -Verhältnis ebenso über den Dotierungsbereich konstant bleibt liegt es nahe, dass keine strukturellen Verzerrungen oder anisotrope Änderungen in der tetragonalen Phase vorliegen.

Betrachtet man im nächsten Schritt die orthorhombische Phase, so fällt auf, dass sich diese bis zu einem nominellen Eisengehalt  $< 1.75$  anders als die tetragonale Phase verhält. Die  $b_{ol}$ -Gitterkonstante fällt von einem Wert von  $3.85 \text{ \AA}$  ( $x_{Fe, nom} = 1.0$ ) auf einen Wert von  $3.76 \text{ \AA}$  ( $x_{Fe, nom} = 1.5$ ), wohingegen die  $a_{ol}$ -Gitterkonstante von  $3.66 \text{ \AA}$  ( $x_{Fe, nom} = 1.0$ ) auf einen Wert von  $3.72 \text{ \AA}$  ( $x_{Fe, nom} = 1.5$ ) ansteigt. Bei höheren nominellen Eisenwerten als 1.5 bleiben die Gitterparameter wieder nahezu konstant. Dies deutet auf eine strukturelle Anpassung der orthorhombischen Phase hin, um den Einbau der Eisenatome in die Struktur zu kompensieren. Ab einem Wert von  $x_{Fe, nom} = 1.5$  stabilisieren sich die Gitterparameter  $a_{ol}$  und  $b_{ol}$ . Das deutet darauf hin, dass die Struktur mit Eisen gesättigt ist und kein weiteres Eisen mehr in die orthorhombische Phase eingebaut werden kann. Das  $c/a_{ol}$ -Verhältnis nimmt bis zu einem  $x_{Fe, nom}$ -Wert  $< 1.75$  ab. Ab einem  $x_{Fe, nom}$ -Wert von 1.75 ist das  $c/a_{ol}$ -Verhältnis analog zum  $c/a_{tl}$ -Verhältnis. Neben den Gitterparametern ändern sich auch die Phasenanteile der jeweiligen Phasen zwischen den nominellen  $x_{Fe, nom}$ -Werten von 1 bis 2.5. Die Stoffmengenanteile der jeweiligen Phasen sind in **Abbildung 9** dargestellt.



**Abbildung 9:** Prozentualer Stoffmengenanteil der durch Röntgendiffraktion und Rietveldverfeinerung ermittelten Phasen der *as synthesized*  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  Proben. Auf der x-Achse ist der nominell eingesetzte  $x_{Fe}$ -Gehalt angegeben. Durch Rietveld-Verfeinerung können 4 Phasen identifiziert werden:  $Al_{9-x}Fe_xMo_3, ol$  (blaues Quadrat),  $Al_{9-x}Fe_xMo_3, tl$  (grünes Quadrat), AlFe (orangenes Dreieck) und die  $\tau_2$ -Phase (rote Raute). Zusätzlich ist der Gesamt- $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Anteil angegeben (graue Quadrate), der aus der Summe der Stoffmengenanteile von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3, ol$  und  $Al_{9-x}Fe_xMo_3, tl$  besteht. Alle Punkte sind mit einer *guide-for-the-eye*-Linie miteinander verbunden.

Bis zu einem Eisengehalt  $x_{Fe, nom}$  von 1.75 ist der AlFe-Anteil nahezu konstant und vernachlässigbar gering. Ab einem Wert von 1.75 steigt er signifikant an und nimmt zwischen den  $x_{Fe, nom}$ -Werten 2.25 und 2.5 noch einmal ab.

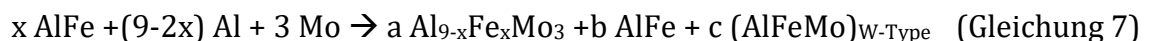
Die  $\tau_2$ -Phase nimmt mit steigendem  $x_{Fe, nom}$ -Gehalt zu. Bei einem  $x_{Fe, nom}$ -Wert von 1.75 ist der maximale Phasenanteil an AlFe erreicht, nimmt im Anschluss erneut ab und steigt bei einem  $x_{Fe, nom}$ -Wert von 2.5 noch einmal an. Der Verlauf der  $\tau_2$ -Phase ist konträr zum Verlauf der AlFe-Phase. Daraus resultiert, dass jeglicher Überschuss zunächst in der  $\tau_2$ -Phase kristallisiert, bevor der AlFe-Anteil steigt.

Mit steigendem  $x_{Fe, nom}$ -Gehalt nehmen sowohl die orthorhombischen als auch die tetragonale

$Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Phasenanteile ab. Bei einem Wert von  $x_{Fe, nom} = 1.75$  stellt sich für die orthorhombische Phase ein Plateau ein, welches über den restlichen Dotierungsbereich bis hin zu  $x_{Fe, nom} = 2.5$  konstant bleibt. Der tetragonale Phasenanteil bleibt zwischen  $x_{Fe, nom} = 1.75$  und 2 zunächst stabil und nimmt mit höheren  $x_{Fe, nom}$ -Werten erneut ab.

Aus den Beobachtungen der Phasenanteile der *as synthesized* Proben ergibt sich, dass es eine kritische Eisenkonzentration zwischen  $x_{Fe, nom} = 1.5$  und 1.75 geben muss. Bis zu diesem Wert nehmen die  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Phasen ab, wohingegen die  $\tau_2$ -Phase zunimmt. Dies zeigt, dass es nur eine begrenzte Löslichkeit von Eisen in den  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Phasen gibt. Sobald die Sättigung erreicht wird, kommt es zur bevorzugten Bildung der  $\tau_2$ -Phase.

Auf Grundlage dieser Beobachtungen kann eine Reaktionsgleichung für die Bildung der ternären Phase in der *as synthesized* Variante formuliert werden (siehe Gleichung 7)



Die jeweiligen Koeffizienten der unterschiedlichen Zusammensetzungen sind in **Tabelle 3** aufgelistet.

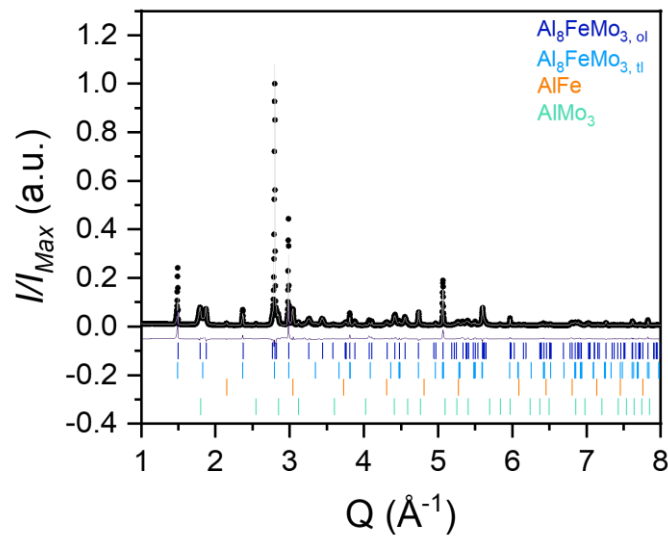
Es ergibt sich für die  $\tau_2$ -Phase eine durchschnittliche Zusammensetzung von etwa 32% ( $\pm 9.7$ ) Aluminium, 38% ( $\pm 9.5$ ) Eisen und 30% ( $\pm 0.8$ ) Molybdän. Diese Werte entsprechen in etwa der stöchiometrischen Zusammensetzung von  $Al_{1.07}Fe_{1.27}Mo_{1.26,33,34,38,39}$

**Tabelle 3:** Phasenzusammensetzungen der *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Proben, sowie die Zusammensetzung der  $\tau_2$ -Phase.

$x_{\text{Fe, nom}}$ ( <i>as synthesized</i> )	$\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$	oI	tI	AlFe	$\tau_2$ -Phase	$\tau_2$ -Phase Zusammensetzung
1.00	50	26	24	16	35	$\text{Al}_{41}\text{Fe}_{28}\text{Mo}_{31}$
1.25	40	17	23	13	47	$\text{Al}_{26}\text{Fe}_{45}\text{Mo}_{29}$
1.50	29	12	17	11	60	$\text{Al}_{37}\text{Fe}_{34}\text{Mo}_{30}$
1.75	22	7	15	10	68	$\text{Al}_{34}\text{Fe}_{38}\text{Mo}_{29}$
2.00	23	9	14	31	46	$\text{Al}_{23}\text{Fe}_{47}\text{Mo}_{31}$
2.25	19	7	11	37	45	$\text{Al}_{16}\text{Fe}_{53}\text{Mo}_{31}$
2.50	12	8	3	22	66	$\text{Al}_{46}\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{30}$

### 3.2.3 Phasenanalyse der thermisch behandelten ternären $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen

Da durch die Synthese im Lichtbogenofen die intermetallischen Verbindungen mit einem großen Temperaturgradienten innerhalb kürzester Zeit abgeschreckt werden, ist eine saubere Kristallisation der Proben nicht möglich. Um diese trotzdem zu gewährleisten, wurden die Proben im Anschluss an die Lichtbogensynthese unter Luftausschluss in einer Quarzglas-Ampulle thermisch nachbehandelt. Für diesen Prozess wurden die Quarzglasampullen mit Pulver der intermetallischen Phase  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  beladen und unter Luftausschluss abgeschmolzen. Im nächsten Schritt wurden die Ampullen auf 600 °C aufgeheizt, für 48 h gehalten und zum Abschluss langsam abkühlen lassen. Jede Ampulle wurde geöffnet, das Pulver fein gemörsert und mittels Röntgendiffraktion analysiert. In **Abbildung 10** ist das p-XRD der thermisch behandelten Probe für die Zusammensetzung  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$  abgebildet.

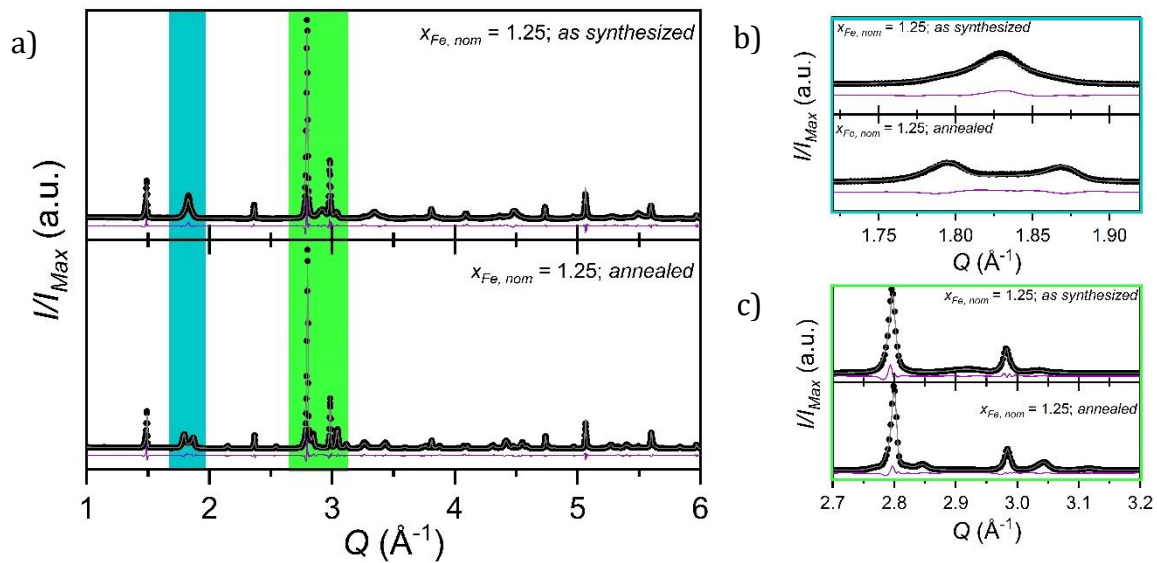


**Abbildung 10:** Pulverröntgendiffraktogramm von *annealed*  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>108</sup> dar.

In diesem Diffraktogramm lassen sich vier unterschiedliche Phasen erkennen. Neben den ternären

$\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen in der tetragonalen und orthorhombischen Modifikation bilden sich auch die intermetallischen Phasen  $\text{AlFe}$  und  $\text{AlMo}_3$  aus.

Im Folgenden soll eine detaillierte Beschreibung der *as synthesized* und der *annealed* Proben erfolgen. Danach werden die Gitterparameter zwischen der orthorhombischen und der tetragonalen Phase diskutiert. Im Anschluss wird näher auf den nominellen Eisengehalt der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen eingegangen.

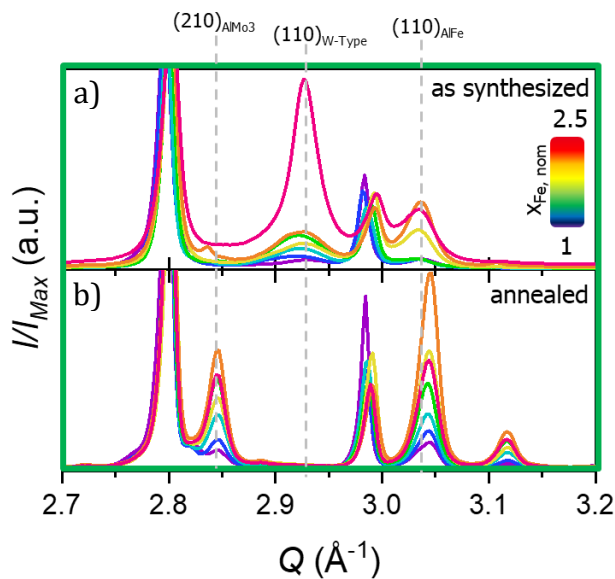


**Abbildung 11:** a) Gegenüberstellung der Pulverröntgendiffraktogramme von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit einem nominellen  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$  der *as synthesized* Probe (oben) und der *annealed* Probe (unten). Zu sehen sind die gemessenen Werte (schwarze Punkte), die Rietfeldverfeinerung (hellgraue Linie) und die Differenzlinie (lila Linie). Für einen direkten Vergleich sind zwei Bereiche besonders markiert. Der blaue Bereich markiert den Abschnitt um  $Q = 1.82 \text{ \AA}^{-1}$ , vergrößert in b) und der grüne Bereich den Abschnitt um  $Q = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$ , vergrößert in c).

In **Abbildung 11a)** sind die normierten Diffraktogramme der *as synthesized* (oben) und *annealed* (unten) Proben mit einem  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  von 1.25 gegenübergestellt.

Um die Unterschiede zwischen den beiden Proben hervorzuheben, werden im weiteren Verlauf zwei Ausschnitte der Diffraktogramme quantitativ näher analysiert. Zum einen wird der Bereich zwischen  $2.7$  und  $3.2 \text{ \AA}^{-1}$  (grün markiert, **Abbildung 11c)** untersucht, um den Einfluss des nominellen Eisengehaltes auf die Phasenverhältnisse der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Proben vor und nach der thermischen Behandlung zu analysieren. Zum anderen wird der Bereich zwischen  $1.72 \text{ \AA}^{-1}$  und  $1.92 \text{ \AA}^{-1}$  (türkis markiert, **Abbildung 11b)** betrachtet, der insbesondere den durch die thermische Behandlung induzierten Übergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase zeigt.

Für eine nähere quantitative Untersuchung der Phasenverhältnisse wurde der Bereich zwischen  $2.7$  und  $3.2 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe **Abbildung 12**) näher analysiert. In dieser Darstellung sind die normierten Pulverröntgendiffraktogramme der *as synthesized* Proben (**Abbildung 12a**) und der *annealed* Proben (**Abbildung 12b**) einander gegenübergestellt. Die Diagramme wurden in Abhängigkeit des nominellen Eisengehaltes  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  übereinandergelegt. Dabei verläuft die Farbskala von violett ( $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1$ ) nach rot ( $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 2.5$ ) für eine nominelle Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ .



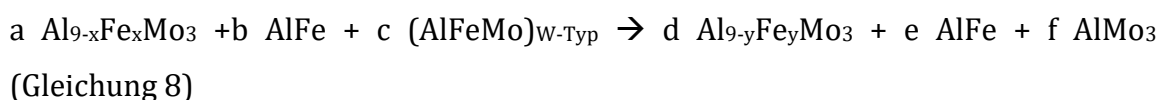
**Abbildung 12:** Ausschnitt zwischen  $Q = 2.7 \text{ \AA}^{-1} - 3.2 \text{ \AA}^{-1}$  aus den gemessenen p-XRD für  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ . Der  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  variiert hier zwischen 1 (lila) bis hin zu 2.5 (rot). Gegenübergestellt sind die *as synthesized* (oben) und die *annealed* (unten) Proben. Für einen besseren Vergleich sind die Hauptreflexe der  $\text{AlMo}_3$ -Phase (210), der  $\tau_2$ -Phase, respektive W-Typ (110) sowie von  $\text{AlFe}$  (110) durch eine grau gestrichelte Linie hervorgehoben.

Mit steigendem Eisengehalt lassen sich bei den *as synthesized* Proben mehrere markante Veränderungen beobachten: Erstens zeigt sich die Ausbildung von Nebenphasen, da die synthetisierten Proben keine rein ternären Phasen sind. Ab einem nominellen Eisengehalt  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} > 1.75$  tritt verstärkt  $\text{AlFe}$  als Nebenprodukt auf. Dessen Hauptreflex (110) ist in **Abbildung 12** deutlich erkennbar. Neben der  $\text{AlFe}$ -Phase bildet sich zusätzlich die  $\tau_2$ -Phase aus. Diese Phase setzt sich zusammen aus überschüssigen Al-, Fe- und Mo-Atomen, die weder in  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  noch in  $\text{AlFe}$  gebunden werden können. Zur Vereinheitlichung der Schreibweise wird sie als  $\text{AlFeMo}$  angegeben. Die Gitterkonstante  $a$  dieser Phase ist in Abhängigkeit von  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  im Anhang (**Tabelle 18**) aufgelistet. Der zugehörige Hauptreflex (110) ist ebenfalls in **Abbildung 12** zu sehen.

Zweitens zeigt sich eine deutliche Verbreiterung der Reflexe: Durch den thermischen Stress, der infolge der schnellen Abkühlung im Lichtbogenofen entsteht, werden insbesondere die Reflexe der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phase ungewöhnlich breit und weichen in ihrer Form deutlich von der typischen *Pseudo-Voigt*-Profilform ab. Stattdessen zeigen sie eine annähernd gaußförmige Form, was ein Hinweis auf eine erhebliche strukturelle Verzerrung ist.

Im Gegensatz zeigen die Reflexe der *annealed* Proben eine deutlich schärfere Profilform und eine geringere Verzerrung (**Abbildung 12b**). Innerhalb des Ausschnittes zwischen  $2.7 \text{ \AA}^{-1}$  und  $3.2 \text{ \AA}^{-1}$  sind besonders zwei Änderungen auffällig. Zum einen verschwindet der Reflex bei ca.  $2.92 \text{ \AA}^{-1}$ , der in den *as synthesized* Proben der  $\tau_2$ -Phase zugeordnet wurde, vollständig. Dies zeigt, dass diese Phase durch Wärmebehandlung vollständig zerfällt. Zum anderen tritt bei etwa  $2.85 \text{ \AA}^{-1}$  ein neuer Reflex auf, der eindeutig dem Hauptreflex (210) der  $\text{AlMo}_3$ -Phase zugeordnet werden kann. Mit steigendem nominellem Eisengehalt nimmt die Intensität dieses Reflexes weiter zu, was auf eine verstärkte Ausbildung der  $\text{AlMo}_3$ -Phase hinweist.

Ein weiterer markanter Unterschied zu den *as synthesized* Proben betrifft den Hauptreflex (110) der  $\text{AlFe}$ -Phase. Dieser verschiebt sich in Richtung höherer  $Q$ -Werte, was einer Verringerung der Gitterkonstante  $a$  entspricht. Eine solche Kontraktion lässt darauf schließen, dass der Eisengehalt in der  $\text{AlFe}$ -Verbindung nach dem Ausheilprozess zugenommen hat. Insgesamt lassen sich die Beobachtungen durch folgende Reaktionsgleichung (Gleichung 8) zusammenfassen:

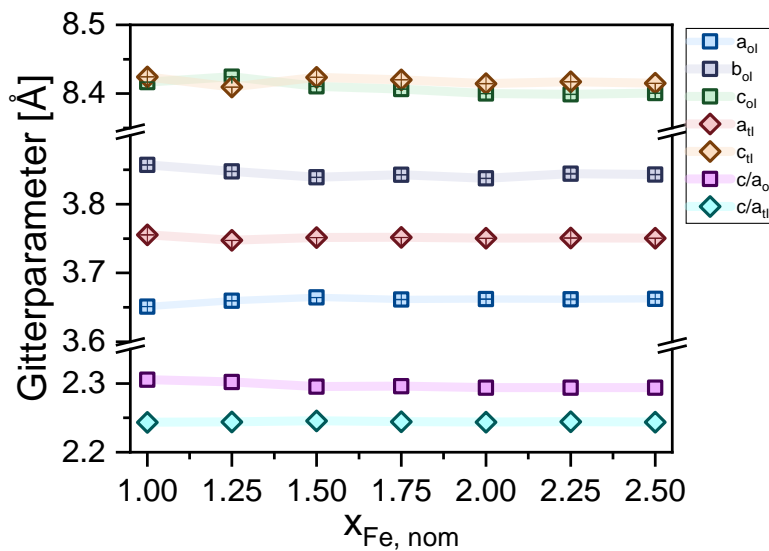


Die Koeffizienten aus Gleichung 8 sind in **Tabelle 4** zusammengefasst:

**Tabelle 4:** Phasenzusammensetzungen der *annealed*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Proben.

$x_{\text{Fe}, \text{nom}}$ ( <i>annealed</i> )	$\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$	oI	tI	AlFe	AlMo <sub>3</sub>
1	61	45	16	33	6
1.25	50	33	17	41	9
1.5	38	23	15	50	12
1.75	28	16	12	58	14
2	26	15	11	64	10
2.25	19	13	6	72	9
2.5	26	16	10	62	12

Betrachtet man die Gitterparameter der orthorhombischen und tetragonalen Phase, so bleibt  $c$  über den gesamten Dotierungsbereich nahezu konstant. Gleiches gilt für die  $a_{tI}$ -Gitterparameter. Unterschiede zeigen sich hingegen bei den  $a_{oI}$ - und  $b_{oI}$ -Gitterparametern: Während bei den *annealed* Proben die  $b_{oI}$ -Gitterkonstante schrumpft, nimmt die  $a_{oI}$ -Gitterkonstante zu. Dadurch nähert sich deren Mittelwert dem der tetragonalen  $a_{tI}$ -Gitterkonstante an. Die Gitterparameter der *annealed* Proben sind in **Abbildung 13** abgebildet.

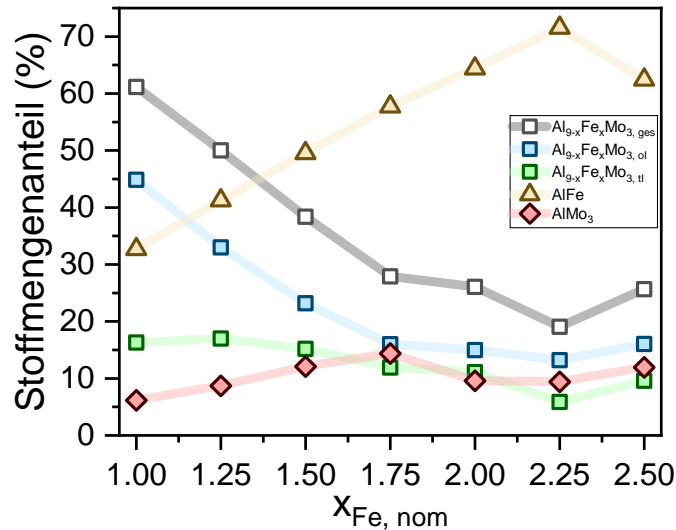


**Abbildung 13:** Gitterparameter der *annealed*  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  Phasen aufgetragen gegen den nominellen  $X_{Fe, nom}$ -Gehalt. Quadratische Symbole geben die Gitterparameter der orthorhombisch innen-zentrierten Phasen (ol) und Rauten die der tetraedrisch innen-zentrierten Phasen (tl) an. Im oberen Drittel der Abbildung sind die  $c$ -Gitterkonstanten und im mittleren Drittel die  $a$  und  $b$ -Gitterkonstanten der jeweiligen Phasen abgebildet. Im unteren Bereich ist der Vergleich zwischen dem  $c/a$ -Verhältnis der (tl) und (ol)-Phasen dargestellt. Alle Punkte sind mit einer *guide-for-the-eye*-Linie miteinander verbunden.

Diese Veränderungen lassen sich im Dotierungsbereich unterhalb von  $X_{Fe, nom} = 1.5$  beobachten. Ab diesem Wert bleiben die Gitterparameter konstant. Ein ähnlicher Trend zeigt sich beim  $c/a$ -Verhältnis: Während das  $c/a_{tl}$ -Verhältnis über den gesamten Dotierungsbereich konstant bleibt, sinkt das  $c/a_{ol}$ -Verhältnis für  $X_{Fe, nom} < 1.5$  zunächst ab und stabilisiert sich ab einem Wert von 1.5. Daraus lässt sich ableiten, dass die tetragonale Phase durch den Ausheilprozess kaum beeinflusst wird. Sie entspricht nahezu einer Linienverbindung mit  $X_{Fe} = 0.5$  und besitzt keine Phasenbreite. Im Gegensatz dazu zeigt die orthorhombisch innen-zentrierte Phase eine deutliche Phasenbreite. Der Ausheilprozess, der mit einer eutektoiden Zerfallsreaktion einhergeht, führt zu einer Stabilisierung dieser Phase bei  $X_{Fe, nom} = 1.5$ .

Während des Ausheilens können Eisenatome auf energetisch günstigere Positionen innerhalb der Struktur diffundieren. Überschüssiges Eisen wird in Form von AlFe ausgeschieden. Ein Vergleich zwischen den *as synthesized* Proben (bei denen die Kristallstruktur durch schnelles Abschrecken eingefroren wird) und den *annealed* Proben zeigen deutlich: Durch den Ausheilprozess bildet sich die orthorhombische Phase in einer thermodynamisch stabileren Struktur aus, was zu einer Stabilisierung der Gesamtphase führt.

Analog zu den *as synthesized* Proben wurden auch die *annealed* Proben mit Hilfe der Röntgendiffraktion charakterisiert. In **Abbildung 14** sind die Phasenanteile in Stoffmengenprozent gegen den nominellen Eisengehalt  $x_{Fe, nom}$  aufgetragen.



**Abbildung 14:** Prozentualer Stoffmengenanteil der durch Röntgendiffraktion und Rietfeldverfeinerung ermittelten Phasen der *annealed*  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  Proben. Auf der x-Achse ist der nominelle eingesetzte  $x_{Fe, nom}$ -Gehalt angegeben. Durch die Rietveld-Verfeinerung können vier Phasen identifiziert werden:  $Al_{9-x}Fe_xMo_3, ol$  (blaues Quadrat),  $Al_{9-x}Fe_xMo_3, tl$  (grünes Quadrat), AlFe (orangenes Dreieck) und  $AlMo_3$  (rote Raute). Zusätzlich ist ein Gesamt  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Anteil angegeben (graue Quadrate) der aus der Summe der Stoffmengenanteil von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3, ol$  und  $Al_{9-x}Fe_xMo_3, tl$  besteht. Alle Punkte sind mit einer *guide-for-the-eye*-Linie miteinander verbunden.

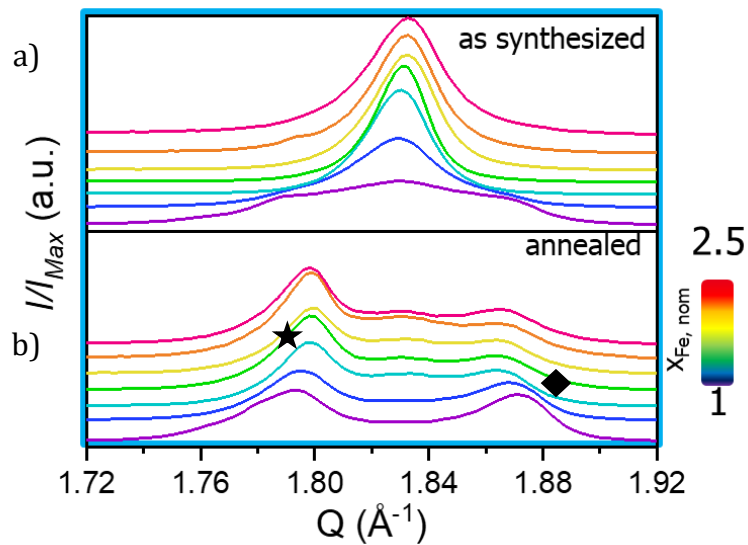
Im Vergleich zu den *as synthesized* Proben fällt besonders auf, dass die  $\tau_2$ -Phase nach der thermischen Behandlung vollständig verschwunden ist. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der  $\tau_2$ -Phase um eine metastabile Phase handeln muss. Über eine eutektoidische Zerfallsreaktion zersetzt sich die  $\tau_2$ -Phase in die energetisch günstigeren und stabileren Phasen: AlFe und  $AlMo_3$ . Die  $AlMo_3$ -Phase bildet sich verstärkt bis zu einem  $x_{Fe, nom}$  von 1.75 aus. Ab diesem Punkt bleibt ihr Stoffmengenanteil nahezu konstant. Zusätzlich entsteht im ausgeheilten Zustand auch die AlFe-Phase, deren Anteil mit zunehmendem nominellem Eisengehalt nahezu linear ansteigt. Nur bei  $x_{Fe, nom} = 2.5$  ist ein deutlicher Rückgang des Phasenanteils zu beobachten.

Ein weiterer interessanter Aspekt betrifft die  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Phasen. Auch hier zeigen sich Unterschiede zwischen dem *as synthesized* und dem *annealed* Zustand. In den unbehandelten Proben verlaufen die tetragonale und die orthorhombischen  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Phasen nahezu parallel zum nominellen Eisengehalt, mit einem maximalen Unterschied von etwa 10 n.-%.

Nach dem Ausheilen zeigt sich jedoch deutlich ein verändertes Bild: Die tetragonale Phase weist über den gesamten Dotierungsbereich hinweg einen nahezu konstanten Phasenanteil auf. Im Gegensatz dazu nimmt der Phasenanteil der orthorhombischen Phase nach dem Ausheilen bei  $x_{Fe, nom} = 1$  stark zu. Dies entspricht etwa einer Verdopplung im Vergleich zum *as synthesized* Zustand. Mit weiter steigendem  $x_{Fe, nom}$ -Gehalt nimmt dieser Anteil deutlich ab, bis er bei einem Wert von 1.75 ein Plateau erreicht, dessen Phasenanteil analog zu dem der tetragonalen Phase ist.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass sich ab einem nominellen Eisengehalt von ca. 1.75 eine strukturelle Ordnung in den *annealed* Proben einstellt. Insgesamt zeigt sich, dass durch den Ausheilprozess die metastabile  $\tau_2$ -Phase verschwindet und sich in die thermodynamisch stabilen Phasen AlFe und AlMo<sub>3</sub> umwandelt, wobei insbesondere der Anteil der AlFe deutlich zunimmt. Gleichzeitig stabilisieren sich die Al<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub>-Phasen, ähnlich wie im *as synthesized* Zustand, ab einem  $x_{Fe, nom}$  von 1.75.

Neben den bereits diskutierten Veränderungen in der Phasenzusammensetzung lassen die Diffraktogramme gemäß **Abbildung 11**, die den Vergleich zwischen einer *as synthesized* und einer *annealed* Probe bei  $x_{Fe, nom}=1.25$  zeigen, auch strukturelle Unterschiede erkennen. Dies betreffen insbesondere die Reflexformen und -positionen. Um die Veränderungen detailliert zu analysieren, wird im Folgenden die Entwicklung charakteristischer Reflexe mit steigendem nominellem Eisengehalt näher betrachtet.



**Abbildung 15:** Ausschnitt zwischen  $Q = 1.72 \text{ \AA}^{-1} - 1.92 \text{ \AA}^{-1}$  aus den gemessenen Pulverröntgendiffraktogrammen für  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ . Der  $x_{\text{Fe, nom}}$  liegt hier zwischen 1 (lila) bis hin zu 2.5 (rot). Gegenübergestellt sind die *as synthesized* (oben) und die *annealed* (unten) Proben. Der Bereich zeigt den (101)-Reflex der tetragonalen Phase bei der *as synthesized* Probe sowie den (011)-Reflex (Stern) und den (101)-Reflex (Raute) der orthorhombischen Phase, welcher besonders ausgeprägt in der *annealed* Probe ist.

Zur genaueren Diskussion der strukturellen Unterschiede ist in **Abbildung 15a**) der (101)-Reflex der tetragonalen, intermetallischen Phase dargestellt. Mit steigendem nominellen Eisengehalt  $x_{\text{Fe, nom}}$  nimmt die Intensität dieses Reflexes deutlich zu. Bereits bei einem  $x_{\text{Fe, nom}}$  von 1 ist der (101)-Reflex klar erkennbar und weist zusätzlich Satellitenreflexe auf, die einer orthorhombischen Verzerrungsvariante zugeordnet werden können. Mit steigendem  $x_{\text{Fe, nom}}$  verschwindet diese Verzerrungsvariante zunehmend zugunsten einer stabileren tetragonalen Struktur.

Allerdings bleiben auch in dieser Phase die Reflexe sehr breit und weichen von einem idealtypischen Reflexprofil ab. Dieses Profil wird wesentlich durch die Homogenität der Probe sowie die Kristallitgröße beeinflusst. Nach dem Ausheilungsprozess überwiegen die Reflexe der orthorhombischen Struktur.

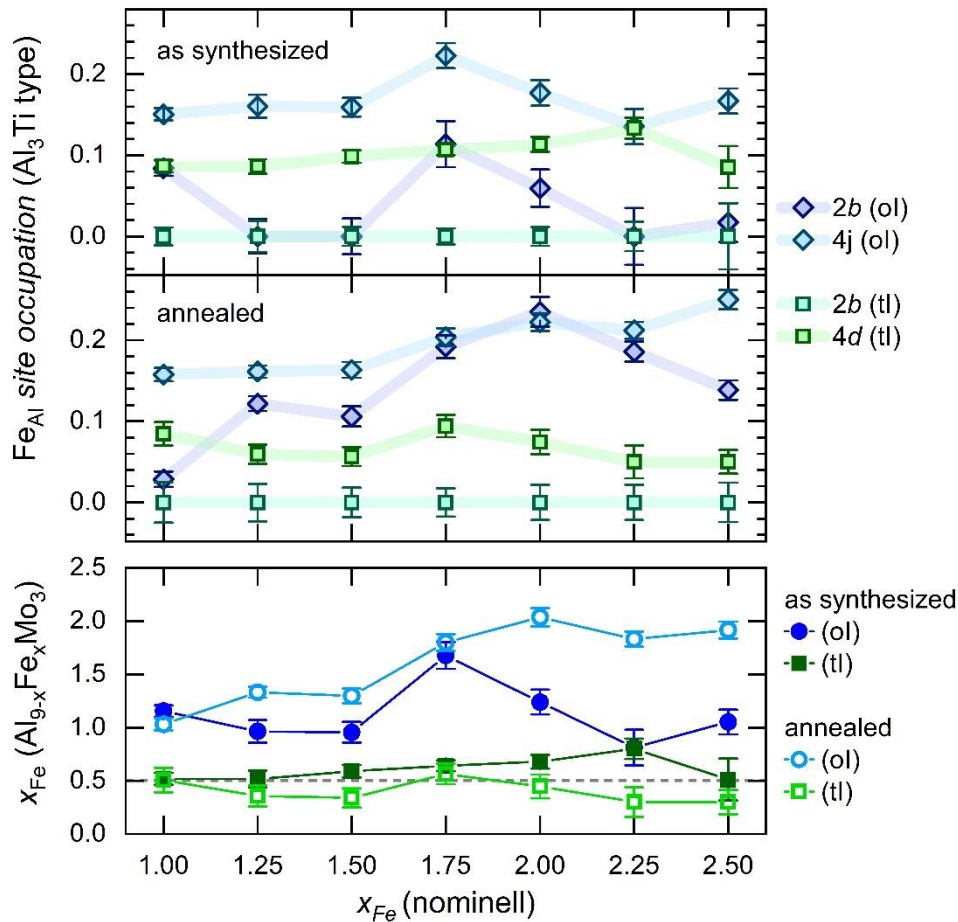
In **Abbildung 15b**) ist der Bereich  $Q = 1.72 \text{ \AA}^{-1} - 1.92 \text{ \AA}^{-1}$  der *annealed* Proben dargestellt. Hier sind der (011)-Reflex (markiert mit einem Stern) sowie der (101)-Reflex (mit Raute markiert) hervorgehoben. Die Abbildung zeigt deutlich den Übergang von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase sowie eine zunehmende asymmetrische Verzerrung der orthorhombischen Struktur mit steigendem nominellem Eisengehalt. Die zunehmende Intensität des (011)-Reflexes und die gleichzeitige Abschwächung des (101)-Reflexes deuten

darauf hin, dass Eisen bevorzugt in die Gitterrichtung eingebaut wird, die entlang der  $a$ -Achse liegt. Dies weist auf eine anisotrope Gitterverzerrung hin. Wie auch im guten Einklang mit der Literatur nimmt Eisen bevorzugt die zuvor beschriebenen Substitutionsplätze ein.<sup>109</sup>

Trotz dieser Erkenntnisse bleibt eine zentrale Fragestellung bislang unbeantwortet: Die exakte Zusammensetzung der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen.

Diese Fragestellung kann mithilfe von Pulverröntgendiffraktion in Kombination mit der Rietveld-Analyse beantwortet werden. Die entsprechenden experimentellen Ergebnisse sind in **Abbildung 16** dargestellt und werden im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert.

Im oberen Teil der **Abbildung 16** sind die kristallographischen Positionen der Eisenbesetzung im  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Typ für die *as synthesized* und die *annealed* Proben dargestellt. Auf der x-Achse ist der nominelle Eisengehalt aufgetragen. Auf der y-Achse ist der Anteil an Eisen aufgetragen, welcher in die Struktur auf die unterschiedlichen Wyckoff-Positionen eingebaut werden kann.



**Abbildung 16:** Darstellung der Fe-Besetzung im  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Typ der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen mit einem nominellen Eisengehalt zwischen 1 und 2,5. Die obere Grafik zeigt die Gitterplatzbesetzung der *as synthesized* Proben, die mittlere Grafik zeigt die Gitterplatzbesetzung der *annealed* Proben. Betrachtet werden jeweils die Wyckoff-Positionen  $2b$  und  $4d$  für die (tl) sowie  $2c$  und  $4j$  der (ol)-Phasen. Die untere Grafik zeigt den effektiven Eisengehalt für die (tl)- und (ol)-Phasen der *as synthesized* und *annealed* Proben. Blaue Farben beziehen sich in der gesamten Grafik auf die (tl)-Phasen und grüne Farben auf die (ol)-Phasen.

In den *as synthesized* Proben ist klar zu erkennen, dass sowohl in der tetragonalen als auch in der orthorhombischen Phase die  $4j$  Position besetzt wird. In der tetragonalen Phase wird über den gesamten Dotierungsbereich die  $2b$  Position nicht besetzt. In der orthorhombischen Phase wird die  $2b$  Position zu gewissen Teilen stochastisch besetzt. Allerdings lassen

sich hier keine klaren Gesetzmäßigkeiten finden. Der Anteil an Eisen auf der  $4j$  Position der tetragonalen Phase bleibt über den kompletten Dotierungsbereich bei einem Wert von  $x_{Fe} = 0.5$  konstant. Auf der  $4j$  Position in der orthorhombischen Phase steigt der Eisengehalt zunächst bis zu einem  $x_{Fe, nom}$ -Wert von 1.75 an und fällt im Anschluss auf den Ausgangswert von  $x_{Fe, nom} = 1$  ab.

Nach der thermischen Behandlung der Proben verändern sich sowohl die Zusammensetzung als auch die Verteilung des Eisens innerhalb der orthorhombischen und der tetragonalen Phase. In der tetragonalen Phase wird, wie bereits bei den *as synthesized* Proben beobachtet, auf der  $2b$ -Position kein Eisen eingebaut. Bei einem nominellen Eisengehalt von  $x_{Fe, nom} = 1.75$  entspricht der tatsächliche Eisengehalt in dieser Phase etwa dem einer Probe mit einem nominellen Wert von 1. Für alle darüberhinausgehenden nominellen Eisengehalte lässt sich feststellen, dass etwa 20% weniger Eisen eingebaut wird als dem nominellen Wert entspricht.

In der orthorhombischen Phase hingegen steigt die Menge des eingebauten Eisens mit zunehmendem nominellem Eisengehalt. Dieser Anstieg verläuft in der  $4j_{ol}$ -Position kontinuierlich, während er in der  $2b_{ol}$ -Position bis zu einem  $x_{Fe, nom} = 2$  zunimmt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Ausheilungsprozess bei höheren nominellen Eisengehalten zu einer Stabilisierung der orthorhombischen Phase durch die verstärkte Integration von Eisen führt.

Im unteren Teil der **Abbildung 16** ist der Gesamtgehalt an Eisen in den  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Phasen sowohl in der orthorhombisch als auch der tetragonal innenzentrierten Phase aufgetragen. Auch hierbei wird zwischen *as synthesized* und *annealed* unterschieden, allerdings werden hier nicht mehr die einzelnen kristallographischen Positionen unterschieden.

In der Abbildung sind die *as synthesized* Phasen mit ausgefüllten Symbolen dargestellt und die ausgeheilten Phasen mit leeren Symbolen. Die tetragonalen Phasen sind mit rechteckigen Symbolen dargestellt, wohingegen die orthorhombische Phase mit runden Symbolen dargestellt wird.

Betrachtet man zunächst die *as synthesized* Proben, so zeigt sich, dass die tetragonale innenzentrierte Phase einen konstanten tatsächlichen Eisen-Gehalt von  $x_{Fe} = 0.5$  aufweist. Die orthorhombisch innenzentrierte Phase hingegen erreicht einen tatsächlichen Eisengehalt von

$x_{Fe} = 1.6$  bei einem nominellen Eisengehalt von  $x_{Fe, nom} = 1.75$ . Bei einem höheren nominellen Eisengehalt sinkt der tatsächliche Eisengehalt wieder auf  $x_{Fe} = 1.0$ .

Ein abweichendes Verhalten zeigt sich nach thermischer Behandlung der Proben. Der tatsächliche Eisengehalt der tetragonalen Phase bleibt unverändert bei  $x_{Fe} = 0.5$  und entspricht damit dem Verhalten der *as synthesized* Proben. Jedoch zeigt die orthorhombisch innenzentrierte Phase ein gegensätzliches Verhalten. Bis zu einem nominellen Eisengehalt von  $x_{Fe, nom} = 2$  bleibt das Verhältnis  $x_{Fe, nom}/x_{Fe} = 1$ , d.h. der tatsächliche Gehalt entspricht dem nominellen. Erst bei höheren nominellen Eisengehalten stellt sich ein Sättigungswert des tatsächlichen Eisengehaltes von  $x_{Fe} = 1.8$  ein.

Basierend auf der Rietveldverfeinerung der Röntgendiffraktionsdaten wurde die Fe-Besetzung auf den beiden kristallographischen Al-Positionen (Al1: 2b, Al2: 4d im tetragonalen  $Al_3Ti$ -Strukturtyp) für die tetragonale und orthorhombische Phase quantifiziert. In der tetragonalen Phase erfolgt die Substitution bevorzugt auf der Al2-Position, wobei die Besetzung mit  $x_{Fe} = 0.5$  weitgehend konstant bleibt. Die Al1-Position (2b) bleibt in dieser Phase weitgehend unbesetzt durch Eisen, was durch die nahezu konstanten Gitterparameter über den gesamten Dotierungsbereich unterstützt wird.

In der orthorhombisch verzerrten Modifikation hingegen findet eine zusätzliche Substitution auf beiden Positionen statt. Mit zunehmendem Eisengehalt steigt die Fe-Besetzung auf der Al1-Position auf bis zu 0.6, während die Al2-Position mit maximal 1.2 besetzt wird. Daraus ergibt sich eine maximale Gesamtbesetzung von  $x_{Fe} = 1.8$ , was gut mit der experimentell beobachteten Sättigung der orthorhombischen Phase bei  $x_{Fe, nom} = 1.75$  korreliert. Die stärkere Substitution auf der Al1-Position steht in engem Zusammenhang mit der beobachteten strukturellen Verzerrung in der (oI)-Phase.

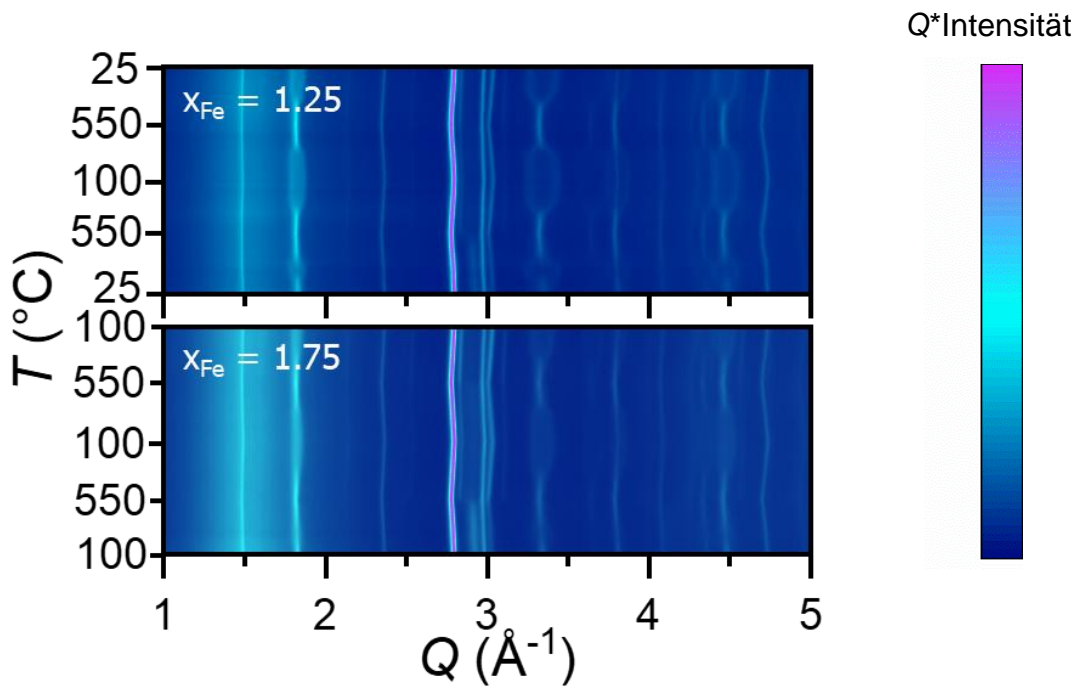
Diese Ergebnisse werden zusätzlich durch DFT-Rechnungen zur Bildungsenergie unterstützt, die zeigen, dass bei niedrigem Fe-Gehalt die Besetzung der Al2-Position energetisch bevorzugt ist, während bei höheren Dotierungen auch die Al1-Position zunehmend besetzt wird.<sup>100</sup>

Daraus lässt sich für die Phasenstabilität folgendes ableiten: Die (tI)-Phase ist eine Linienphase mit festem Eisengehalt von  $x_{Fe} = 0.5$ , unabhängig vom Syntheseverfahren. Die (oI)-Phase hingegen zeigt eine deutlich stärkere Abhängigkeit des Eisengehaltes vom nominellen

$x_{Fe, nom}$ -Wert, insbesondere nach der thermischen Behandlung. Die Bildung der  $\tau_2$ -Phase bei  $x_{Fe, nom} \geq 1$  in den *as synthesized* Proben lassen darauf schließen, dass überschüssiges Eisen nicht vollständig in die (oI)-Phase eingebaut wird, wodurch sich der Eisengehalt der (oI)-Phase erhöht. Entsprechend ist die orthorhombisch innenzentrierte Phase mit höheren Eisengehalten (bis  $x_{Fe} = 1.8$ ) verknüpft, während die tetragonal innenzentrierte Phase bei einem konstanten  $x_{Fe} = 0.5$  verbleibt.

### 3.3 Strukturelle Untersuchung von $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ mittels Hochtemperatur-XRD

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Ergebnisse der Raumtemperatur Röntgendiffraktogramme mittels Rietveldverfeinerung der Pulverproben diskutiert. Im folgenden Abschnitt soll näher auf die Hochtemperatur-Röntgendiffraktion (HT-XRD) eingegangen werden. Hierfür wird jeweils eine Probe mit einem nominellen Eisengehalt von 1.25 und 1.75 verwendet. Diese Proben wurden in zwei aufeinander folgenden Heizzyklen jeweils auf 550 °C erhitzt. Zwischen den beiden Heizzyklen wurde auf 100 °C abgekühlt. Die Diffraktogramme wurden in Abständen von 25 °C unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Für vergleichbare Daten wurde die Probe bei jeder Temperatur für 1 h gemessen. Diese Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme sind in **Abbildung 17a)** und **b)** als Konturdiagramm dargestellt. Dabei ist die gemessene Temperatur gegen die jeweilige Intensität aufgetragen. Die Farbskala reicht hierbei von dunkelblau (wenig Intensität) über türkis (mittlere Intensität) bis hin zu violett (hohe Intensität). Die Proben wurden jeweils in einer Quarzglas-Kapillare gemessen, welche mit einem Intensitätsbeitrag zwischen  $1 - 2 \text{ \AA}^{-1}$  zur Gesamtintensität beiträgt. Dieser Beitrag wurde mittels Untergrundkorrektur, durch Subtraktion einer modellierten Quarzglas-Ampulle, weitestgehend eliminiert. Ein gewisser Restbeitrag ist in dem angegebenen Bereich noch zu erkennen. Aufgrund der geringen Intensität bei größeren Winkeln wird in den folgenden Abbildungen nur der Ausschnitt zwischen  $1 - 5 \text{ \AA}^{-1}$  gezeigt.



**Abbildung 17:** Hochtemperaturdiffraktogramme der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen mit einem nominellen Eisengehalt von  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$  (oben) und  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.75$  (unten). Die Diffraktogramme wurden in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C bis hin zu 550 °C mit jeweils zwei Heiz- und Kühlzyklen gemessen. Für eine bessere Differenzierung der Reflexe zwischen Probe und Kapillare wurde die Intensität  $I$  mit  $Q$  multipliziert.

Alle Reflexpositionen stimmen mit den bei Raumtemperatur gemessenen p-XRD überein, welche auf Flächenträgern gemessen wurden. Die entsprechenden Abbildungen sind im Anhang zu finden. Charakteristisch für den Temperaturverlauf ist die thermische Ausdehnung der Elementarzelle bei steigenden Temperaturen. Dies äußert sich in einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren Beugungswinkeln. Beim Abkühlen kehrt sich dieser Effekt um, die Zelle kontrahiert wieder. Die Reflexe der ternären intermetallischen Phase bleiben über den gesamten Temperaturbereich erhalten, was auf eine thermisch stabile Kristallstruktur schließen lässt.

Ab einer Temperatur von ca. 500 °C ist zu erkennen, dass der Hauptreflex der metastabilen  $\tau_2$ -Phase

( $Q = 2.92 \text{ \AA}^{-1}$ , 110) verschwindet. Im Gegenzug tritt der Hauptreflex der thermodynamisch stabilen  $\text{AlMo}_3$  Phase ( $Q = 2.85 \text{ \AA}^{-1}$ , 210) in den Vordergrund. Dies deutet auf einen Zerfall der  $\tau_2$ -Phase zugunsten der stabileren Randphasen hin.

**Tabelle 5:** Reflexpositionen der tetraedrisch innenzentrierten (tI) und der orthorhombisch Innenzentrierten (oI) Phase, welche im Konturplot die mikrostrukturellen Verzerrungen visualisieren.

Reflexposition (tI)	101		200		202		211		105		213	
$Q (\text{\AA}^{-1})$	1.82		3.32		3.64		3.79		4.07		4.34	
Reflexposition (oI)	011	101	020	200	022	202	121	211	015	105	123	213
$Q (\text{\AA}^{-1})$	1.78	1.86	3.23	3.42	3.56	3.73	3.74	3.85	4.05	4.09	4.28	4.40

Eine weitere Gemeinsamkeit beider Proben liegt in der mikrostrukturellen Verzerrung spezifischer Reflexpositionen, wie sie in **Tabelle 5** aufgelistet sind.

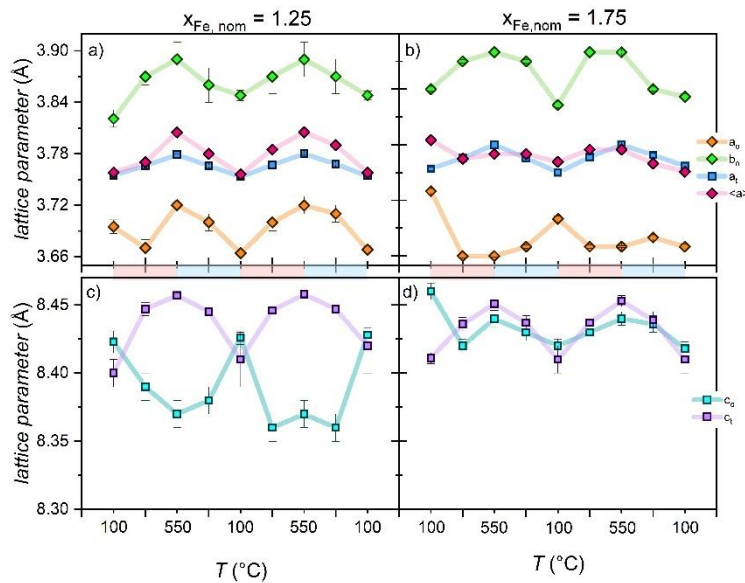
Betrachtet man diese Reflexpositionen im Konturplot, lässt sich eine temperaturabhängige Aufspaltung und anschließende Rekombination der Reflexe beobachten. Diese elastische, anisotrope strukturelle Verzerrung der Reflexe tritt bereits während des ersten Aufheizprozesses auf.

Bei etwa 300 °C erfolgt eine reversible Phasenumwandlung von der orthorhombischen in die tetragonale Phase, erkennbar am Reflex bei  $Q \sim 1.82 \text{\AA}^{-1}$  (101). Diese Transformation ist mit einem Symmetrieübergang von  $Immm \rightarrow I4/mmm$  verbunden. Neben diesen strukturellen Effekten hat auch die jeweilige Dotierung einen erheblichen Einfluss auf das thermische Verhalten der Proben.

Bei der Probe mit  $x_{Fe, nom} = 1.25$  zeigt sich bereits bei Temperaturen um 200 °C eine deutliche Aufspaltung der Reflexe, was auf eine Phasenumwandlung von der tetragonalen zur orthorhombischen Phase hinweist. Ab etwa 350 °C beginnt die reversible Phasenumwandlung in die (oI)-Phase. Nach dem Erreichen von 550 °C und dem anschließenden Abkühlen auf 100 °C erfolgt bei ca. 350 °C erneut eine Aufspaltung zurück in die orthorhombische Phase. Diese reversible mikrostrukturelle Verzerrung ist auch im zweiten Heiz-/Kühlzyklus deutlich erkennbar. Die  $\tau_2$ -Phase verschwindet vollständig bei Temperaturen über 425 °C und bildet sich beim Abkühlen nicht wieder aus. Stattdessen entstehen hauptsächlich AlFe und AlMo<sub>3</sub>. Das überschüssige Eisen wird in die (oI)-Phase Al<sub>9-x</sub>Fe<sub>x</sub>Mo<sub>3</sub> mit einem maximalen Eisengehalt von  $x_{Fe, max} \leq 1.8$  eingebaut.

Im Gegensatz dazu zeigt sich bei der höher dotierten Probe mit einem nominellen Eisengehalt von  $x_{Fe, nom} = 1.75$  ein abweichendes Verhalten. Während des ersten Aufheizens tritt bis 200 °C keine Aufspaltung der Reflexe auf, auch nicht für die orthorhombischen charakteristischen Reflexpositionen in **Tabelle 5**. Offenbar wird durch den höheren Eisengehalt die Phasenumwandlung zunächst unterdrückt. Erst beim Abkühlen kommt es bei ca. 350 °C zur Phasenumwandlung der tetragonalen in die orthorhombische Phase. Diese Umwandlung erfolgt reversibel, ist jedoch abhängig von der Eisenkonzentration. Auffällig ist außerdem, dass die beobachtete elastische Modulation nicht durch den Zerfall der  $\tau_2$ -Phase in AlFe und AlMo<sub>3</sub> beeinflusst wird, da sie auch im zweiten Heiz-/Kühlzyklus vollständig auftritt.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass bei etwa 500 °C der maximale Eisengehalt ( $x_{Fe, max} = 1.8$ ) für die Stabilisierung der (ol)-Phase erreicht ist. Die bekannten Volumendiffusionstemperaturen von Aluminium ( $\sim 275$  °C<sup>110</sup>) und Eisen ( $\sim 631$  °C<sup>111</sup>) deuten darauf hin, dass bei 500 °C Diffusionsprozesse maßgeblich zum Phasenverhalten beitragen. Das Abschrecken (Quenching) der Proben kann eine spinodale Entmischung begünstigen, die zur Ausbildung lamellarer Strukturen führt. Darüber hinaus kann es zu einer erhöhten Konzentration struktureller Defekte, insbesondere von Versetzungen und Verspannungen an Korngrenzen oder Phasengrenzen, kommen. Das gleichmäßige Abkühlen der Proben trägt zur Reduzierung der Spannungen an den Phasengrenzen bei. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse sind in **Abbildung 18** die Gitterparameter der jeweiligen Phasen zusammengefasst dargestellt.



**Abbildung 18:** Temperaturabhängiges Verhalten der Gitterparameter der orthorhombischen und tetragonalen Phasen der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Verbindungen. Die Abbildungen a) und c) beziehen sich auf Proben mit einem nominellen Eisengehalt von 1.25 während in den Abbildungen b) und d) Proben mit einem Eisengehalt von 1.75 dargestellt sind. Abbildung a) und b) zeigen die Gitterparameter  $a$  und  $b$  sowie den gemittelten Parameter  $\langle a \rangle$ . In den Abbildungen c) und d) sind jeweils die Gitterparameter  $c$  dargestellt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 100 °C und 550 °C durchgeführt, jeweils über zwei Heiz- und Kühlzyklen. Rote und blaue Markierungen in den Diagrammen kennzeichnen den Heiz- und Kühlzyklus während der Messungen.

Für eine übersichtlichere Darstellung wurden neun der insgesamt knapp 80 Röntgendiffraktogramme mittels Rietveldverfeinerung analysiert. Dafür wurden jeweils die Start- und Endtemperaturen des Temperaturzyklus (100 °C), sowie  $T_{Max}$  (550 °C) und eine weitere Temperatur in der Mitte (350 °C), verwendet. In **Abbildung 18a)** & c) sind die Gitterparameter der Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$  und in **Abbildung 18b)** & d) die Gitterparameter der Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.75$  abgebildet. Die Indizes  $x_o$  und  $x_t$  stellen die Gitterparameter der tetragonalen (tI) und orthorhombischen (oI) Phase dar.

Sowohl bei der ternären, intermetallischen  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  – Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$  als auch bei der Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.75$  ist zu erkennen, dass die Gitterparameter  $a_t$  und  $c_t$  jeweils ein ähnliches Verhalten zeigen. Mit steigender Temperatur nimmt die thermische Schwingungsamplitude der Atome im Kristallgitter zu, was zu einer Expansion des Gitters und damit zu einer Vergrößerung der Gitterparameter führt. Durch das Abkühlen komprimiert die Zelle erneut und die Gitterparameter werden kleiner.

Unterschiede dazu lassen sich in der orthorhombischen Phase feststellen. Betrachtet man zunächst **Abbildung 18a)**, in welcher die Gitterparameter  $a_o$ ,  $b_o$  sowie  $\langle a \rangle$  der

intermetallischen Phase mit  $x_{Fe, nom} = 1.25$  abgebildet sind, so folgen diese klar dem Trend des Gitterparameters  $a_t$ . Mit steigender Temperatur kommt es zu einer thermischen Expansion, wobei sowohl die  $a$ - als auch die  $b$ -Achse wachsen. Auffällig ist jedoch, dass die  $a$ -Achse zu Beginn des ersten Heizzyklus zunächst eine leichte Kontraktion zeigt, bevor sie der erwarteten thermischen Ausdehnung folgt. Dies deutet darauf hin, dass die orthorhombische Verzerrung erst nach dem Überschreiten einer Aktivierungsbarriere wirksam wird. Im Vergleich zur  $b$ -Achse ist die  $a$ -Achse im orthorhombischen Gittersystematisch kürzer.

Da das Eisen-Atom einen kleineren Radius ( $r_{Fe} = 1.24 \text{ \AA}$ )<sup>112</sup> als das Aluminium-Atom ( $r_{Al} = 1.41 \text{ \AA}$ )<sup>112</sup> besitzt, ist eine bevorzugte Substitution spezifischer Al-Positionen mit engerem lokalem Gitterumfeld energetisch plausibel. Dies spiegelt sich in der orthorhombischen Struktur durch eine beobachtbare Abweichung der Eisen-Position von der idealen Symmetrielage  $z = \frac{1}{4}$  wider, wie es für die tetragonal innenzentrierte Phase charakteristisch ist. Diese Verschiebung ( $z/c \sim 0.2468$  für  $x_{Fe, nom} = 1.75$ ) deutet auf eine lokale Verzerrung des Gitters und eine verstärkte Fe-Mo-Bindung in der (oI)-Phase hin, was zur Stabilisierung der orthorhombischen Symmetrie beiträgt. Dementsprechend werden die Aluminiumatome der  $b$ -Achse vermutlich bevorzugt durch Eisenatome substituiert. Der gemittelte  $\langle a \rangle$ -Parameter hat aus den genannten Gründen einen ähnlichen Verlauf zu  $a_t$ .

Im Gegensatz zu den  $a_o$  und  $b_o$  – Gitterparametern zeigt die thermische Ausdehnung der  $c_o$ -Gitterkonstante ein entgegengesetztes Verhalten: Während sich das Gitter in der  $a$ - $b$ -Ebene ausdehnt, nimmt der Gitterabstand entlang der  $c$ -Achse mit steigender Temperatur leicht ab.

Im Kontrast hierzu zeigt die Probe, die eine höhere Dotierung aufweist als formal erforderlich, eine Abweichung in den Gitterparametern. In **Abbildung 18b**) sind die Gitterparameter  $a_o$ ,  $b_o$ ,  $a_t$  sowie  $\langle a \rangle$  der Proben mit einem nominellen Eisengehalt von 1.75 aufgetragen. Dabei zeigt die  $b$ -Gitterkonstante ein ähnliches Verhalten wie  $b_o$  mit einem nominellen Eisengehalt von 1.25. Mit zunehmender Temperatur wird die  $a$ -Achse komprimiert, wohingegen sie sich während des Abkühlprozesses wieder ausdehnt. Ein weiterer Unterschied zu der unterdotierten Probe ist, dass sich die  $c$ -Gitterkonstante ähnlich der  $c$ -Gitterkonstante der tetragonalen Phase verhält.

### 3.4 $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopische Charakterisierung der Al-Fe-Mo-Phasen

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erklärt, kristallisiert AlFe in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  und die ternäre  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phase sowohl tetragonal ( $I4/mmm$ ) als auch orthorhombisch ( $Immm$ ). In den  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  Phasen ist das Eisen in einer kuboktaedrischen Matrix aus Aluminium eingebettet und wird tetragonal von Molybdän-Atomen umgeben. In AlFe ist das Eisen symmetrisch von Aluminium-Atomen umgeben. Um ein umfangreicheres Bild über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in den Verbindungen  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  (mit  $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 2.5$ ) zu bekommen, wurden diese lokal hochsymmetrischen Phasen mit Hilfe der  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie eingehend untersucht. Dafür wurden Raumtemperatur  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der *as synthesized* und der *annealed* Proben aufgenommen.

Des Weiteren wurden für ein besseres Verständnis hinsichtlich der magnetischen Wechselwirkungen temperaturabhängige  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der ternären Phasen mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25, 1.5$  und  $1.75$ , jeweils für die *as synthesized* und die *annealed* Proben, gemessen und ausgewertet.

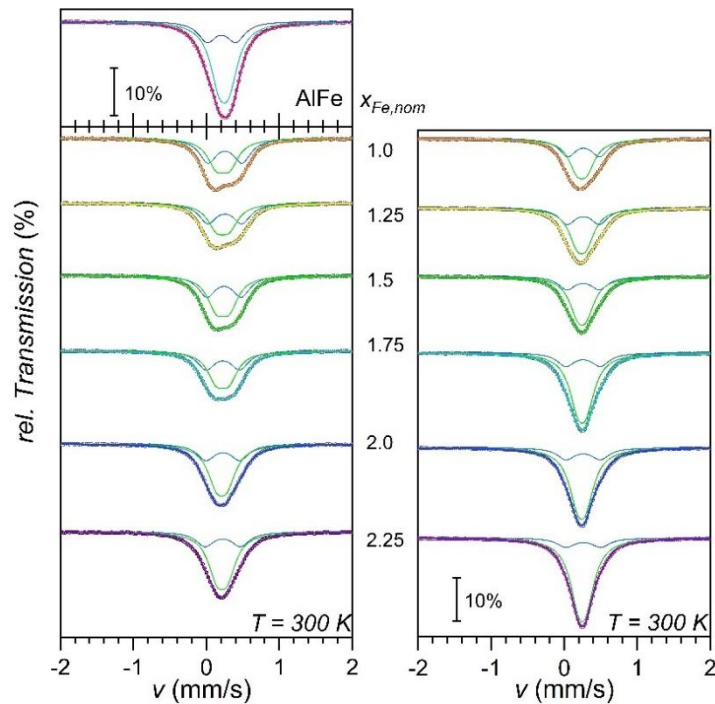
Diese Untersuchungen wurden von Dr. Vadim Ksenofontov und Dr. Martin Panthöfer durchgeführt. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte über xVBF, geschrieben und ausgewertet von Prof. Angela Möller und Dr. Martin Panthöfer.

### 3.4.1 Vergleich der $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren von *as synthesized* und *annealed* $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Proben

Die intermetallischen Phasen mit der Zusammensetzung  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  kristallisieren in tetragonalen bzw. orthorhombischen Raumgruppen. Diese Strukturen lassen sich als Verzerrungsvarianten einer dichtesten Kugelpackung interpretieren. In Analogie zu dieser Strukturform besetzt das Eisen bevorzugt eine kub-oktaedrische Lücke, die der Al2-Position entspricht (**Abbildung 7**). Die unmittelbare Nachbarschaft des Eisens besteht dabei aus Aluminium- und Molybdänatomen. Letztere koordinieren das Eisen tetragonal.

Zur Untersuchung der lokalen Umgebung der Eisenatome in den  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  Phasen wurden die  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur (300 K) für die *as synthesized* und die *annealed* Phasen gemessen. Die Spektren wurden für die nominellen Eisengehalte im Bereich zwischen 1 und 2.25 aufgenommen. Als Referenzprobe dient ein  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektrum der AlFe-Phase (siehe **Abbildung 19**). Das Spektrum zeigt eine charakteristische Linienverbreiterung, die auf strukturelle Unordnung hinweist. Diese Verbreiterung wird der Anwesenheit von *anti-site*-Defekten (Fe- auf Al-Plätzen) zugeschrieben, was mit der Kristallstruktur (*CsCl*-Typ) im Einklang steht. Die Mössbauer-Spektren (insbesondere die Quadrupolaufspaltung QS und der Isomer-Shift CS) zeigen eine relativ symmetrische Elektronendichteverteilung, bedingt durch die kubisch raumzentrierte Umgebung des Eisens.

Die Spektren der *as synthesized* Proben (links) und der *annealed* Proben (rechts) sind in **Abbildung 19** dargestellt. Eine Auswertung der  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren mittels klassischem Lorentz-Fit war nicht möglich, da die Komplexität der Phasen keine eindeutige Bestimmung der Hyperfeinparameter zulässt. Stattdessen wurde ein Voigt-basiertes Fitting (*xVBF*) verwendet, das insbesondere bei metallischen Systemen geeignet ist. Da die Elektronen in Metallen delokalisiert (itinerant) vorliegen, erlaubt dieses Verfahren eine realistischere Betrachtung der elektronischen Dichteverteilung um den Eisenkern herum.<sup>113</sup>



**Abbildung 19:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der AlFe-Phase (linke Abbildung, oben), *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen (linke Abbildung, unten) und der *annealed*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen (rechte Abbildung) mit  $1 \leq x_{\text{Fe},\text{nom}} \leq 2.25$  gemessen bei einer Temperatur von 300 K. Die zwei angepassten Dubletts sind jeweils in grün und blau in den gefitteten Spektren dargestellt.

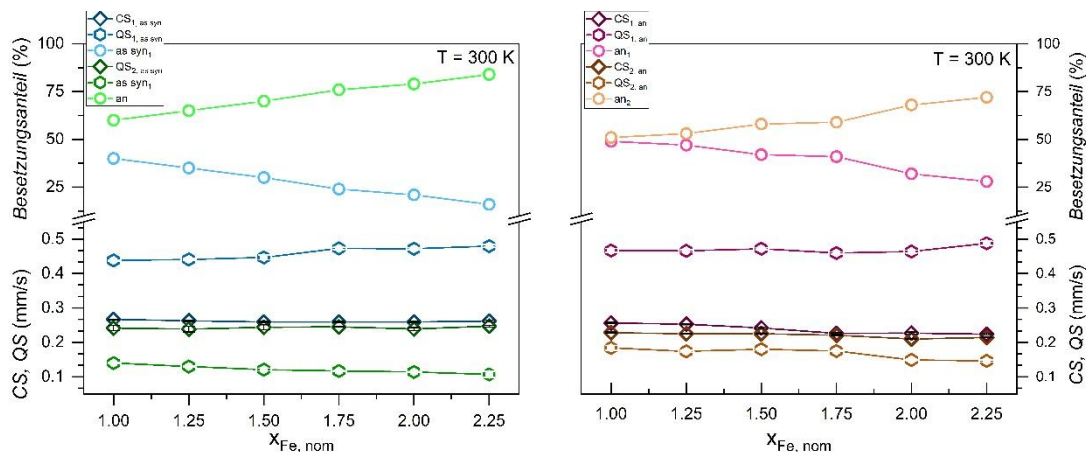
Bei den *as synthesized* Proben zeigt das  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektrum eine deutliche Asymmetrie. Die Spektren lassen sich durch zwei paramagnetische Dubletts (Platz 1 und 2) beschreiben. Ein Sextett, welches typischerweise auf  $\alpha\text{-Fe}$  oder Eisenoxide hinweist, ist nicht zu erkennen. Die Asymmetrie lässt sich dadurch erklären, dass in den Proben bis zu drei verschiedenen eisenhaltigen metallischen Phasen gleichzeitig vorliegen:  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ , AlFe sowie die  $\tau_2$ -Phase (AlFeMo). Das Eisen ist in diesen drei Phasen jeweils von unterschiedlichen chemischen Umgebungen und Kristallstrukturen umgeben, was zu unterschiedlichen Elektronendichteverteilungen an der Fermikante führt.

In der CsCl-artigen AlFe-Phase liegt eine relativ symmetrische Elektronendichte vor, bedingt durch das kubisch-raumzentrierte Gitter. Im Gegensatz dazu ist das Eisen in der  $\tau_2$ -Phase statistisch von Aluminium- und Molybdänatomen umgeben, was zu einer deutlich asymmetrischeren Elektronendichteverteilung führt. Auch die ternäre Phase  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  besitzt eine nochmals abweichende Elektronendichteverteilung. Diese Unterschiede in der lokalen elektronischen Umgebung wirken sich auf die Hyperfeinwechselwirkungen aus und führen somit zu einer unterschiedlichen Aufspaltung der Hyperfeinparameter am Eisenkern.

Aufgrund der beschriebenen Komplexität der Spektren wurde zur quantitativen Auswertung eine Voigt-Analyse durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse dieser Analyse sind in **Abbildung 20** dargestellt. Dabei ist neben der Quadrupolaufspaltung (QS) auch die Isomerieverschiebung (IS) gegen den nominellen Eisengehalt aufgetragen. Des Weiteren ist der fraktionelle Anteil der Dubletts angegeben.

Betrachtet man zunächst die Anteile der zwei Eisenpositionen (Dubletts QS1 und QS2), so fällt bei beiden Proben auf, dass Platz 1 mit steigendem nominellem Eisengehalt abnimmt, während Platz 2 kontinuierlich zunimmt. Bei der *annealed* Probe ist der Besetzungsanteil der Dubletts bei  $x_{Fe, nom} = 1$  nahezu gleich groß und splittet sich mit einer höheren Eisenkonzentration weiter auf.

Auffällig ist, dass sich die Werte der Quadrupolaufspaltung sowohl für die *as synthesized*, als auch die *annealed* Proben deutlich voneinander unterscheiden. Während die Dubletts von QS<sub>1,x</sub> bei Werten zwischen 0.1 und 0.2 mm/s zu finden sind, sind die Werte des Dubletts von QS<sub>2,x</sub> deutlich zu höheren Werten verschoben (zwischen 0.4 und 0.5 mm/s). Dies und die Besetzungsanteile der einzelnen Dubletts sprechen für eine stärkere asymmetrische Umgebung der Fe-Atome auf dem Eisenplatz 1 und können als *anti-site*-Defekte an dieser Stelle interpretiert werden.



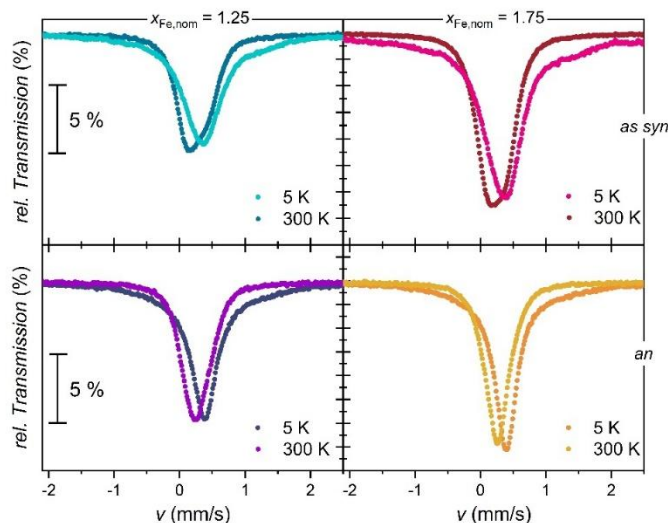
**Abbildung 20:** Hyperfine-Parameter QS und CS für die  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Phasen *as synthesized* (links, grün/blau) und *annealed* (rechts, rot/orange) für einen nominellen Eisengehalt  $1 \leq x_{Fe, nom} \leq 2.25$ . Die Abbildungen sind jeweils Unterteil in die einzelnen Dublett-Fractionen mit dem entsprechenden Besetzungsanteil (oberer Teil) und den QS-Parametern (Sechseck) und CS-Parametern (Raute).

Im Gegensatz dazu liegen die Isomerieverschiebungen der Dubletts in einem Bereich zwischen 0.22-0.26 mm/s sowohl für die *as synthesized*, als auch für die *annealed* Proben. Diese

Werte stimmen mit denen der AlFe-Probe, als auch mit Literaturwerten überein.<sup>114</sup> Wie die Kuboktaeder in **Abbildung 7** zeigen, ist das Eisen in eine Aluminiummatrix eingebaut. Diese strukturelle Abhängigkeit legt nahe, dass die Eisenatome eine starke elektronische Hybridisierung mit den s- und p- Orbitalen der Aluminiumatome erfahren.

Für einen quantitativen Vergleich zwischen Raumtemperaturmessungen bei 300 K und Tieftemperaturmessung bei 5 K sind in **Abbildung 21** die gemessenen  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der Proben mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$  (links) und  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.75$  (rechts) gegenübergestellt. In der oberen Hälfte sind die *as synthesized* Proben und in der unteren Hälfte die *annealed* Proben dargestellt.

Bei den  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren, die bei 300 K aufgenommen wurden, ist keine magnetische Aufspaltung erkennbar. Auch bei 5 K zeigt sich keine vollständige Ausbildung eines magnetischen Sextetts, was auf das Fortbestehen eines überwiegend Pauli-paramagnetischen Zustands in den Proben hinweist.



**Abbildung 21:** Gemessene  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$  (links) und  $1.75$  (rechts) der *as synthesized* (oben) und der *annealed* (unten) Proben, gemessen bei einer Temperatur von 300 K und 5 K. Die Spektren sind normiert und in *relativer Transmission (%)* dargestellt.

Dennoch lassen sich bei 5 K erste Anzeichen beginnender magnetischer Wechselwirkungen beobachten: So tritt insbesondere bei der *as synthesized*-Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.75$  eine deutliche Linienverbreiterung im Spektrum auf. Diese zusätzliche Breite kann als Hinweis auf

magnetische Fluktuation im lokalen Umfeld des Eisenkerns interpretiert werden, die auf das Einsetzen langsamer magnetischer Relaxationen hindeutet.

Ein vergleichbares Verhalten wird auch in einer vorausgegangenen Publikation beschrieben. Die dort berichteten tieftemperaturabhängigen Mössbauer-Spektren zeigen eine zunehmende Linienverbreiterung unterhalb von etwa 75 K, insbesondere für die als „*site 1*“ bezeichnete Umgebung, die mit struktureller Unordnung und Gitterdefekten assoziiert wird.<sup>100</sup>

Die *annealed* Proben zeigen bei 5 K schmalere Linien ohne vergleichbare Verbreiterung, was auf eine geringere Defektdichte und reduzierte magnetische Inhomogenität hinweist. Diese Veränderung lässt sich auf das Ausheilen von Defekten durch die Wärmebehandlung zurückführen, wodurch sowohl die strukturelle als auch die elektronische Ordnung verbessert wird.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse der  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie die enge Korrelation zwischen struktureller Ordnung und lokalem magnetischen Verhalten in den  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen. Eine weiterführende Analyse dieser Zusammenhänge erfolgt in Kapitel 3.5, in dem mittels Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen die magnetischen Eigenschaften der Proben untersucht werden.

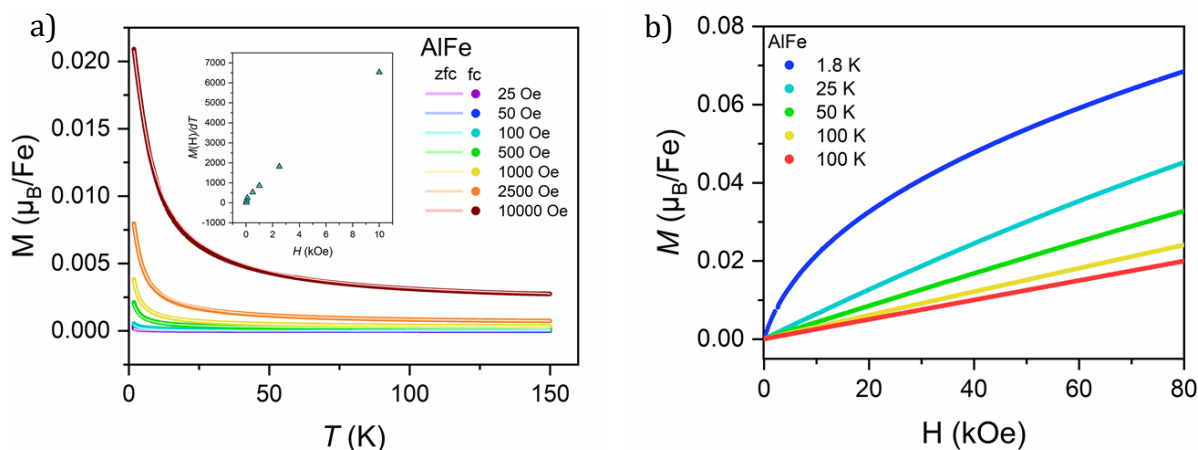
### 3.5 Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der intermetallischen Phasen AlFe und $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$

Das folgende Kapitel behandelt die magnetischen Eigenschaften der intermetallischen Phasen. Da in den vorangegangenen Analysen deutlich wurde, dass AlFe ein Bestandteil der synthetisierten Proben war, wurde dieses zunächst separat analysiert.

#### 3.5.1 Magnetische Eigenschaften von AlFe

Für die magnetische Charakterisierung der AlFe-Phase wurden neben DC-Suszeptibilität (*direct current*) bei unterschiedlichen, angelegten Magnetfeldern ( $H$ ) (25 – 100 kOe) auch die Magnetisierung (1.8 – 100 K) gemessen. Die DC-Suszeptibilität wurde anschließend mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes in einem Bereich zwischen 120 – 140 K ausgewertet. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 22** abgebildet und wurden auf das Eisenatom im AlFe normiert

In **Abbildung 22a**) ist die temperaturabhängige Magnetisierung ( $M$  vs.  $T$ ) im Bereich von 1.8 K bis 150 K bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern (25 Oe bis 10.000 Oe) gezeigt. Es wurden sowohl *zero-field-cooled* (*zfc*) als auch *field-cooled* (*fc*) Messungen durchgeführt. Auffällig ist, dass sich die *zfc*- und *fc*-Kurven über den gesamten Temperaturbereich vollständig überlagern. Dieses Verhalten spricht gegen eine magnetische Ordnung und weist auf eine paramagnetische Phase hin. Bei kleinen angelegten Feldern ist das Magnetmoment sehr gering, steigt jedoch bei höheren Feldern (z.B. 10 kOe) leicht an. Dies ist ein Hinweis auf ein schwaches magnetisches Verhalten, das durch das äußere Feld induziert wird. Im Inset der Abbildung ist die Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur gegen das angelegte Magnetfeld dargestellt. Der lineare Zusammenhang in diesem Bereich wurde zur Abschätzung des paramagnetischen Beitrags durch lokale Defekte mittels eines Curie-Weiss-Fits im Temperaturbereich zwischen 120 K und 140 K genutzt. Es ist jedoch zu betonen, dass dieser Fit lediglich den Beitrag lokalisierter paramagnetischer Defekte beschreibt und nicht den für Metalle typischen, temperaturunabhängigen Pauli-paramagnetischen Grundzustand.



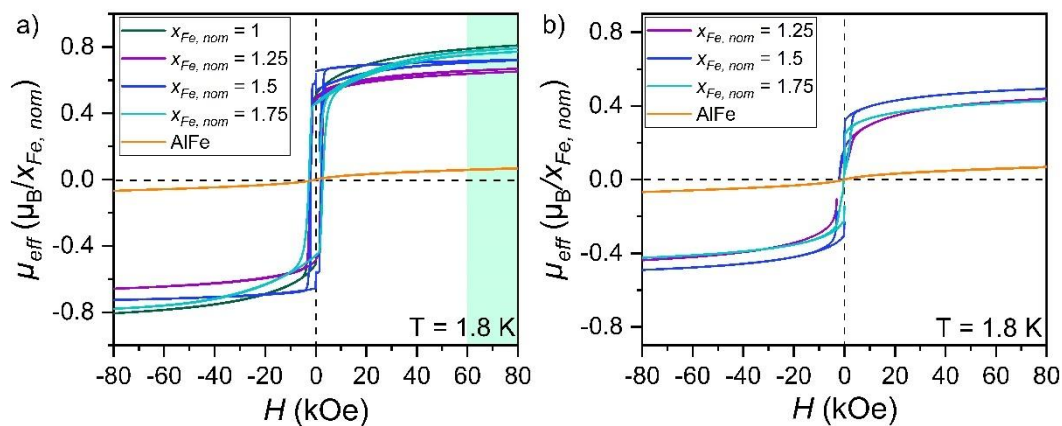
**Abbildung 22:** Suszeptibilitätsmessungen a) und Magnetisierungsmessungen b) von AlFe. Die Suszeptibilitätsmessungen in a) zeigen die *zfc*-Ergebnisse, welche über einen Temperaturbereich von 2 K bis 150 K und einem äußeren angelegten Feld von 25 Oe bis hin zu 10000 Oe gemessen wurden. Die Magnetisierungsmessungen in b) wurden über einen Temperaturbereich von 1.8 K bis hin zu 100 K aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem äußeren, angelegten Feld von bis zu 80 kOe durchgeführt. Die Messungen wurden auf die Magnetisierung von  $\mu_B/\text{Fe}$  normiert.

**Abbildung 22b)** zeigt die Neukurve der feldabhängigen Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1.8 K und 100 K in einem Bereich zwischen 0 bis 80 kOe. Bei allen Temperaturen bleibt die Magnetisierung vergleichsweise klein, wobei bei tiefen Temperaturen eine nichtlineare Zunahme beobachtet wird. Dies deutet auf das Vorhandensein paramagnetischer Defekte hin, deren Verhalten sich bei tiefen Temperaturen durch eine Brillouin-Funktion beschreiben lässt. Oberhalb von etwa 25 K verläuft die Magnetisierung nahezu linear mit dem angelegten Magnetfeld. Eine Sättigung der Magnetisierung wird selbst bei 80 kOe nicht erreicht. Zudem zeigen alle Kurven keine Hysterese, was ein weiterer deutlicher Hinweis darauf ist, dass AlFe keine ferromagnetische Ordnung aufweist.

Insgesamt lässt sich das magnetische Verhalten von AlFe als Pauli-paramagnetisch beschreiben. Dies bedeutet, dass die Magnetisierung primär durch die Spinpolarisation der leitenden Elektronen im Metallgitter verursacht wird und daher Temperaturunabhängig bleibt. Der zusätzlich beobachtete nichtlineare Anstieg der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen kann auf eine geringe Anzahl lokaler, paramagnetischer Defekte zurückgeführt werden, die zusätzlich zum Pauli-Verhalten beitragen.

### 3.5.2 Magnetisierungsmessungen der $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen

Neben den DC-Suszeptibilitätsmessungen wurden auch Magnetisierungsmessungen durchgeführt. Diese wurden an den  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen mit  $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 1.75$  sowohl für die *as synthesized*, als auch die *annealed*, und die AlFe-Proben aufgenommen. Die Magnetisierungsmessungen wurden bei 1.8 K und in einem Bereich zwischen  $-80$  kOe und  $+80$  kOe ermittelt. AlFe wurde als Vergleichsmessung mit aufgenommen, da es nach dem Ausheilen der intermetallischen Phase eine der Hauptphasen ist. Die Messergebnisse sind in **Abbildung 23** aufgetragen.



**Abbildung 23:** Magnetisierungskurven von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1, 1.25, 1.5$  und  $1.75$ , aufgenommen bei einer Temperatur von 1.8 K. Das äußere, angelegte Magnetfeld liegt zwischen  $-80$  kOe und  $80$  kOe. In a) sind die Daten der *as synthesized* Proben dargestellt, wobei AlFe als paramagnetische Referenz mit aufgenommen wurde. In b) sind die Kurven der *annealed* Proben zu sehen. Die Magnetisierung wurde auf das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}/x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  normiert.

Für einen besseren Vergleich ist die Magnetisierungsmessung der AlFe-Probe bei den *as synthesized* Proben in **Abbildung 23a)** mit aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass alle ternären Phasen eine Hysterese zeigen. Die Hysterese der ternären Proben weist ein ähnliches starkes Koerzitivfeld auf, wobei dieses bei allen vier Proben zwischen  $\pm 2$  kOe liegt. Auch die Remanenz ( $M_R$ ) ist bei den ternären Proben signifikant ausgeprägt. Die Sättigungsmagnetisierung von AlFe liegt mit weniger als  $0.1 \mu_{\text{eff}}/\mu_B$  deutlich unterhalb derjenigen der ternären Phasen, sodass ihr Beitrag zur Gesamtmagnetisierung der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen vernachlässigbar ist. Dies ist insbesondere bei den *annealed* Phasen von Bedeutung, da hier der Anteil der AlFe-Nebenphase höher ist als in den *as synthesized* Proben.

Neben den *as synthesized* Proben wurden auch die *annealed* Proben gemessen und sind in **Abbildung 23b)** dargestellt. Von der  $x_{Fe, nom} = 1$  Probe wurde keine Magnetisierungsmessung nach dem Ausheilungsprozess durchgeführt. Des Weiteren wurde AlFe nicht gesintert. Aus diesem Grund wurde auch keine Vergleichsmessung an dieser Stelle durchgeführt und mit in der Abbildung aufgetragen. Auch hier wurden die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen auf den nominellen Eisengehalt der Proben normiert.

Im Vergleich zu den *as synthesized* Proben fällt auf, dass die effektive Magnetisierung deutlich abnimmt. Ebenso wird keine Sättigungsmagnetisierung mehr erreicht. Selbst bei 80 kOe sind die Magnetisierungskurven stetig steigend (auch bei  $x_{Fe, nom} = 1.5$ ). Die Werte der *as synthesized*, der *annealed* und die Differenz der beiden Werte für die Magnetisierungskurven bei 80 kOe sind in **Tabelle 6** zusammengefasst.

**Tabelle 6:** Magnetisierung Ergebnisse bei 80 kOe und 1.8 K im Vergleich der *as synthesized* und *annealed* Proben mit einem nominellen Eisengehalt von 1.25, 1.5 und 1.75.

	$M (\mu_B/x_{Fe, nom} = 1.25)$	$M (\mu_B/x_{Fe, nom} = 1.5)$	$M (\mu_B/x_{Fe, nom} = 1.75)$
<i>as synthesized</i>	0.65(1)	0.71(1)	0.79(1)
<i>annealed</i>	0.53(1)	0.49(1)	0.43(1)
$\Delta_{as syn - an}$	0.12	0.22	0.36

Auffällig ist, dass mit steigendem nominellem Eisengehalt die effektive Magnetisierung abnimmt. Gleichzeitig zeigt die Röntgendiffraktion, dass mit steigendem nominellem Eisengehalt der Anteil der  $\tau_2$ -Phase zunimmt. Nach dem Sinterprozess ist keine  $\tau_2$ -Phase mehr nachweisbar. Eine erste naheliegende Interpretation wäre daher, dass die höhere Magnetisierung in den *as synthesized* Proben maßgeblich durch die  $\tau_2$ -Phase verursacht wird und deren Zersetzung während der thermischen Behandlung die Magnetisierung reduziert.

Allerdings zeigen Vergleichsmessungen der *as synthesized* und *annealed* Proben, dass nicht nur die Magnetisierung bei 80 kOe, sondern auch das Verhalten bei kleinen Feldern deutlich beeinflusst ist. Die magnetischen Momente (Pauli Paramagnetismus) der Nebenphasen (AlFe,  $\tau_2$ -Phase, AlMo<sub>3</sub>) sind vergleichsweise gering und tragen kaum zur Gesamtmagnetisierung bei, wie auch aus dem Vergleich mit deren Stoffmengenanteil hervorgeht. Vielmehr scheint der Beitrag der Magnetisierung stark von der Mikrostruktur der Proben und

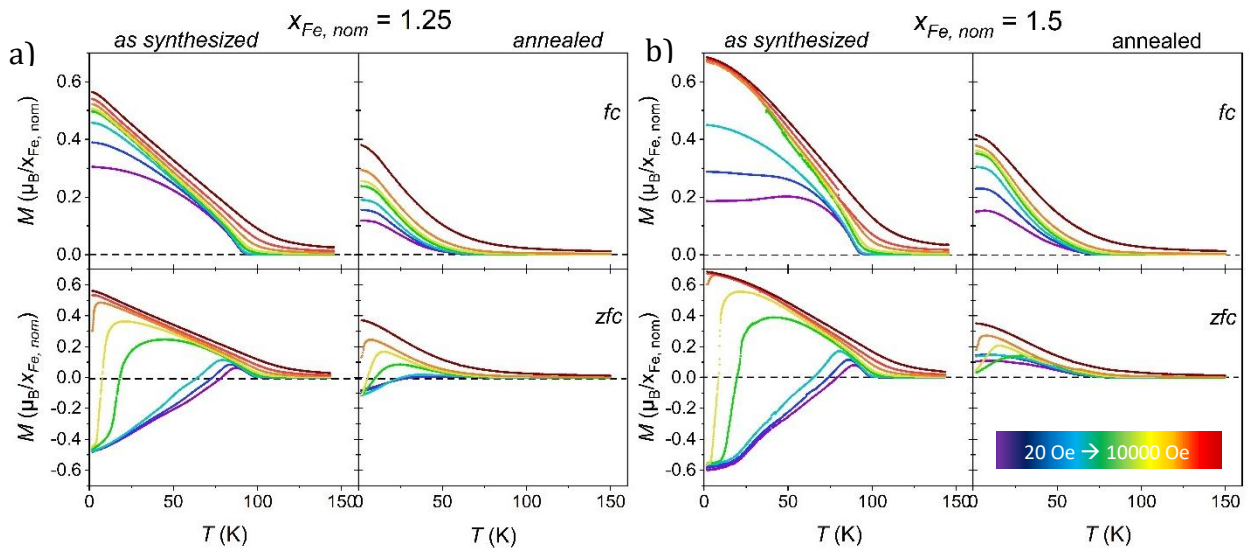
insbesondere von lokalen magnetischen Inhomogenitäten an Phasengrenzen abhängig zu sein.<sup>115,116</sup>

Die *as synthesized* Proben zeigen höhere effektive Magnetisierungen, was möglicherweise durch ungeordnete lokale magnetische Momente oder magnetische Beiträge an Phasengrenzen erklärt werden kann. Solche „Dotierungseffekte“ können durch indirekten Austausch (RKKY-Wechselwirkung) zwischen lokalisierten Spins über Leitungselektronen vermittelt werden, was zu alternierender ferro- und antiferromagnetischer Kopplung führen kann.<sup>117-119</sup> Dies ist auch ein zentrales Merkmal von Spin-Glas-artigen Zuständen.<sup>120</sup> In diesem Kontext können strukturelle Inhomogenitäten, Defekte oder Domänengrenzen als Pinning-Zentren wirken und lokal magnetische Ordnung stabilisieren.<sup>115,116</sup>

Nach dem Ausheilen hingegen führen Diffusion und Reaktionsgleichgewicht zu homogenisierten Phasen mit größeren magnetischen Domänen, wodurch solche lokalen Beiträge reduziert werden. Die beobachtete Abnahme der effektiven Magnetisierung nach dem Sinterprozess ist daher nicht ausschließlich auf die Zersetzung der  $\tau_2$ -Phase zurückzuführen, sondern auch auf eine Reduktion solcher inhomogenen magnetischen Beiträge. Erwähnenswert ist, dass die *annealed* Proben nahezu keine Koerzitivfelder mehr aufweisen. Demnach erfolgt durch Anlegen eines magnetischen Feldes ein sprunghafter Anstieg der Magnetisierung.

### 3.5.3 Magnetische Eigenschaften der $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen – DC-Suszeptibilität

Im Anschluss an die spezifische Wärme wurde die DC Suszeptibilität der intermetallischen Phasen mit  $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 1.75$  gemessen. Diese wurde sowohl für die *as synthesized* als auch für die *annealed* Proben in einem Temperaturbereich zwischen 1.8 – 150 K aufgenommen. Dabei wurden die *zero field cooled (zfc)/ field cooled (fc)*-Kurven mit einem angelegten, äußeren Feld zwischen 20 – 10000 Oe gemessen. In **Abbildung 24** sind exemplarisch die *zfc/fc*-Kurven von  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$  und 1.5 *as synthesized* und *annealed* dargestellt. Im Anhang sind die *zfc/fc*-Kurven von den *as synthesized* und *annealed* Proben mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25 - 1.75$  dargestellt.



**Abbildung 24:** Temperaturabhängige DC-Suszeptibilitätsmessungen bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern im Bereich zwischen 20 Oe bis 10000 Oe. Die Farbskala zeigt den Verlauf der Messungen für steigende Feldstärken von blau (niedriges Feld, 20 Oe) bis hin zu rot (hohes Feld, 10000 Oe). Die oberen Abbildungen zeigen jeweils die *field cooled*-Kurven (*fc*), die unteren Abbildungen die *zero-field-cooled*-Kurven (*zfc*). Abbildung 24a) zeigt die *fc/zfc*-Kurven für die  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$ . Abbildung 24b) zeigt Messungen für eine Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.5$ ; links die Probe im *as synthesized* Zustand, rechts die *annealed* Probe. Alle Kurven wurden auf  $\mu_B/x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  normiert.

Die in **Abbildung 24** abgebildeten *zfc/fc*-Kurven besitzen einen einheitlichen Farbverlauf, der von niedrigen äußeren Magnetfeldern (20 Oe, lila) bis hin zu hohen, äußeren angelegten Feldern (10000 Oe, dunkelrot) reicht. Jede Farbkodierung entspricht dabei einem bestimmten, konstanten angelegten Magnetfeld und ist für alle Proben identisch. Um die Proben besser untereinander vergleichen zu können, wurde die y-Achse auf den anteiligen Eisengehalt in  $\mu_B/x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  normiert.

Zunächst werden die *zfc*/*fc*-Kurven mit  $x_{Fe, nom} = 1.25$  der *as synthesized* Probe (**Abbildung 24a**)) miteinander verglichen. Bis zu einem angelegten Feld von 2500 Oe zeigen die Kurven unterschiedliche Verläufe, bei höheren Feldern konvergieren diese jedoch. Bei größeren angelegten Feldern als 2500 Oe nehmen sie einen ähnlichen Kurvenverlauf an. Oberhalb von 100 K verlaufen alle Messkurven im positiven Magnetisierungsbereich, was mit einem paramagnetischen Verhalten übereinstimmt. Diese Art von Magnetismus ist ein Merkmal bei (Halb-)Metallen und liegt an der hohen Zustandsdichte von itineranten Elektronen an der Fermi-Energie.<sup>121-123</sup> Bei den *zfc*-Messungen befindet sich die Probe zunächst in einem entmagnetisierten Zustand. Mit steigender Temperatur zeigt die Magnetisierung unterhalb von 100 K bis etwa 1000 Oe ein deutlich anderes Verhalten. Die Magnetisierung beginnt im negativen Bereich und nimmt mit steigender Temperatur zu, bis sie in den positiven Bereich übergeht. Die Temperatur, bei der der Wechsel in die negative Magnetisierung erfolgt ist stark feldabhängig. Je höher das angelegte Magnetfeld ist, desto tiefer liegt diese Übergangstemperatur. Bei einem Feld von 2500 Oe zeigt sich zwar noch ein Maximum der Magnetisierung bei etwa 5 K, jedoch wird bei 1.8 K keine negative Magnetisierung mehr erreicht. Dies deutet darauf hin, dass das externe Feld bereits stark genug ist, um eine mögliche Ausrichtung entgegengesetzt gerichteter magnetischer Momente zu unterdrücken. Die Magnetisierung bleibt in diesem Fall positiv, was auf eine verbleibende magnetische Polarisation hinweist. Allerdings wurde mit Hilfe der <sup>57</sup>Fe-Mössbauer-Spektroskopie keine klassische ferromagnetische geordnete Phase gefunden. Deshalb handelt es sich hierbei wahrscheinlich vielmehr um eine komplexe Mischung aus ferromagnetisch korrelierten Momenten und eingefrorenen Spinstrukturen, welche analog zu einem Spin-Glas-Zustand sind. Auffällig ist außerdem das Auftreten eines zweiten Maximums im negativen Magnetisierungsbereich bei sehr kleinen angelegten Feldern (< 100 Oe). Dieses Maximum ist ebenfalls feldabhängig und verschiebt sich mit zunehmendem Feld zu niedrigeren Temperaturen. Für höhere Felder ist dieses zweite Maximum nicht mehr deutlich erkennbar und wird zunehmend überlagert. Dies legt nahe, dass entweder mindestens zwei magnetische Teilsysteme (z.B. Subgitter mit unterschiedlicher Kopplung) oder gar verschiedene magnetische Phasen gleichzeitig vorliegen. Das gezeigte Verhalten ist konsistent mit den AC-Suszeptibilitätsdaten (Kapitel: 3.5.4), in denen sowohl ferromagnetische Korrelation um ~ 90 K als auch antiferromagnetische Wechselwirkungen unterhalb von 5 K beobachtet wurde, was ein weiteres typisches Merkmal für Spin-Glas-artige Zustände ist. Im Gegensatz zu den *zfc*-Kurven zeigen die *fc*-Kurven

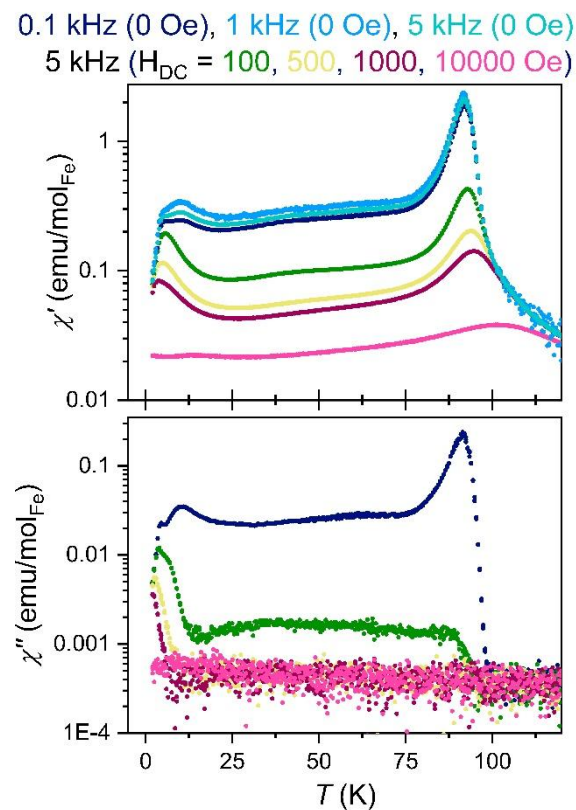
ausschließlich positive Magnetisierungen. Die Abweichung zwischen *zfc*- und *fc*-Kurven beginnt bei etwa 93 K, was als charakteristische Einfrier- oder Übergangstemperatur interpretiert werden kann. Mit steigendem externem Feld nimmt die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen (z.B. 1.8 K) zu, wobei sich die Differenz zwischen *zfc*- und *fc*-Kurve bei etwa 10000 Oe nahezu aufhebt. Dies entspricht einem Übergang in ein vollständig polarisiertes magnetisches Regime, was auch in den Magnetisierungsdaten deutlich wird. **Abbildung 24b)** zeigt die *as synthesized* Probe mit nahezu optimaler Dotierung  $x_{Fe, nom} = 1.5$ , welche mit  $0.68 \mu_B/x_{Fe, nom}$  das höchste magnetische Moment innerhalb der Dotierungsreihe zwischen  $x_{Fe, nom} = 1$  und 1.75 erreicht. Dies gilt sowohl für die *zfc*- als auch für die *fc*-Messungen bei einem Feld von 10000 Oe. Die Kurvenverläufe dieser Proben ähneln stark denen mit  $x_{Fe, nom} = 1.25$ , weisen aber eine höhere absolute Magnetisierung auf bei einem angelegten Magnetfeld von 10000 Oe. Abweichend davon zeigen die Kurven der *annealed* Probe mit  $x_{Fe, nom} = 1.5$  deutliche Unterschiede. Die *zfc*-Kurve zeigen nach dem Ausheilen keine negative Magnetisierung mehr, was mit einer Reduktion eingefrorener Spins oder veränderter Kopplungsverhältnisse im Material einhergeht. Zwischen 500 und 5000 Oe ist ein schwaches Maximum erkennbar, das sich mit zunehmendem Feld zu niedrigen Temperaturen verschiebt. Die Magnetisierung der DC-Suszeptibilität bei 1.8 K und einem angelegten Feld von 10000 Oe liegt bei etwa  $0.35 \mu_B/x_{Fe, nom}$ , also nur etwa halb so groß wie in der *as synthesized* Probe. Auch die *fc*-Kurve bestätigt diesen Trend mit einer Reduktion von 0.68 auf  $0.41 \mu_B/x_{Fe, nom}$ . Dies weist auf eine Reduktion der korrelierten Momente nach der thermischen Behandlung hin, möglicherweise aufgrund verringerter Defektdichte oder einer Umstrukturierung der magnetisch aktiven Bereiche.

**Tabelle 7:** Vergleich der temperaturabhängigen Magnetisierung der DC-Suszeptibilitätsmessungen verschiedener  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Proben bei 1.8 K und einem angelegten Magnetfeld von 10 kOe. Untersucht werden sowohl *as synthesized* und *annealed* Proben mit einem nominellen Eisengehalt zwischen 1 und 1.75

$x_{Fe, nom}$	$M_{zfc, as syn} (\mu_B/x_{Fe, nom})$	$M_{zfc, an} (\mu_B/x_{Fe, nom})$	$M_{fc, as syn} (\mu_B/x_{Fe, nom})$	$M_{fc, an} (\mu_B/x_{Fe, nom})$
<b>1.0</b>	0.64	0.31	0.64	0.34
<b>1.25</b>	0.56	0.37	0.56	0.38
<b>1.5</b>	0.68	0.35	0.68	0.41
<b>1.75</b>	0.48	0.27	0.49	0.29

### 3.5.4 Magnetische Eigenschaften der $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen - AC-Suszeptibilitätsmessungen

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von den *as synthesized* Proben, wurde die temperaturabhängige AC-Suszeptibilität (*alternating current*) bei verschiedenen Frequenzen und angelegten Magnetfeldern gemessen. In **Abbildung 25** ist die AC-Suszeptibilität für die  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$ -Probe dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist der Realteil  $\chi'$  und im unteren Teil der Imaginärteil  $\chi''$  aufgetragen. Im Realteil sind die neben den Messungen der Frequenzen im Nullfeld auch die Messung der 5 kHz-Frequenz mit äußerem angelegtem Magnetfeld abgebildet.



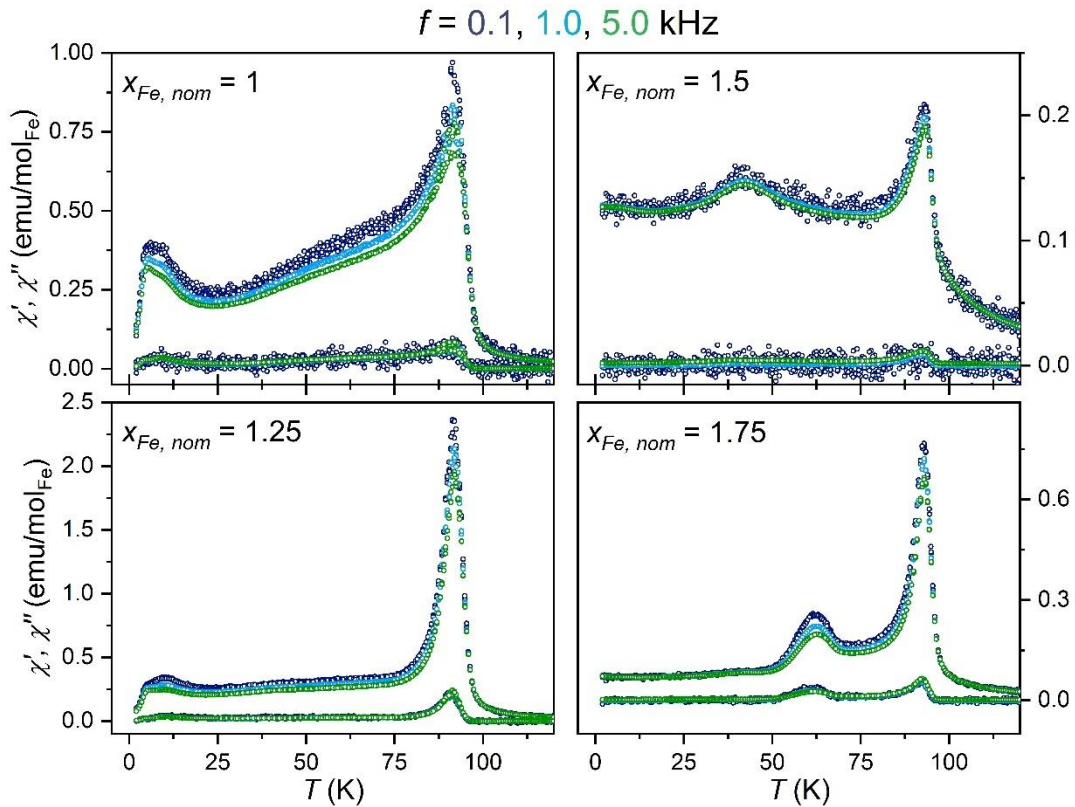
**Abbildung 25:** AC-Suszeptibilität, gemessen an der *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$ . Im Realteil ist die AC-Suszeptibilität zum einen frequenzabhängig bei 0 T, und zum anderen feldabhängig bei einer Frequenz von 5 kHz dargestellt. Im Imaginärteil ist nur der feldabhängige Teil dargestellt.

Es ist ein ausgeprägtes Maximum der realen Komponente bei etwa 95 K zu erkennen, das mit zunehmender Frequenz leicht zu höheren Temperaturen verschoben wird. Dies ist ein klassisches Kennzeichen für Spin-Glas-Systeme.<sup>120</sup> Gleichzeitig zeigt die imaginäre

Komponente ebenfalls eine Frequenzabhängigkeit mit einem Maximum auch bei ca. 92 K, was auf dissipative Prozesse und langsame Spindynamik hindeutet.<sup>120</sup>

Wird zusätzlich ein Magnetfeld ( $H_{DC}$ ) angelegt, verschieben sich die Maxima in  $\chi'$  und  $\chi''$  zu niedrigeren Temperaturen, wobei das Spin-Glas-Verhalten mit zunehmendem Magnetfeld überdeckt wird. Insbesondere bei hohen Feldern bis zu 10000 Oe wird ein weitgehend paramagnetisches Verhalten beobachtet. Dieses ist vor allem in  $\chi''$  stark ausgeprägt zu beobachten während in  $\chi'$  bei etwa 90 K zwar stark abgeschwächt, dennoch vorhanden ist. Der Shift bei 90 K zu höheren Temperaturen deutet auf Polarisations-effekte hin.

Ein zweites auffälliges Merkmal in  $\chi'$  tritt bei tiefen Temperaturen um 10 K auf. Dieses breite Maximum wird mit zunehmender Frequenz schwächer und verschmilzt mit einem asymmetrischen Peak bei noch niedrigeren Temperaturen. Sowohl  $\chi'$  als auch  $\chi''$  zeigen ausgeprägte Maxima, die einem Einfrieren von Spins zugeordnet werden können.<sup>120</sup> Diese Temperatur verschiebt sich mit steigender Frequenz und mit angelegtem Magnetfeld hin zu niedrigeren Temperaturen. Dies liefert einen weiteren Hinweis auf korrelierte Prozesse im „Cluster-Glas“, die den Übergang vom Spin-Glas-Zustand in einen gefrorenen Zustand bei tiefen Temperaturen bilden.



**Abbildung 26:** AC-Suszeptibilität gemessen an den *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Proben mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1 - 1.75$ . Gemessen wurde bei  $H_{\text{DC}} = 0 \text{ T}$ ,  $H_{\text{AC}} = 1.587 \text{ Oe}$  und drei unterschiedlichen Frequenzen: 0.1 kHz, 1.0 kHz und 5.0 kHz. Innerhalb einer Unterabbildung sind sowohl Real- als auch Imaginärteil aufgetragen.

Zusätzlich lassen sich durch Vergleichsmessungen an *as synthesized* Proben von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit

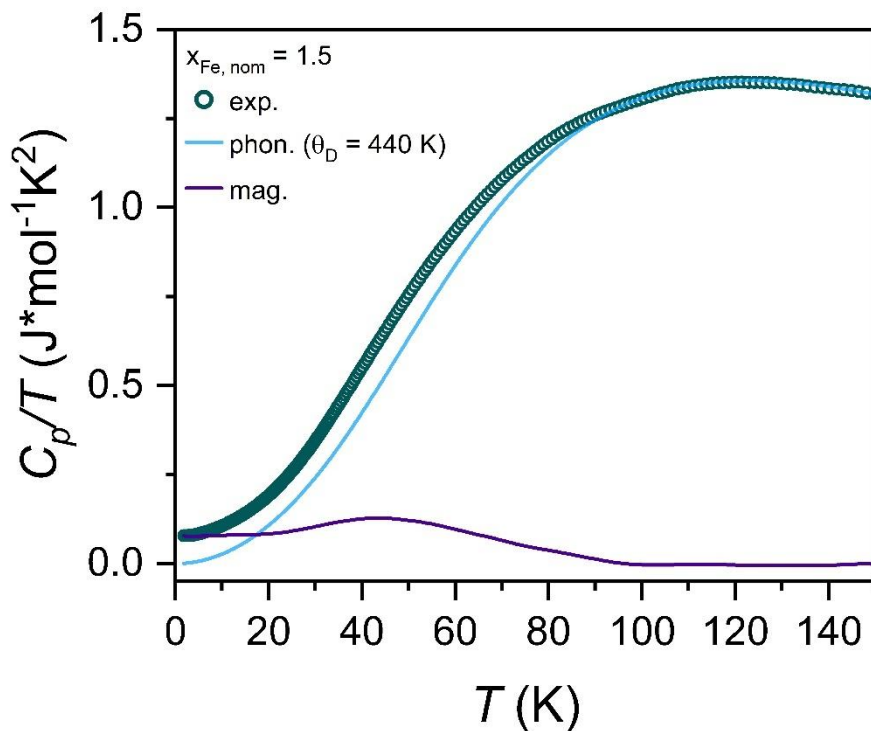
$x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1 - 1.75$  Rückschlüsse, auf den nominellen Eisengehalt ziehen, wie in **Abbildung 26** dargestellt ist. Die AC-Suszeptibilität zeigt bei allen Zusammensetzungen einen ähnlichen Verlauf mit einem Maximum im Bereich zwischen 80 – 100 K. Allerdings variieren die Breiten und Intensitäten der Peaks. Dies deutet auf eine starke Abhängigkeit der magnetischen Korrelation mit der Eisenkonzentration der Probe hin.

Insgesamt kann mit Hilfe der AC-Suszeptibilität gesagt werden, dass bei etwa 90 K ferromagnetische Korrelationen einsetzen, die durch die Position und Form der Maxima in  $\chi'$  unterstützt werden. Im Temperaturbereich zwischen 30 – 90 K befindet sich das System in einem dynamischen Spin-Glas-Zustand, während unterhalb von 10 K ein Übergang in einen

gefrorenen Zustand erfolgt. Das erhaltene Ergebnis wird durch spezifische Wärme-Messungen im nachfolgenden Kapitel 3.5.5 gestützt.

### 3.5.5 Spezifische Wärmemessungen von $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ mit $x_{\text{Fe, nom}} = 1.5$

Bei der spezifischen Wärme eines Materials handelt es sich um eine stoffspezifische Größe. Diese gibt die Wärmemenge an, die benötigt wird, um das Material um ein Kelvin zu erwärmen. Dabei wird unterschieden, ob diese Temperaturänderung unter konstantem Druck ( $C_p$ ) oder unter konstantem Volumen ( $C_v$ ) gemessen wird. Im Folgenden wird die spezifische Wärme immer unter konstantem Druck gemessen. Für Die  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Probe mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.5$  wurde im Nullfeld (0 Oe) zwischen 1.8 K – 150 K gemessen. Die Messergebnisse sind in **Abbildung 27** dargestellt.



**Abbildung 27:** a) Spezifische Wärme von  $\text{Al}_{7.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_3$  gemessen im Nullfeld in einem Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 150 K.

Bei der untersuchten Probe zeigt sich im gemessenen Temperaturbereich keine Lambda-Anomalie, was auf das Fehlen einer magnetischen Phasenumwandlung und folglich keiner Ausbildung magnetischer Ordnung hinweist. Die Debye-Temperatur  $\theta_D$  wurde anhand von Gleichung 9 bestimmt:

$$\theta_D = \left(\frac{12\pi^4 nR}{5\beta}\right)^{1/3} \quad \text{(Gleichung 9)}$$

Dabei ist  $n = 12$  die Anzahl der Atome pro Formel-Einheit und  $R = 8.314 \text{ J/molK}$ . Der Parameter  $\beta$  wurde durch einen linearen Fit von  $C_p/T$  gegen  $T^2$  (4 K<sup>2</sup> bis 400 K<sup>2</sup>) ermittelt und lässt sich wie folgt beschreiben

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad \text{(Gleichung 10)}$$

Hier entspricht  $\gamma = 0.0065 \text{ J/molK}^2$  dem elektronischen Sommerfeld-Koeffizienten und  $\beta = 1.31 \cdot 10^{-4} \text{ J/molK}^4$  dem phononischen Beitrag. Dadurch ergibt sich eine Debye-Temperatur von 446 K, welche gut im Einklang mit den Durchschnittswerten von Al, Fe und Mo im Metall übereinstimmt.<sup>124</sup>

Der elektronische Beitrag wird über den Sommerfeld-Koeffizienten  $\gamma$  (Gleichung 11) beschrieben. Im Einklang mit der Sommerfeld-Theorie freier Elektronen nimmt dieser Wert bei einfachen Metallen einen Wert von  $1 \text{ mJ}/(\text{molK}^2)$  an.<sup>125</sup>

$$\gamma = \frac{\pi^2 N k_B^2}{2E_F} \quad \text{(Gleichung 11)}$$

( $N$  = Anzahl der Leitungselektronen pro Mol,  $k_B$  = Boltzmannkonstante und  $E_F$  = Fermi Energie)

Die Sommerfeld-Konstante in der Probe liegt bei  $\gamma = 0.0065 \text{ J/molK}^2$ . Dieser deutlich höhere Beitrag wird durch niederenergetische magnetische Anregung verursacht, wie sie typisch für Spin-Gläser sind. Dabei führen ungeordnete lokal eingefrorene Momente zu einem scheinbar linearen Temperaturverlauf, der sich im  $C_p/T$ -Fit ähnlich wie ein erhöhter elektronische Beitrag äußert, ohne dass es zu einer magnetischen Ordnung kommt.

Zusammenfassend zeigen die magnetischen Untersuchungen der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen ein komplexes Verhalten, das sich nicht mit klassischem Ferromagnetismus beschreiben lässt. Die AC-Suszeptibilität bestätigt dieses Bild durch zwei charakteristische Maxima: eines bei  $\sim 90 \text{ K}$ , das sich mit Frequenz verschiebt und auf ein dynamisches Spinglasverhalten hindeutet, und ein weiteres bei tiefen Temperaturen ( $\sim 10 \text{ K}$ ), das mit einem Übergang in einen eingefrorenen Zustand assoziiert werden kann. RKKY-Wechselwirkungen zwischen

lokalisierten Spins und strukturelle Inhomogenitäten wie Defekte oder Domänengrenzen spielen hierbei eine große Rolle.

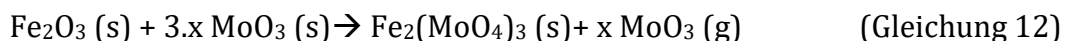
Insgesamt lässt sich das magnetische Verhalten der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen als Spinglasartig beschreiben. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl der Eisengehalt als auch die Mikrostruktur maßgeblich die Magnetisierung beeinflussen. Die spezifische Wärme unterstützt dieses Bild durch das Fehlen einer magnetischen langreichweitigen Ordnung bei gleichzeitiger Erhöhung des elektronischen Beitrags, was ebenfalls ein typisches Verhalten für Spingläser ist.

## 4 Mechanochemische Modifikation und Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Im Anschluss an die detaillierte Analyse der strukturellen und magnetischen Eigenschaften intermetallischer Phasen richtet sich der Fokus im zweiten Teil dieser Arbeit auf das oxidische System  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Neben der strukturellen, physikalischen und magnetischen Charakterisierung steht insbesondere die Untersuchung der katalytischen Aktivität im Kontext der selektiven oxidativen Dehydrogenierung (ODH) von Ethanol im Vordergrund. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine defektarme Referenzsubstanz synthetisiert und umfassend charakterisiert. Dazu zählen neben strukturellen Analysen auch Hochtemperatur-Röntgendiffraktion,  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopie sowie magnetischer Messungen. Aufbauend auf dieser Referenz wurde das Material gezielt mittels mechanochemischer Behandlung in einer Kugelmühle modifiziert, um strukturelle Defekte kontrolliert einzubringen und damit eine katalytische Aktivierung zu erreichen. Die katalytischen Eigenschaften der defektreichen Proben wurden systematisch im Vergleich zur Referenzsubstanz untersucht. Ein Teil der hier präsentierten Ergebnisse wurde bereits in zwei wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht.<sup>7,46</sup>

### 4.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Für die vorliegende Arbeit wurde eine vollständig ausgeheilte und defektfreie Probe  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  durch eine Quarzglasampullen-Reaktion synthetisiert. Diese wurde im Anschluss an die Synthese charakterisiert und dient als Referenzprobe gegenüber  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben, welche mit Hilfe einer Kugelmühlreaktion dargestellt wurden. Zur Herstellung der Referenzprobe wurden in einer evakuierten Quarzglas-Ampulle die jeweiligen Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  in einem Verhältnis von 1:3.1 vorgelegt. Durch den Überschuss an  $\text{MoO}_3$  (~ 3.33 %) konnte sichergestellt werden, dass innerhalb der Ampulle eine gesättigte  $\text{MoO}_3$ -Gasphase vorliegt (Gleichung 12).

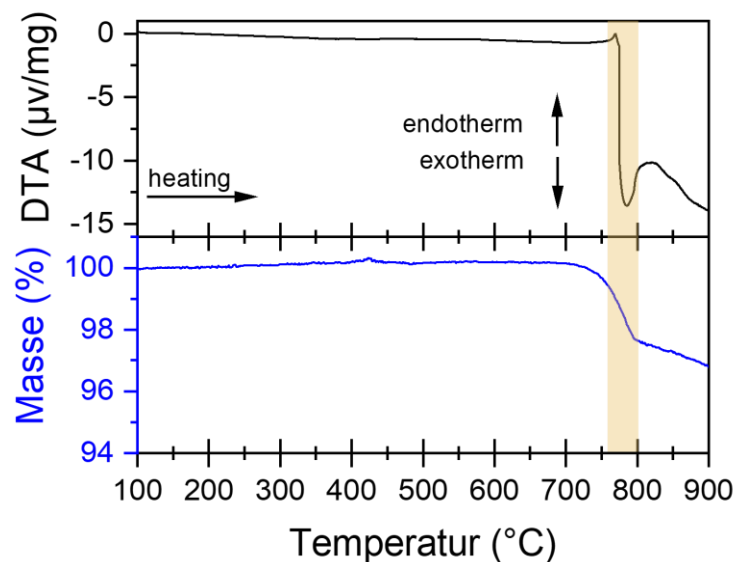


Diese  $\text{MoO}_3$ -Atmosphäre ermöglichte die Darstellung einer nahezu defektfreien  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Probe, welche im Anschluss zunächst mit Hilfe mikroskopischer und röntgenographischer Methoden, sowie der  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie und magnetischen Messungen

untersucht und charakterisiert wurde. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

## 4.2 Thermoanalytische Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von $\text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{MoO}_3$

Für eine bessere Reaktionskontrolle wurden vorab eine Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Dafür wurde in einem offenen Korundtiegel das Reaktionsgemisch vorgelegt und unter Umgebungsluft erhitzt. In **Abbildung 28** sind die dazugehörigen Ergebnisse abgebildet. Bei ca. 770 °C ist ein exothermes Signal vorhanden, ebenfalls ist eine Massenabnahme von ca. 3% zu beobachten.

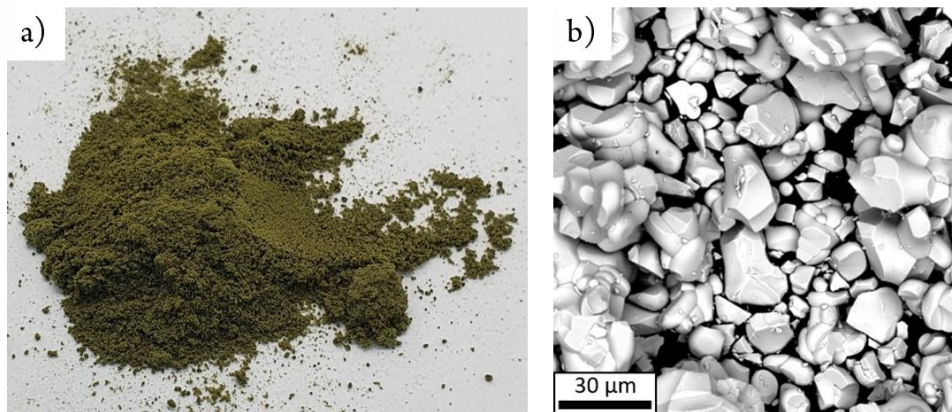


**Abbildung 28:** Differenz-Thermo-Analyse (DTA, oben) und Thermogravimetrie-Analyse (TG, unten) am Eduktgemisch von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  im Verhältnis von 1:3. Dargestellt ist nur der Aufheizzyklus in einem Temperaturbereich von 100 bis 900 °C. Positive Ausschläge zeigen ein endothermes Verhalten an, negative Ausschläge ein exothermes.

Auf Grundlage der Voruntersuchungen wurde eine Reaktionstemperatur von 650 °C gewählt. Die Reaktion erfolgte entsprechend Gleichung 12 durch stöchiometrische Einwaage von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  im Verhältnis 1:3.1. Die Edukte wurden gemeinsam gemörsert, in eine Quarzglas-Ampulle überführt, evakuiert und anschließend bei 650 °C über einen Zeitraum von 200 h thermisch behandelt.

### 4.3 Mikroskopische Untersuchungen an $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Das synthetisierte Pulver wurde zunächst der Quarzglas-Ampulle entnommen und unter einem Lichtmikroskop untersucht. Dabei zeigte sich ein olivgrünes Pulver (**Abbildung 29a**). In der Literatur wird  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  als gelb-grünes,<sup>71</sup> bräunlichgrünes<sup>47</sup> Pulver beschrieben. Des Weiteren wurde das Pulver mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht (**Abbildung 29b**).



**Abbildung 29:** a) Lichtbildmikroskopie-Aufnahmen vom Produkt:  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und b) REM-Aufnahmen von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

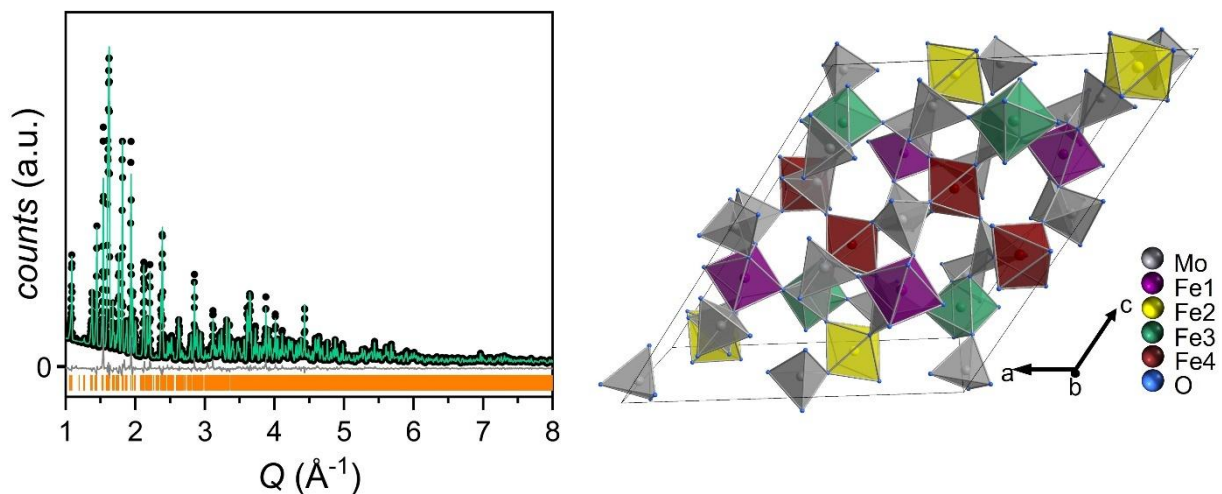
Die REM Aufnahmen zeigen durchschnittlich  $> 30 \mu\text{m}$  große, abgerundete Partikel. Die EDX-Analyse dazu liefert ein Mo/Fe Verhältnis von 1.50(1), welches der stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  entspricht.

## 4.4 Strukturelle Charakterisierung von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Kristallstruktur von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde bereits von Chen 1979<sup>47</sup>, Rapposch *et al.* 1980<sup>71</sup> und Battle *et al.*<sup>41</sup> beschrieben. Dabei kristallisiert  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  isostrukturell zu  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ <sup>42</sup> monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$  nach Rapposch *et al.* und in der Raumgruppe  $P2_1/a$  sowohl nach Battle *et al.* und Chen.<sup>41,47</sup> In dieser Arbeit wurde für alle Auswertungen die Raumgruppe  $P2_1/a$  ( $Z = 8$ ) verwendet.

In  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  sind die Eisenionen oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, während Molybdänionen eine tetraedrische Koordination mit Sauerstoff eingehen. Daraus resultieren isolierte Molybdät-Anionen  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ . Die Eisenoktaeder sind über Molybdäntetraeder ecken- und kantenverknüpft.

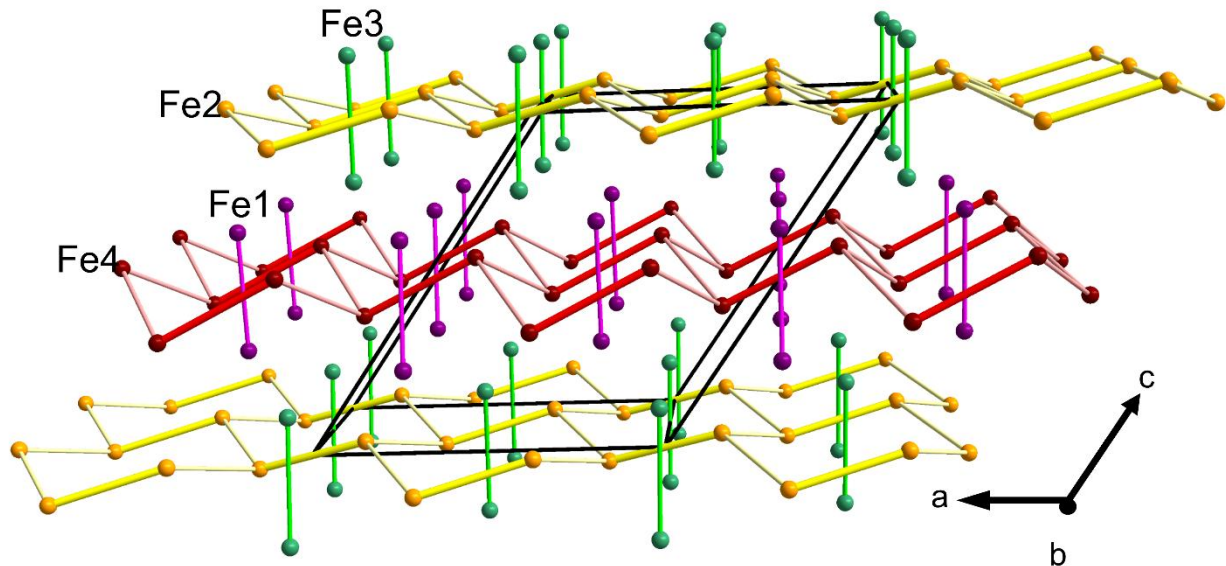
Die Struktur beinhaltet vier kristallographisch unterscheidbare Eisen-Positionen (Fe1 bis Fe4), deren jeweilige Polyeder in **Abbildung 30b**) farblich codiert dargestellt sind. Das dazugehörige, ausgewertete Diffraktogramm ist in **Abbildung 30a**) zu sehen.



**Abbildung 30:a)** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte und die grüne Linie das berechnete Diffraktogramm. Die graue Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  dar, welches in der Raumgruppe  $P2_1/a$  kristallisiert. **b)** Kristallstruktur von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Die farbigen Oktaeder geben die unterschiedlichen Eisenpositionen an: Fe1 (lila), Fe2 (gelb), Fe3 (grün), Fe4 (rot). Die grauen Kugeln stellen die Molybdän- und die blauen Kugeln die Sauerstoffatome dar.

Die Gitterkonstanten  $a = 15.6991(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.23684(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.2260(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 125.2294(9)^\circ$ ,  $V = 2158.92(9) \text{ \AA}^3$  dieser Referenzprobe wurden mit Hilfe der Rietveld-Methode bestimmt und sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.<sup>71</sup>

Eine detaillierte Analyse der Kristallstruktur zeigt, dass die Eisenatome zunächst zu Dimeren angeordnet sind, wobei sich insbesondere die Fe2- und Fe4-Positionen in einer pseudo-hexagonalen Anordnung mit Sesselkonformation organisieren (**Abbildung 31**).



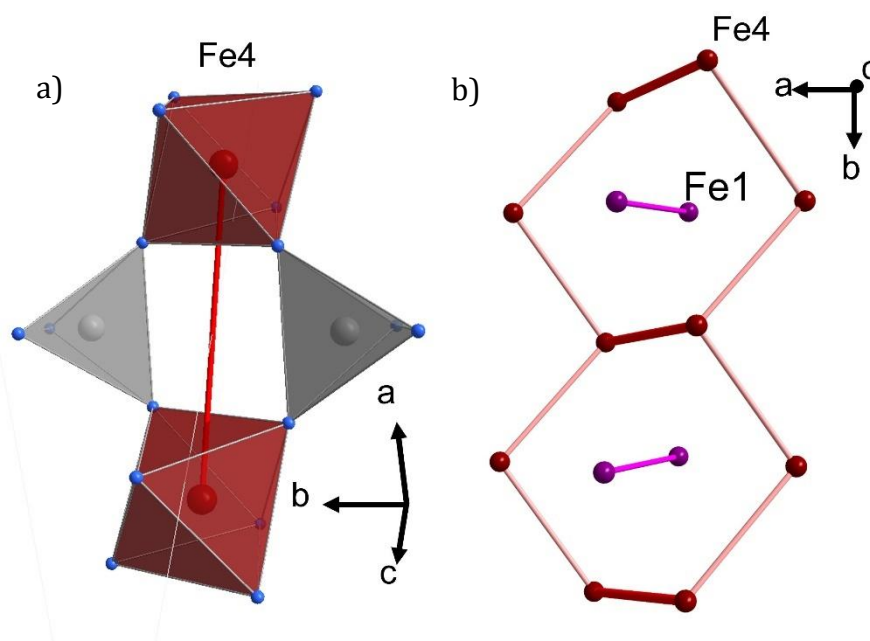
**Abbildung 31:** Gesamtansicht der Eisenatome Fe1 (lila), Fe2 (gelb), Fe3 (grün) und Fe4 (rot) innerhalb der Kristallstruktur von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  entlang der  $b$ -Achse.

Eine Schicht besteht jeweils aus den Fe1/Fe4 – Positionen oder aus den Fe2/Fe3-Positionen. Dabei stehen die jeweiligen Eisenpositionen orthogonal zu ihren Schichtpartnern. Die Polyeder der einzelnen Eisenpositionen sind untereinander eckenverknüpft mit Molybdäntetraedern. Diese Tetraeder verknüpfen ebenso die Eisenoktaeder, welche orthogonal zu der jeweiligen Schicht stehen (**Abbildung 32a**). Mit Hilfe der röntgenographischen Auswertung war es möglich, die Abstände zwischen den einzelnen Eisenatomen der jeweiligen Schichten zu bestimmen. Dabei ist auffallend, dass sich zwei unterschiedliche Abstände  $d_1$  und  $d_2$  für die jeweilige Schicht ergeben.

**Tabelle 8:** Ausgewählte interatomare Fe-Fe-Abstände innerhalb der Struktur von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

	<b>Fe1-Fe1</b>	<b>Fe2-Fe2</b>	<b>Fe3-Fe3</b>	<b>Fe4-Fe4</b>
$d_1$ (Å)	5.421	5.252	5.531	5.682
$d_2$ (Å)		5.575		5.931

Basierend auf der strukturellen Analyse konnte ein bisher nicht beschriebenes, wiederkehrendes Strukturmotiv identifiziert werden. Es besteht aus alternierenden Schichten, in denen Fe2- und Fe4-Atome ein pseudo-hexagonales Netzwerk in Sesselkonformationen bilden, das von orthogonalen Fe1/Fe3-Dimeren durchzogen ist (**Abbildung 32a** und b)). Die einzelnen interatomaren Fe-Fe – Abstände sind in **Tabelle 8** zusammengefasst. Diese Schichten aus unterschiedlichen FeX liegen im  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  alternierend vor.



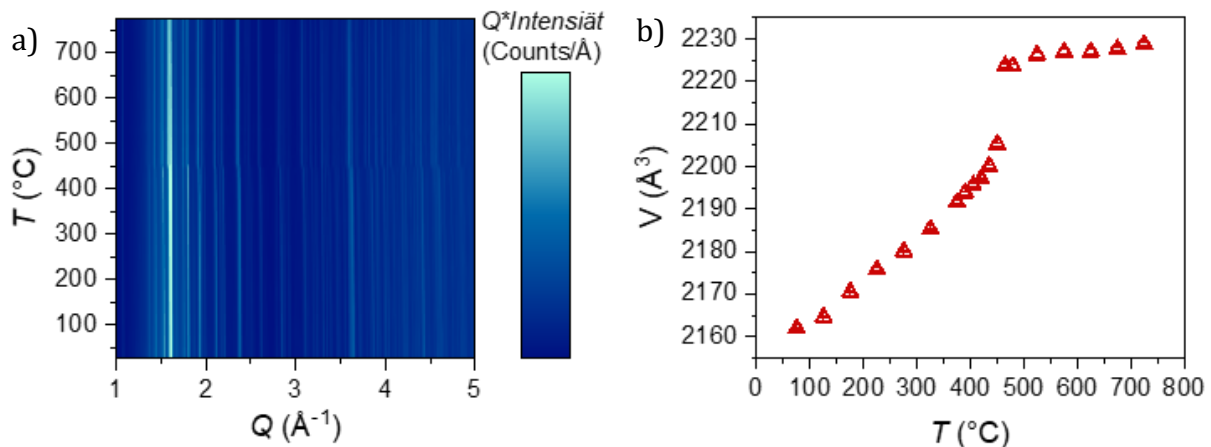
**Abbildung 32:** Strukturelle Leitmotive von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . a) Darstellung der Verknüpfung eines Dimers zwischen dem  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder (Fe4, rot) und  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder entlang der  $ac$ -Ebene. b) Blick entlang der  $c$ -Achse auf die Fe1-Fe1-Dimere (lila), eingebettet in einem Netzwerk von Fe4-Atomen (rot).

Die strukturelle Anordnung der Eisenionen, insbesondere die Sesselkonformation und Fe-Fe-Dimeren mit unterschiedlichen interatomaren Abständen, stellt ein zentrales Strukturmotiv dar, das für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  eine entscheidende Rolle spielt.

## 4.5 Strukturelle Untersuchungen des Phasenübergangs von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mittels HT-Röntgendiffraktion

Neben der Röntgendiffraktion bei Raumtemperatur wurden auch Hochtemperatur-Röntgendiffraktionsexperimente (HT-XRD) an der defektfreien  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Referenzprobe durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Probe auf bis zu 775 °C unter Stickstoff-Atmosphäre erhitzt. In der Literatur ist ein Phasenübergang bei 472 °C in einer Röntgenbeugungsstudie<sup>126</sup> und bei 499 °C durch *Differential-Scanning-Calorimetry* (DSC)-Messungen<sup>49</sup> von  $P2_1/a$  hin zur orthorhombischen  $Pbcn$ -Phase<sup>48</sup> beschrieben.

Zur genaueren Untersuchung dieses Phasenübergangs wurde im Temperaturbereich zwischen 425 °C und 545 °C in 15 °C-Schritten der Phasenübergang detailliert analysiert, während außerhalb dieses Bereichs eine Schrittweite von 50 °C gewählt wurde. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 33a**) in Form eines 2D-Konturplots dargestellt. Auf der x-Achse ist der Streuvektor  $Q$  aufgetragen, auf der y-Achse die jeweiligen Temperaturen der HT-XRD-Messungen. Die Intensität der Reflexe ist über eine Farbskala codiert. Zur besseren Übersicht wird in der Darstellung ausschließlich der Aufheizprozess gezeigt.



**Abbildung 33:** a) Hochtemperaturdiffraktogramm von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Dabei handelt es sich um einen Aufheizprozess in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 775 °C. Für eine übersichtlichere Darstellung wird zum einen nur der Bereich zwischen  $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$  und  $5 \text{ \AA}^{-1}$  dargestellt. Zum anderen wurde für eine bessere Differenzierung die Intensität  $I$  mit  $Q$  multipliziert. b) Volumen der Einheitszelle von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in Abhängigkeit der Temperatur.

In dem relevanten Temperaturfenster ist eine signifikante Verschiebung der Reflexe zu kleineren  $Q$ -Werten zwischen 450 °C und 465 °C erkennbar. Dies deutet auf eine strukturelle Phasenumwandlung hin, die in diesem Bereich einsetzt. Eine genaue Bestimmung des exakten Umwandlungspunktes allein auf Basis der HT-XRD-Daten ist jedoch nicht möglich, da es sich typischerweise um einen kontinuierlichen Übergang handelt. Eine präzise Bestimmung erfordert zusätzliche thermische Analysen wie zum Beispiel DSC-Messungen.

**Abbildung 33b)** zeigt den Verlauf des Zellvolumens in Abhängigkeit der Temperatur. Zur Auswertung wurden die Zellvolumina bei jeder Temperatur durch eine Rietveld-Verfeinerung ermittelt. Die Volumina wurden im Anschluss auf den jeweiligen Wert bei Raumtemperatur (25 °C) normiert. Im Bereich bis ca. 450 °C zeigt sich ein nahezu linearer Anstieg des Zellvolumens, entsprechend der thermischen Ausdehnung der monoklinen  $P2_1/a$ <sup>41,48,71</sup>-Phase. Zwischen 450 °C und 465 °C ist dann ein sprunghafter Übergang zu erkennen, nach dem das Volumen in der orthorhombischen  $Pbcn$ <sup>48</sup>-Phase weitgehend konstant bleibt. Die aus der linearen Regression der Volumendaten bestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten für beide Phasen sind in **Tabelle 9** zusammengefasst. Die Fit-Bereiche lagen für die  $P2_1/a$ -Phase zwischen 25 °C und 450 °C, für die  $Pbcn$ -Phase zwischen 465 °C und 775 °C.

**Tabelle 9:** Thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i$  für  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  mit der Einheit  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

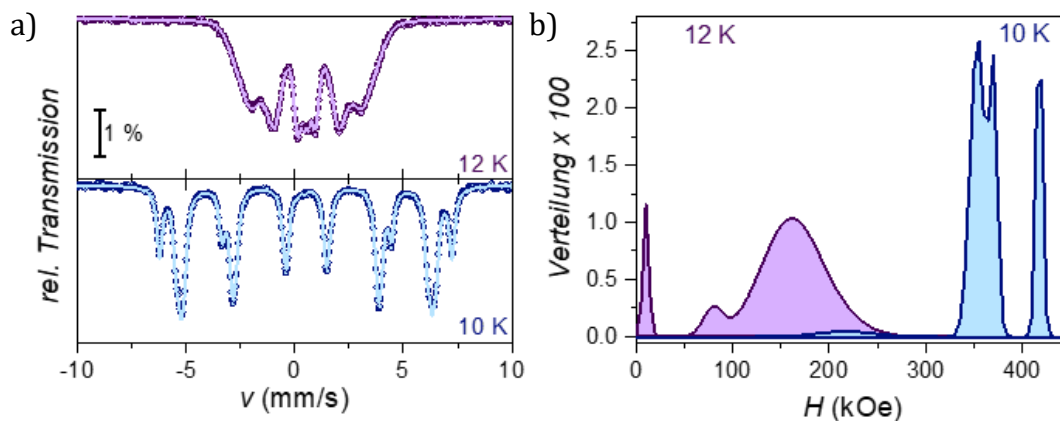
<b><math>\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3</math></b>	<b><math>\alpha_a</math></b>	<b><math>\alpha_b</math></b>	<b><math>\alpha_c</math></b>	<b><math>\alpha_\beta</math></b>	<b><math>\alpha_v</math></b>
<b><math>P2_1/a</math></b>	16(1)	16(1)	21(1)	2(1)	48(1)
<b><math>Pbcn</math></b>	7(1)	1(1)	-2(1)	-	6(1)

Insgesamt stimmen die experimentellen Beobachtungen mit den Literaturwerten hinsichtlich der Temperatur des Phasenübergang gut überein. Eine Analyse der DSC-Daten weist auf einen Übergang bei 500 °C hin, jedoch lässt sich aus den XRD-Daten bereits eine deutliche Veränderung bei 450 °C beobachten. Dies spricht für den Beginn der Umwandlung in diesem Bereich, wobei eine vollständige Umsetzung möglicherweise erst bei höheren Temperaturen abgeschlossen ist.

## 4.6 $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopische Untersuchungen an $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits die Struktur von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei Raumtemperatur und die Phasenumwandlung von  $P2_1/a$  zu  $Pbcn$  diskutiert. Neben der strukturellen Phasenumwandlung wird in der Literatur auch die magnetische Phasenumwandlung vom Paramagnet hin zu einer magnetisch geordneten Phase beschrieben. Diese Phasenumwandlung zwischen 11 K und 12 K wurden bereits mittels  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie von Battle *et al.* beschrieben.<sup>41</sup> Oberhalb von 12 K liegt die rein paramagnetische Phase vor.

Um den magnetischen Ordnungsübergang näher zu untersuchen, wurden  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbaueruntersuchungen von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei Temperaturen von 12 K und 10 K durchgeführt. In **Abbildung 34a)** sind die entsprechenden  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren dargestellt: oben das Spektrum bei 12 K, unten das bei 10 K. Die zugehörigen Verteilungen der magnetischen Hyperfeinfelder  $H_{hf}$  sind in **Abbildung 34b)** abgebildet.



**Abbildung 34:** a) Temperaturabhängige  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , gemessen bei 12 K (oben, lila) und 10 K (unten, blau). Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen Werte dar, die farbigen Linien den ausgewerteten Fit. Gemessen wurde in einem Bereich zwischen -10 und 10 mm/s. b) Verteilungsfunktion von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei den jeweiligen Temperaturen 10 K und 12 K.

Bei einer Temperatur von 12 K zeigt das Mössbauer Spektrum erste Anzeichen magnetischer Ordnung. Die Aufspaltung der Linien in eine Sextettstruktur weist darauf hin, dass an den Fe-Zentren bereits magnetische Hyperfeinfelder wirksam sind. Die magnetische Ordnung ist zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht vollständig statisch. Es handelt sich um einen Übergangszustand. Die Breite der Hyperfeinfeldverteilung bei 12 K deutet ebenfalls auf eine gewisse Dynamik und Inhomogenität im magnetischen Wechselwirkungsfeld hin.<sup>127</sup>

Bei 10 K hingegen ist die paramagnetische Phase vollständig überwunden, und eine langreichweitige magnetische Ordnung ist klar ausgebildet. Dies äußert sich in einer deutlich aufgelösten Sextettstruktur im Mössbauer-Spektrum, die auf statisch wirksame Hyperfeinfelder hinweist. Das Spektrum lässt sich mit einem Lorentz-Modell unter Annahme von vier Sextettkomponenten beschreiben. Drei dieser Fe-Positionen zeigen sehr ähnliche Hyperfeinfeldparameter, während sich eine Position deutlich unterscheidet. Die Hyperfeinfeldverteilung der  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe bei 10 K zeigt schmale und definierte Peaks auf, was typisch für eine homogen magnetisch geordnete Phase ohne signifikanten Defektbeiträge ist. Die Parameter der vier entsprechenden Eisenpositionen sind in **Tabelle 10** aufgelistet. Dabei besitzen die jeweiligen Sextetts der einzelnen Eisen-Positionen ein optimales Intensitätsverhältnis von 3:2:1:1:2:3, welche für eine statische, magnetische Ordnung erwartet wird.

**Tabelle 10:** Hyperfineparameter der einzelnen Eisenpositionen in der- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , gemessen bei einer Temperatur von 10 K.

Position	CS (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	$H_{hf}$ (kOe)	w (mm/s)
Fe1	0.53(1)	-0.02(2)	417.6(2)	0.158(3)
Fe2	0.53(1)	0.00(3)	370.9(2)	0.157(4)
Fe3	0.53(1)	0.01(2)	358.6(3)	0.144(4)
Fe4	0.53(1)	-0.02(2)	347.1(3)	0.164(4)

In **Abbildung 34b)** sind die Verteilungsfunktionen  $H_{hf}$  aus den  $xVBF$ -Analysen der  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Probe für die Temperaturen  $\sim 12$  K und  $\sim 10$  K aufgetragen. Es fällt auf, dass die Probe bei 12 K ein signifikantes Signal bei  $H_{hf} \approx 10$  kOe aufweist. Dieses beschreibt die einsetzenden magnetischen Fluktuationen rund um den Eisenkern. Die breiten Signale um 150 kOe herum beschreiben den Übergang zur langreichweitig geordneten Phase.

Betrachtet man hingegen die Verteilungsfunktion  $H_{hf}$  bei einer Temperatur von 10 K, so zeigt sich, dass sich die einzelnen Eisenspezies magnetisch ordnen. Dabei besitzen drei Eisenspezies eine ähnliche Verteilungsfunktion  $H_{hf}$  von  $358 \pm 11$  kOe (siehe **Tabelle 10**). Die Verteilungsfunktion der Fe1-Position hat ein Signal bei  $\sim 418$  kOe. Auch diese Ergebnisse unterscheiden sich nur unwesentlich von denen, die durch Battle *et al.* bereits veröffentlicht wurden.<sup>41</sup>

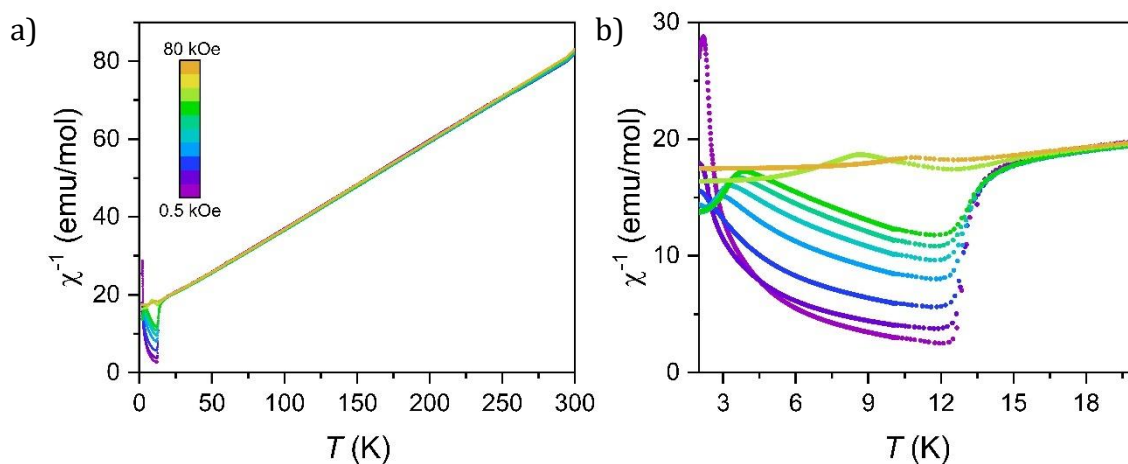
Zusammenfassend für dieses Kapitel kann gesagt werden, dass bereits bei 12 K magnetische Fluktuationen neben der paramagnetischen Phase der  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe vorliegen. Dies spiegelt sich auch in der großen und breiten Verteilung der Hyperfeinparameter wider. Bei 10 K befindet sich die Probe bereits in der vollständig magnetisch geordneten Phase. Ebenso konnte mit Hilfe der  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie keine weitere Eisenverunreinigung, weder in der paramagnetischen, noch in der magnetisch geordneten Phase, detektiert werden. Aus diesem Grund wurde diese Probe als Referenzprobe für weitere Untersuchungen verwendet.

## 4.7 Magnetische Messungen an $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Im vorangegangenen Kapitel wurden bereits erste Ergebnisse über das magnetische Verhalten von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  diskutiert. Für ein tieferes Verständnis des magnetischen Verhaltens von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurden im Anschluss weitere magnetische Messungen an dieser Referenzprobe durchgeführt und in diesem Kapitel diskutiert. Zur Messung dieser physikalischen Eigenschaften wurde ein *Physical Properties Measurement System* (PPMS) von Quantum Design verwendet. Dafür wurde neben der DC-Suszeptibilität auch die spezifische Wärme mit unterschiedlichen, äußeren angelegten Magnetfeldern gemessen.

### 4.7.1 DC-Suszeptibilitätsmessungen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Messungen der DC-Suszeptibilität wurden in einer Kunststoff-Kapsel als Probenhalter in einem Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 300 K durchgeführt (siehe Kapitel 2.3.3). Für genaue Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften wurden *zero field cooled* (*zfc*) und *field cooled* (*fc*)-Kurven mit angelegten Feldern von bis zu 80 kOe gemessen. In **Abbildung 35a**) sind die *zfc*-Kurven der Referenzprobe  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  zu sehen. Mit Hilfe, unterschiedlicher, farblicher Markierungen (von lila = 0.5 kOe, bis hin zu orange = 80 kOe) lassen sich die Kurven den jeweiligen angelegten Magnetfeldern zuordnen. Die gezeigten Kurven lassen sich dabei in zwei Teilbereiche untergliedern:



**Abbildung 35:** Reziproke Suszeptibilitäten von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Dargestellt in a) sind die *zfc*-Kurven im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K bei angelegten Feldern zwischen 0.5 kOe (lila) und 80 kOe (orange). b) zeigt eine vergrößerte Ansicht des Bereichs von 1.8 K bis 20 K.

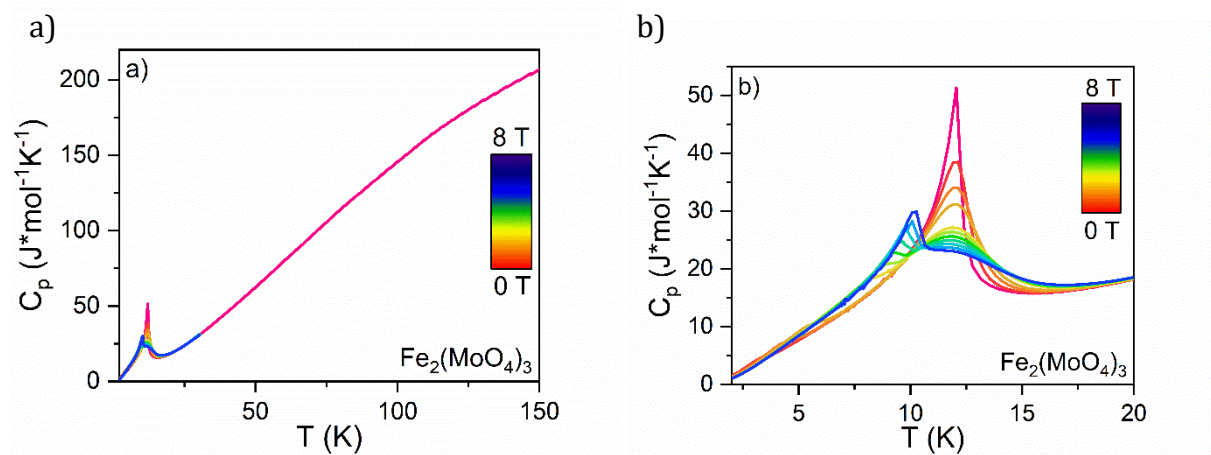
Im Temperaturbereich größer als 20 K liegen alle gemessenen *zfc*-Kurven mit unterschiedlichen externen Magnetfeldern nahezu aufeinander. Ebenso steigen die Kurven in diesem Bereich stetig monoton an. Da das äußere angelegte Magnetfeld keinen Einfluss auf die Probe hat, und dadurch keine magnetischen Wechselwirkungen stattfinden, kann die Probe im gemessenen Bereich zwischen 20 K – 300 K als paramagnetisch angesehen werden.

Im Temperaturbereich unterhalb von 20 K kann eine magnetische Abhängigkeit der Probe zum äußeren, angelegten Magnetfeld detektiert werden. Unterhalb von 12 K fangen die Kurven an, sich aufzufächern. Bei einer Temperatur  $< 12$  K ist zunächst ein starker Abfall der *zfc*-Kurve zu beobachten. Je nach angelegtem Magnetfeld, fällt diese stark ab, steigt dann jedoch wieder an, bis sie bei einer Temperatur von 2 K in einem Bereich zwischen 10 – 20 emu/mol endet. Die einzige Ausnahme bildet hierbei die *zfc*-Kurve (0.5 kOe). Diese zeigt ein Maximum bei 2.5 K von 29 emu/mol. Bei 1.8 K beginnt diese *zfc*-Kurve bei 27 emu/mol. Dies wird in der **Abbildung 35b)** hervorgehoben. Aus diesen Messungen geht hervor, dass neben der ferrimagnetischen Phase auch eine zweite magnetische Phase vorliegen muss. Diese wurde von Tiwari *et al.* im Jahr 2022 bereits beschrieben.<sup>50</sup>

#### 4.7.2 Spezifische Wärmemessungen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Mit Hilfe des PPMS-Gerätes war es möglich, neben der DC-Suszeptibilität auch die spezifische Wärme von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  zu messen. Dafür wurde gemahlene Probenpulver zunächst in einer Presse bei 5 t Anpressdruck gepresst. Im Anschluss daran wurde ein entsprechendes Stück der Probe aus dem Pellet herausgebrochen und mit dem kalibrierten Probenhalter des PPMS über ein Niedrigtemperaturfett kontaktiert. Um einen ersten Überblick des magnetischen Verhaltens der Probe zu bekommen, wurde zunächst die spezifische Wärme in einem Temperaturbereich zwischen 2 K und 150 K ohne äußerem, angelegtem Feld (0 T), gemessen. Diese Übersichtsmessung ist unter anderem in **Abbildung 36a)** dargestellt.

Hierbei ist eine  $\lambda$ -Anomalie bei 12 K zu erkennen. Diese magnetische Phasenumwandlung wurde bereits von Rapposch<sup>71</sup> und Battle *et al.*<sup>41</sup> beschrieben. Dabei wandelt sich die paramagnetische ungeordnete Phase (> 12 K) in eine geordnete, ferrimagnetische Phase um (<12 K).



**Abbildung 36:** a) Die spezifische Wärme von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde unter verschiedenen äußeren Magnetfeldern untersucht. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 1.8 K bis 150 K. Das angelegte Magnetfeld reichte dabei von 0 T (rot) bis 8 T (dunkelblau). b) zeigt einen vergrößerten Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 20 K.

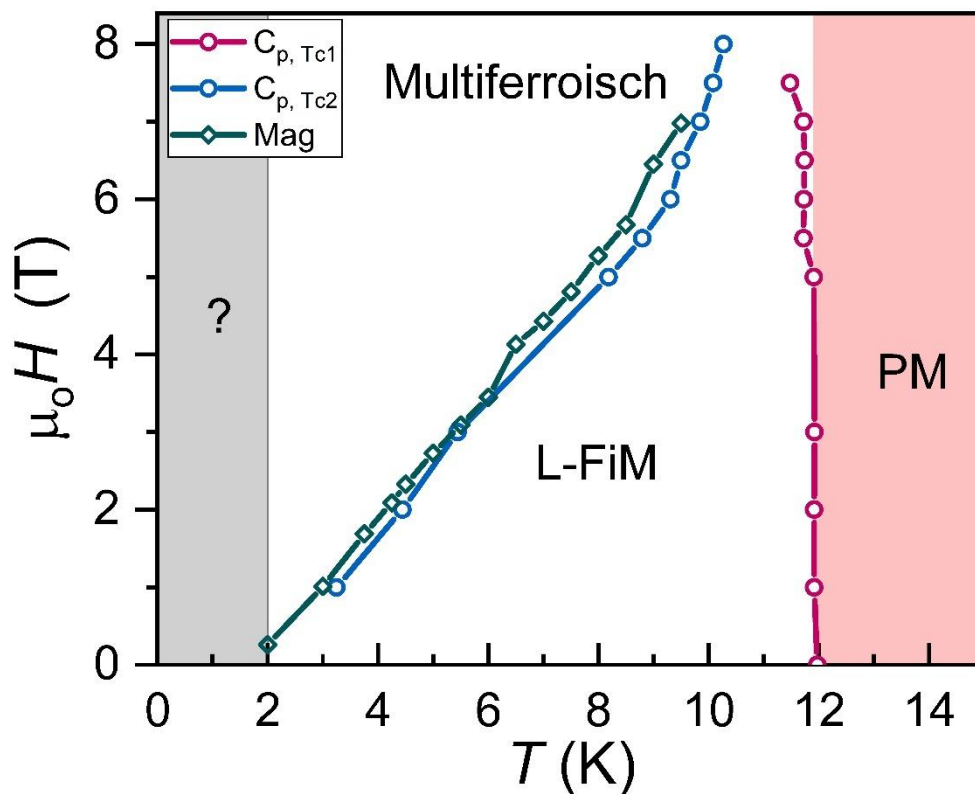
Im Anschluss daran wurde die Abhängigkeit der magnetischen Phasenumwandlung auf ein äußeres angelegtes Magnetfeld untersucht. Dafür wurden spezifische Wärmemessungen in einem Temperaturbereich zwischen 2 K bis 30 K und einem äußeren angelegtem Magnetfeld zwischen 0 T bis 8 T, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 36a) + b)** zusammengefasst.

Zunächst wird die  $\lambda$ -Anomalie bei 12 K betrachtet. Diese zeigt bei 0 T ein deutliches Maximum der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$  von 51.3 J/molK. Mit steigendem Magnetfeld wird die Anomalie zunehmend gedämpft: bei 8 T sinkt  $C_p$  auf etwa 22.9 J/molK. Der genaue Wert ist jedoch schwer zu bestimmen, da ab dieser Feldstärke bereits ein weiterer Effekt die Anomalie überlagert. Auffällig ist zudem die Veränderung der Anomalie-Form: Während bei 0 T ein klares Maximum vorliegt, wandelt sich dieses mit steigendem Feld zu einer breiteren, parabelförmigen Struktur. Dies deutet auf eine Abschwächung der magnetischen Ordnung hin, vermutlich bedingt durch eine Reduktion der magnetischen Austauschwechselwirkungen bei höheren Feldstärken im Vergleich zur Messung bei 0 T.<sup>50,51</sup>

Ein zweiter Effekt zeigt sich ebenfalls: Mit zunehmender Magnetfeldstärke tritt eine zusätzliche Anomalie auf. Während bei niedrigen Feldern oberhalb von 2 K keine weitere Auffälligkeit erkennbar ist, bildet sich bei höheren Feldern eine weitere  $\lambda$ -Anomalie aus. Dies weist auf eine zusätzliche magnetische Phasenumwandlung in  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  hin.

### 4.7.3 Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Zur Untersuchung der magnetischen Phasen von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde die spezifische Wärme  $C_P$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und dem äußeren Magnetfeld  $\mu_0 H$  gemessen. Die Ergebnisse hierzu finden sich im vorangegangenen Kapitel. Aus den Temperaturabhängigkeiten der spezifischen Wärme konnten zwei ausgeprägte  $\lambda$ -Anomalien identifiziert werden, die jeweils auf Phasenübergänge bei den kritischen Temperaturen  $T_{C1}$  und  $T_{C2}$  hinweisen.



**Abbildung 37:** Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in einem Temperaturbereich zwischen 0 K und 15 K. Die roten und blauen Messpunkte stellen jeweils die  $\lambda$ -Anomalien aus den spezifischen Wärmemessungen da. Die grünen Rauten stammen aus den Magnetisierungsdaten. Oberhalb von 12 K ist der paramagnetische Bereich (rot eingefärbt).

Diese beiden Übergänge wurden genutzt, um das in **Abbildung 37** dargestellte magnetische Phasendiagramm zu erstellen. Der erste Übergang ( $T_{C1}$ , magentafarbene Kurve) markiert den Übergang vom paramagnetischen Zustand (PM) in die ferrimagnetische Phase (L-FiM). Der zweite Übergang ( $T_{C2}$ , blaue Kurve) deutet auf einen weiteren Ordnungswechsel innerhalb der magnetischen Phase hin. In Übereinstimmung mit früheren Publikationen<sup>50,128</sup> handelt es sich bei der Phase zwischen  $T_{C2}$  ( $\sim 8$  K) und  $T_{C1}$  ( $\sim 12$  K) um eine langreichweitig

geordnete ferrimagnetische Phase (L-FiM). Das Phasendiagramm zeigt, dass sich der multiferroische Zustand durch Anlegen eines Magnetfeldes stabilisieren lässt und sich die dazugehörige  $T_{C2}$ -Temperatur mit zunehmendem Feld zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Dies deutet auf eine starke Kopplung zwischen magnetischer Ordnung und äußeren Feldern hin. Der Übergang bei  $T_{C1}$  bleibt im Vergleich weitgehend feldunabhängig.

Neben den spezifischen Wärmedaten wurden in das Phasendiagramm auch magnetische Messdaten (dunkelgrüne Rauten) aufgenommen, die aus der Ableitung der Hystereseurve bei den entsprechenden Temperaturen stammen. Diese magnetischen Daten stimmen sehr gut mit dem aus der spezifischen Wärmekapazität bestimmten Übergang  $T_{C2}$  überein und bestätigen den Verlauf der feldabhängigen Phasengrenze. Sie untermauern zusätzlich die Interpretation des Übergangs als magnetisch induzierte Änderung der Spinstruktur.

Die experimentellen Ergebnisse sind konsistent mit der Annahme, dass die beobachteten Anomalien mit Änderungen der Spinstruktur einhergehen, wie sie auch in den oben genannten Arbeiten beschrieben werden. Insbesondere wird ein Wechsel von einer kollinearen zu einer nicht-kollinearen Spinstruktur als Ursprung der Multiferroizität diskutiert.<sup>128</sup>

Insgesamt zeigt das magnetische Phasendiagramm von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  eine komplexe feldinduzierte Phasenentwicklung, die typisch ist für Systeme mit konkurrierenden magnetischen Wechselwirkungen und starker Spin-Gitter-Kopplung.<sup>129-131</sup>

## 4.8 Charakterisierung katalytisch aktiver $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von Eisenmolybdat in der ODH von Ethanol wurden verschiedene Synthesevarianten für das Eisenmolybdat angewendet und die jeweils erhaltenen Strukturen miteinander verglichen.

Als Referenzsubstanz wurde mittels Synthesevariante 1 eine Probe  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in einer Ampullenreaktion mit einem 1-%igem Überschuss von  $\text{MoO}_3$ , hergestellt. Die Referenzsubstanz erwies sich in der Katalyse als *inaktiv* und wird im Folgenden als *in-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>* bezeichnet. Nach Mahlen für 6 x 5 Min. in der Kugelmühle konnte mit dieser Probe katalytische Aktivität erreicht werden. Sie wird im Folgenden als *aktiviertes-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>* oder *ak-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>* abgekürzt. Nach durchgeführter Katalyse war die Probe weniger katalytisch aktiv, wodurch sie im folgenden Kapitel als *de-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>*, oder *deaktiviertes-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>*, bezeichnet wird.

In der zweiten Synthesevariante wurden die  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Proben mit Hilfe einer Kugelmühlreaktion zunächst aus den jeweiligen binären Oxiden:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  in stöchiometrischen Verhältnissen von 1 zu 3.04 wie in Kapitel 4.1 beschrieben, dargestellt. Der letzte Schritt dieser Synthese beinhaltet eine Variation der zweiten Kugelmühdauer, mit der systematisch der Einfluss auf die katalytische Aktivität in der ODH von Ethanol untersucht werden soll. Dafür wurde das  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  konsekutiv für unterschiedliche Zeiten mechanisch gemahlen und charakterisiert. Aus diesem Grund werden die Proben folgendermaßen bezeichnet: *bm#-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>*. Dabei steht das #-Zeichen für die Zeit in Minuten, welche die Probe nach der Reaktion im Korundtiegel (Synthesevariante 2, siehe Kapitel 2.2) insgesamt mechanisch gemahlen wurde.

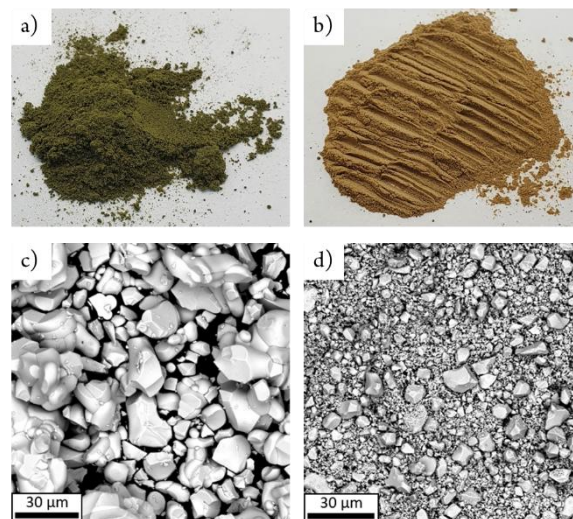
Die Versuchsreihe der zeitabhängigen Kugelmühl-Versuche von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurden von Kevin Sowa durchgeführt, welcher zu diesem Zeitpunkt als wissenschaftliche Hilfskraft für diese Arbeit angestellt war. Die  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer Spektroskopie wurde von Dr. Martin Panthöfer gemessen und analysiert.

### 4.8.1 Morphologische Charakterisierung der Referenz- und Kugelmühlenproben

Für eine makroskopische Betrachtung der Referenzprobe und der Probe, welche mechanisch gemahlen wurde, wurden diese zunächst unter dem Lichtmikroskop und im Anschluss daran unter dem Rasterkraftelektronenmikroskop (REM) betrachtet. Die Ergebnisse sind in

**Abbildung 38a-d)** zusammengefasst. Dabei fällt zunächst auf, dass sich die beiden Produkte bereits in ihrer Farbe unterscheiden. Während die Referenzprobe (im Folgenden: *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  genannt) eine olivgrüne Farbe besitzt (**Abbildung 38a**), ist  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  aus der Kugelmühle (im nachfolgenden *ak*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  genannt) braun-orange (**Abbildung 38b**).

Auch in den REM-Aufnahmen zeigen sich Unterschiede in der Topographie der Substanzen. Während *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (**Abbildung 38c**) sehr große, abgerundete Partikel mit planen Oberflächen aufweist, ist die durchschnittliche Partikelgröße bei *ak*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  um ein Vielfaches geschrumpft. Des Weiteren sind starke Abbruchkanten sowie deformierte Oberflächen der Partikel sichtbar.

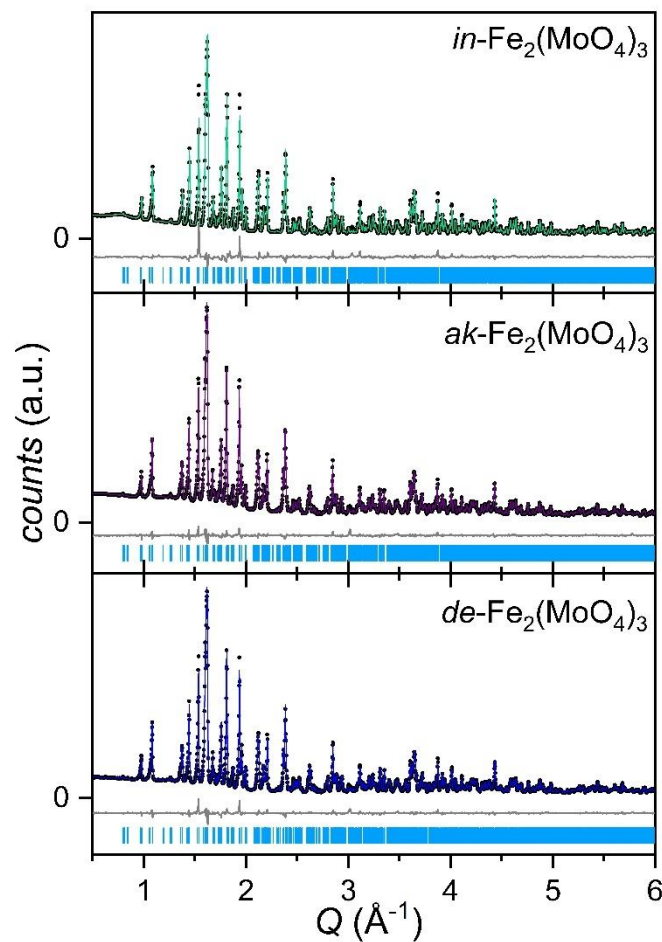


**Abbildung 38:** Lichtmikroskopieaufnahmen von a) *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , olivgrün und b) *ak*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  beige, sowie die korrespondierenden REM-Aufnahmen c) von *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und d) *ak*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) konnte die Zusammensetzung der jeweiligen Proben ermittelt werden. Während sich bei der *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe ein optimales Mo/Fe Verhältnis von 1.50(1) einstellt, ist das Mo/Fe-Verhältnis bei den mechanisch gemahlene Proben um bis zu 20% größer ( $\sim 1.8(1)$ ). Da die EDX eine oberflächensensitive Analysemethode ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich  $\text{MoO}_3$  auf der Oberfläche der Partikel oder in Oberflächen-nahen Schichten angereichert hat oder aus den Partikeln herausdiffundiert.

#### 4.8.2 Strukturelle Charakterisierung von *in*-, *ak*- und *de*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Die Proben wurden jeweils mittels Pulver-Röntgendiffraktion gemessen und durch eine Rietveld-Verfeinerung analysiert und charakterisiert. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, kristallisiert Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*a* mit *Z* = 8. Die Diffraktogramme der einzelnen Proben und die zugehörigen Differenzlinien (grau), sowie die Bragg-Positionen (blau) sind in **Abbildung 39** dargestellt. Die Gitterparameter der jeweiligen Proben sind in **Tabelle 11** zusammengefasst. Die Diffraktogramme zeigen phasenreine Proben. Bei der Probe: *de*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> lässt sich ein amorpher Untergrund erkennen, welcher auf die SiO<sub>2</sub>-Fäden zurückzuführen ist, die bei der Katalyse als Trägermaterial verwendet wurden.



**Abbildung 39:** Pulverröntgendiffraktogramme von *in*-, *ak*- und *de*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Linien die berechnete Diffraktogramme. Oben: *in*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in grün; Mitte: *ak*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in lila; Unten: *de*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in dunkelblau. Die graue Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche stellen die Bragg-Positionen von Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*a* dar.

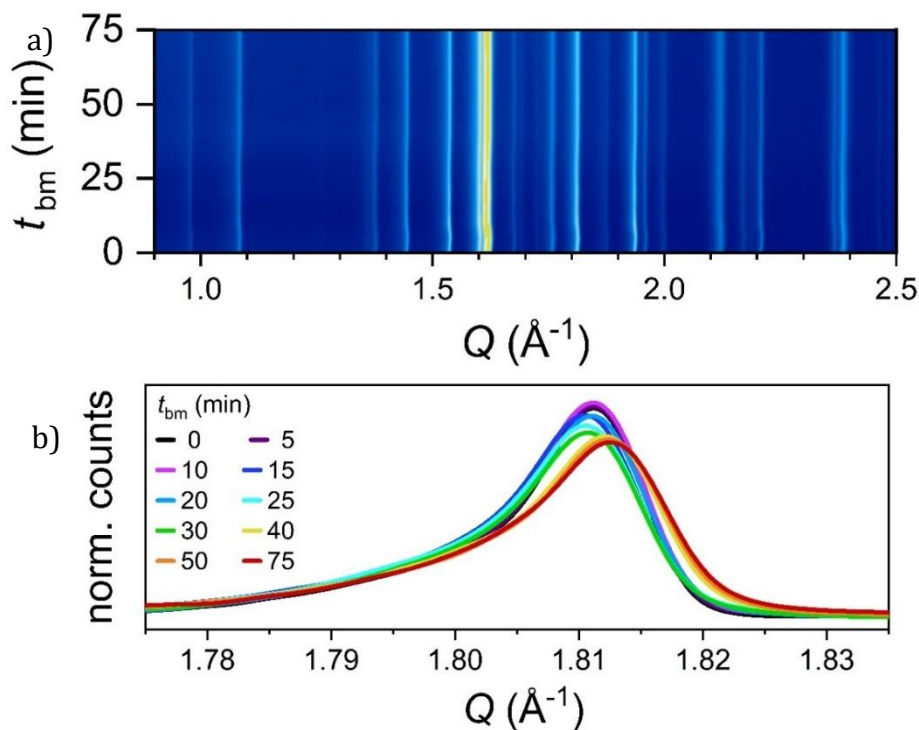
Sowohl die *in*- als auch die *ak*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Probe zeigen Übereinstimmungen in den kristallographischen Parametern. Nach dem Katalyseprozess ist auffällig, dass die Zelle geschrumpft ist. Dies wird vor allem im Volumen der Rietveld-Verfeinerungen deutlich. Dabei reduziert sich das Zellvolumen um 4 Å<sup>3</sup> (ca. 0.2%). Die Gitterparameter der Eisen(III)Molybdate, die in diesem Kapitel diskutiert werden, sind in **Tabelle 11** zusammengefasst und mit der Literatur verglichen.

**Tabelle 11:** Gitterparameter der unterschiedlichen Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Proben im Vergleich mit Referenzdaten.

	<b><i>a</i> (Å)</b>	<b><i>b</i> (Å)</b>	<b><i>c</i> (Å)</b>	<b><i>β</i> (deg.)</b>	<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>)</b>
<b><i>in</i>-</b>	15.6991(1)	9.23684(9)	18.2260(2)	125.2294(9)	2158.92(9)
<b><i>ak</i>-</b>	15.6938(2)	9.2346(1)	18.2256(9)	125.2256(9)	2156.93(5)
<b><i>de</i>-</b>	15.689(2)	9.2278(9)	18.2070(2)	125.2200(9)	2152.40(5)
<b><i>bm75</i>-</b>	15.689(2)	9.232(6)	18.214(2)	125.222(3)	2155.0(5)
<b><i>Ref</i><sup>132</sup></b>	15.737(8)	9.231(5)	18.224(9)	125.46(2)	2156(4)
<b><i>Ref</i><sup>71</sup></b>	15.693(3)	9.235(1)	18.218(4)	125.21(1)	2157.2

### 4.8.3 Einfluss der Mahlprozessdauer auf die Kristallstruktur von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

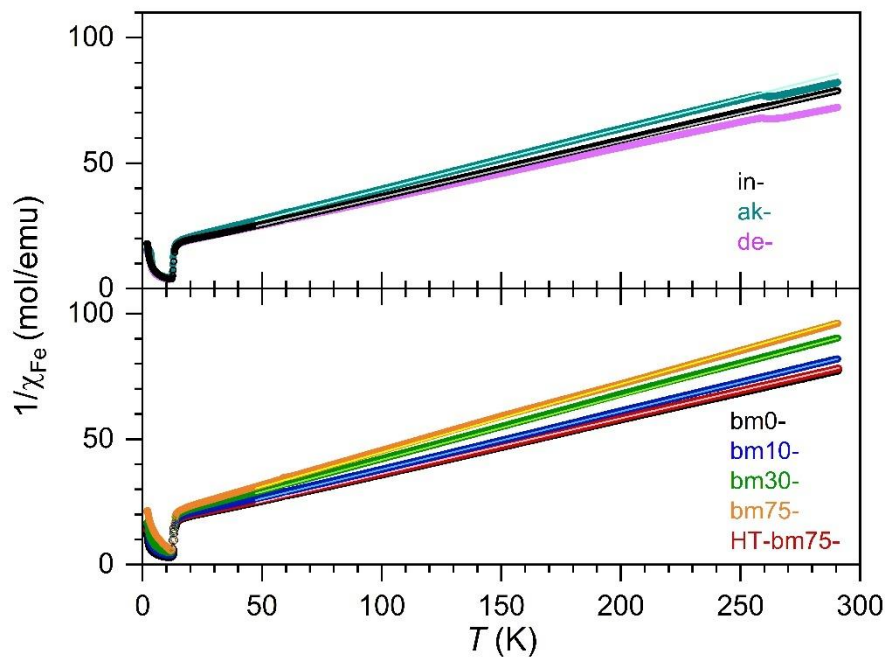
Neben den bereits angesprochenen  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben, wurde eine weitere Studie durchgeführt, in welcher der Einfluss unterschiedlicher Mahldauern auf die Struktur untersucht wurde. Dafür wurde  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  konsekutiv mit unterschiedlichen Zeiten (zwischen 5 und 25 Minuten) mechanisch gemahlen. Die dazugehörigen röntgenographischen Ergebnisse sind in **Abbildung 40a)** dargestellt. Dabei sind im Konturplot die einzelnen Diffraktogramme, gemessen bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit der Mahlprozessdauer aufgetragen. Für eine genaue Betrachtung der Diffraktogramme wird der Bereich um  $Q = 1.81 \text{ \AA}^{-1}$  vergrößert aufgetragen (**Abbildung 40b)**). Dabei fällt auf, dass sich mit steigender Mahlprozessdauer das Intensitätsmaximum verringert. Ebenso ist ein leichter Shift des Reflexes bei  $Q = 1.81 \text{ \AA}^{-1}$  zu größeren Winkeln erkennbar, was einem Schrumpfen des Zellvolumens gleichbedeutet. Ab einer Mahlprozessdauer von 40 Minuten bleibt die Reflexlage konstant, sodass nach einer Kugelmahlzeit von 75 Minuten keine strukturelle Veränderung mehr auftritt. Aus diesem Grund wird in den folgenden Kapiteln die 75 Minuten-Probe (*bm75- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$* ) näher betrachtet.



**Abbildung 40:** a) Pulverröntgendiffraktogramme von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in Abhängigkeit der Mahlprozessdauer. Aus Gründen der Übersicht ist nur der Bereich zwischen  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$  und  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$  aufgetragen. b) zeigt den vergrößerten Bereich um  $Q = 1.81 \text{ \AA}^{-1}$ .

#### 4.8.4 Magnetische Suszeptibilität der unterschiedlichen $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben

Für ein besseres Verständnis des Einflusses von Defekten von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  auf die Katalyse werden neben den strukturellen Eigenschaften auch die physikalischen Eigenschaften näher untersucht. Dafür wurden zunächst die magnetische Suszeptibilität der Proben in einem Temperaturfenster zwischen 1.8 – 300 K und einem externen Feld von 1000 Oe aufgenommen. Für eine übersichtlichere Darstellung werden in **Abbildung 41** nur die *field cooled* (*fc*) Kurven der reziproken magnetischen Suszeptibilität abgebildet. Ebenso sind die Proben getrennt voneinander aufgetragen. Im oberen Teil der Abbildung befinden sich die Suszeptibilitätsdaten der *in-/ak-/de-Fe* $_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben, wohingegen im unteren Teil der Abbildung die magnetische Suszeptibilität der konsekutiv mechanisch gemahlene  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben abgebildet ist. Ebenso sind in der Abbildung der mechanisch gemahlene Proben nur eine dezidierte Auswahl der reziproken magnetischen Suszeptibilitäten dargestellt.



**Abbildung 41:** Magnetische Suszeptibilität von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  über einen Temperaturbereich zwischen 2 K und 295 K. In der oberen Abbildung sind das *inaktive* (schwarz), *aktive* (grün) und *deaktivierte* (violett)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  abgebildet. In der unteren Abbildung wird der Einfluss der Mahlprozessdauer auf die Suszeptibilität dargestellt von *bm0* (schwarz, 0 Minuten mechanisch behandelt) bis hin zu *bm75* (orange) sowie die *HT-bm75* (rot) Probe. Die Linien innerhalb der gemessenen Kurven stellen den linearen Bereich für den Curie-Weiss-Fit dar.

Die linearen Fits im Hochtemperaturbereich (paramagnetische Region) zwischen 50 K und 250 K für die *in-/ak-/de-Fe* $_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben sowie bis 280 K für die *bm#-Fe* $_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben entsprechen Curie-Weiss-Plots und wurden gemäß Gleichung 13 ausgewertet:

$$\chi_m = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{(Gleichung 13)}$$

Dabei ist  $C$  die Curie-Konstante. Für *in*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wurde ein Referenzwert von  $C = 4.40$  emu/mol berechnet. Dieser Wert ist in guter Näherung mit dem *Spin-Only* Wert von  $C = 4.377$  K\*emu/mol. Für die Weisskonstante  $\theta$  ergibt sich ein Wert von  $-64$  K, welcher gut mit der Literatur übereinstimmt.<sup>41</sup> Auffällig ist die markante Krümmung der *ak*-/*in*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Proben bei ca. 260 K. Dabei handelt es sich um den sogenannten Morin-Übergang.<sup>133</sup> Dieser Phasenübergang ist ein klares Indiz für eine Verunreinigung von  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Probe. Allerdings ist der Anteil so gering, dass er mit Hilfe der Röntgendiffraktion nicht nachgewiesen werden konnte. Eine Methode zur Bestimmung des Hämatit-Anteils ist die <sup>57</sup>Fe-Mössbauer-Spektroskopie, auf welche im nachfolgenden Kapitel detailliert eingegangen wird. In allen dargestellten Proben ist eine magnetische Phasenumwandlung bei  $\sim 12$  K festzustellen. Diese Temperatur ist hinreichend in der Literatur beschrieben.<sup>41,134,135</sup> Oberhalb dieser magnetischen Phasenumwandlung ist sowohl für das *ak*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, als auch für das *de*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> eine zur Referenzprobe unterschiedliche Steigung feststellen. Diese Steigung ist zum einen zurückzuführen auf die Verunreinigung durch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zum anderen auf den diamagnetischen Anteil des MoO<sub>3</sub>. Im Anschluss an die Katalyse hat die *de*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Probe einen geringeren MoO<sub>3</sub>-Anteil, da sich dieser als flüchtige Spezies auf der Oberfläche angelagert hat.

Mit diesen ersten Erkenntnissen wird im Anschluss die *bm*#-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Serie näher untersucht. Hierbei ist auffällig, dass sich die Steigung der reziproken, magnetischen Suszeptibilität mit zunehmender Mahlprozessdauer erhöht. Da bei diesen Proben keine Verunreinigung durch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weder in der Suszeptibilität durch den Morin-Übergang bei 260 K noch mit Hilfe der <sup>57</sup>Fe-Mössbauer-Spektroskopie festgestellt werden kann, spielt der diamagnetische Anteil von MoO<sub>3</sub> eine entscheidende Rolle. Für ein besseres Verständnis der Eigenschaften wurde das Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 14) modifiziert:

$$\chi_m = A \cdot \frac{C^*}{T-\theta} + B \cdot \chi_0 \quad \text{(Gleichung 14)}$$

Dabei wurde ein Korrekturterm mit  $\chi_0$  eingeführt, welcher den diamagnetischen Korrekturfaktor von MoO<sub>3</sub> mit  $-8 \cdot 10^{-5}$  emu/mol darstellen soll. Sowohl der Haupt- (A) als auch der Korrekturterm (B) (Gleichung 15) wurden mit einem Gewichtungsfaktor versehen

$$A + B = 1$$

(Gleichung 15)

Ebenso wurde die Curie-Konstante um einen Betrag, der die gebundenen Fe(III)-Defekte berücksichtigt, angepasst; und erhält somit einen Wert von  $C^* = 4.55 \text{ K}^*\text{emu/mol}$ . Das Weiss'sche  $\theta$  wurde mit  $\theta = -64 \text{ K}$  konstant gehalten.

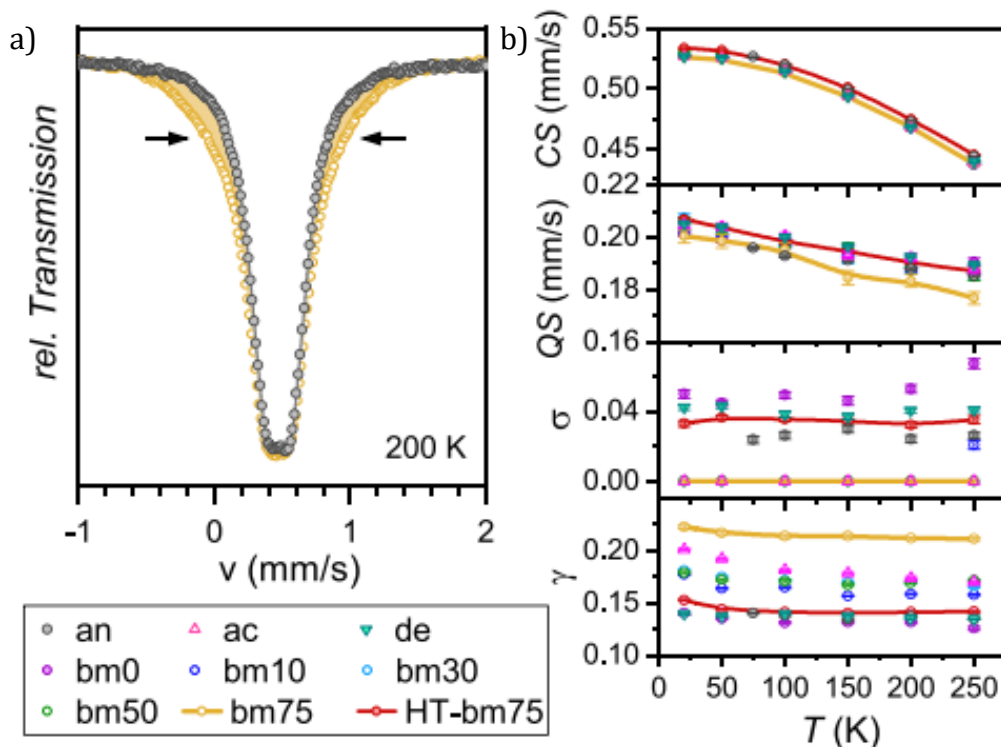
Mit zunehmender Mahlprozessdauer von  $t_{bm} = 0 \text{ min}$  auf  $t_{bm} = 75 \text{ min}$  steigt der  $B$ -Wert von 0 auf 0.2. Eine mögliche Erklärung dafür sind die durch den Kugelmühlprozess induzierten amorphen Oberflächenschichten unterschiedlicher Dicke, respektive unterschiedlicher Volumenanteile, die einen Überschuss an  $\text{MoO}_3$  beinhalten. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus der EDX-Analyse, den Röntgenbeugungsdaten und der erhöhten katalytischen Aktivität überein.

Ein weiterer, interessanter Effekt ist, dass sich dieser Prozess durch das Ausheilen umkehrt. Die  $HT\text{-}bm75\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe besitzt ein ähnliches, magnetisches Verhalten wie die  $bm0\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe, was auf eine erhöhte  $\text{MoO}_3$ -Mobilität innerhalb eines Partikels bei steigenden Temperaturen hinweist.

#### 4.8.5 $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopische Charakterisierung von $bm\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Im folgenden Abschnitt werden die  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben mit Hilfe der  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie sowohl im Raumtemperatur- (RT) als auch im Tieftemperatur- (TT) Bereich analysiert. Der Temperaturbereich dafür liegt zwischen 5 K und 290 K. Die Spektren wurden mit Hilfe einer Voigt-Anpassung beschrieben (Gleichung 16), um die Linienverbreiterung mit Zunahme der  $t_{bm}$  beschreiben zu können. Dabei beschreiben die Terme  $G$  den Gauß- und  $L$  den Lorenz-Anteil. Das  $\sigma$  spiegelt die Partikelhomogenität wider. Der Faktor  $\gamma$  resultiert aus „*stress and strain*“, dem durch die mechanische Behandlung induziertem Stress. Dieser verursacht eine zusätzliche Linienverbreiterung. Zusätzlich wurde die Isomerieverschiebung analysiert, welche Aufschlüsse über die Elektronendichte am Fe-Kern gibt und so Rückschlüsse auf den Oxidationszustand sowie das chemische Umfeld der Eisenionen ermöglicht.

$$V(x, \sigma, \gamma) = \int G(x', \sigma) L(x - x', \gamma) dx' \quad (\text{Gleichung 16})$$



**Abbildung 42:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der verschiedenen  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Proben. Abbildung a) zeigt einen direkten Vergleich der Mössbauer-Spektren von *in*-  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und *bm75*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei 200 K. In Abbildung b) sind die temperaturabhängigen Mössbauer-Parameter – chemische Verschiebung (CS),

Quadrupolaufspaltung (QS), Linienbreite ( $\sigma$ ) und relative Linienintensität ( $\gamma$ ) – für alle untersuchten  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben im Bereich von 20 K bis 250 K dargestellt.

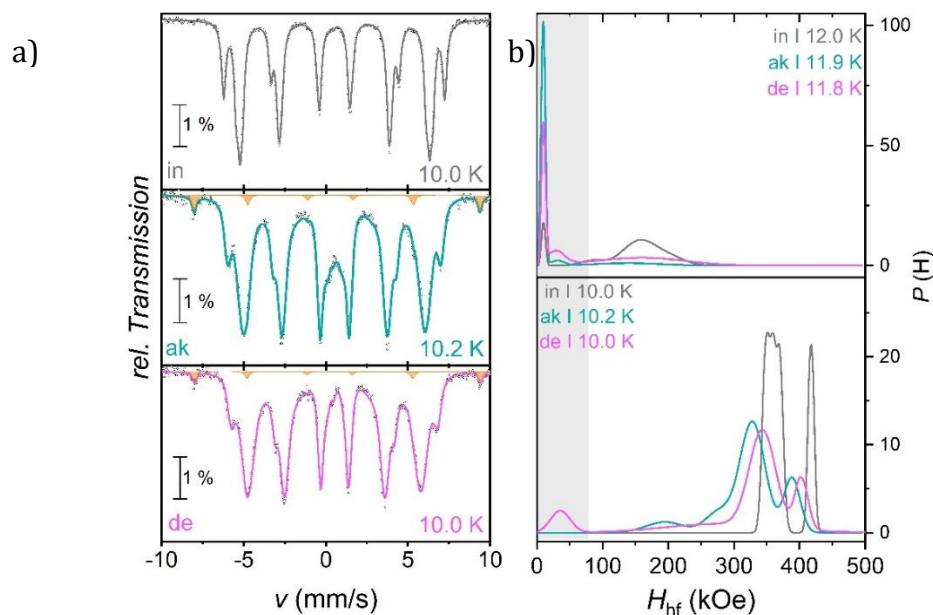
In **Abbildung 42a**) sind die  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der *bm75*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (gelb) und der *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (grau) Proben abgebildet, welche bei 200 K gemessen wurden. Hierbei wird deutlich, dass sich durch das Kugelmahlen die Spektren verbeitern. In **Abbildung 42b**) sind die temperaturabhängigen Hyperfine-Parameter Quadrupol-Splitting (QS) und der Chemical-Shift (CS), sowie  $\sigma$  und  $\gamma$  für unterschiedliche  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben abgebildet. Im paramagnetischen Bereich oberhalb von 12 K nehmen sowohl QS als auch CS der unterschiedlichen Proben einen ähnlichen Verlauf an. Ein kleines QS deutet auf  $\text{Fe}^{3+}$  mit einer geringen Anisotropie der elektrischen Feldgradienten (EFG) hin und ist in guter Übereinstimmung mit bekannter Literatur.<sup>41,134</sup> Für die ausgeheilten Proben ist  $\sigma > 0$ , wohingegen alle mechanisch gemahlten Proben, auch das *ak*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , ein  $\sigma = 0$  besitzen. Dies weist auf eine homogene Partikelgröße bzw. eine nicht auflösbare Partikelgrößenverteilung hin. Im Gegensatz dazu steht der  $\gamma$ -Parameter. Zunächst steigen die Werte mit steigender  $t_{bm}$ . Für alle ausgeheilten Proben ist der Wert nahezu konstant bei  $\sim 0.14$ . Dies führt zu der Annahme, dass der  $\gamma$ -Parameter Auskunft über eine zunehmende Defektkonzentration der amorphen Oberflächenschichten, verursacht durch das Kugelmahlen, gibt. Wie Orlandi *et al.* in ihrer Studie zeigten, führt auch die thermische Behandlung des  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  zum Hochtemperaturpolymorph zu einer Verbeitern der Mössbauer-Signale, die auf strukturelle Unordnung und erhöhte dynamische Effekte zurückgeführt wird.<sup>136</sup> Die hier beobachtete Linienverbreiterung, bedingt durch mechanische Behandlung, zeigt ein ähnliches Muster, was auf vergleichbare Störungen im Gitter oder in der lokalen Umgebung hinweist.<sup>136</sup> Zum anderen kann man den  $\gamma$ -Parameter als materialspezifische Konstante sehen. Durch das modifizierte Voigt-Modell ist es möglich, sowohl die Partikelhomogenität als auch den Stress der Probe zu messen und zu quantifizieren.

Neben dem  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektroskopischen Untersuchungen im paramagnetischen Bereich wurde ebenfalls der magnetisch geordnete Bereich  $< 12$  K genauer untersucht. Für eine übersichtlichere Darstellung wird dieser Teilabschnitt in zwei Bereiche untergliedert. Zum einen in die *in-/ak/-de*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ - und zum anderen in die *bm#*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben.

In **Abbildung 43** sind die  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der *in-/ak/-de*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben bei 10 K dargestellt, zusammen mit den entsprechenden Verteilungen der magnetischen

Hyperfeinfeldern  $P(H_{hf})$  bei 12 K und 10 K. Die Verteilungsfunktionen erlauben Rückschlüsse auf das Vorhandensein struktureller Defekte, etwa Scherebenen oder amorphe Bereiche, die trotz des Einsetzens langreichweitiger magnetischer Ordnung unterhalb von 12 K bestehen bleiben. Dabei kann das  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektrum der *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe mit Hilfe eines *Lorentz-Fits* und vier Sextetts für die einzelnen Eisen-Positionen angepasst werden.

Betrachtet man im Anschluss daran die *ak*- und *de*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe, kann zunächst die Verunreinigung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  quantifiziert werden. Diese ist in **Abbildung 42a**) in den Spektren orange hinterlegt. Sowohl vor als auch nach der Katalyse beträgt der Anteil der Verunreinigung  $\sim 3$  at.-%. Ein weiterer Unterschied zur Referenzprobe *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ist, dass Beiträge zu den vier inneren Sextettlinien hinzukommen. Dies bedeutet, dass sich noch ein gewisser Teil der Fe-Positionen im fluktuierenden Zustand mit einer Verteilung der magnetischen Hyperfeinfeldern um den Eisenkern herum befindet. Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe der in der Software *Recoil* implementierten Voigt-Based-Fitting (xVBF) Routine ausgewertet.<sup>95,127</sup>



**Abbildung 43:** a)  $^{57}\text{Fe}$ -Tieftemperaturmössbauer-Spektroskopie der *in*-/*ak*-/*de*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Proben im Bereich von 10 K. Im oberen Bereich ist die reine *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe bei einer Temperatur von 10 K abgebildet. Die Verunreinigung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist orange abgesetzt. In Abbildung b) ist die Hyperfine-Verteilung der Proben bei 12 K (oben) und 10 K (unten) dargestellt. Die grau hinterlegte Fläche markiert den Bereich zwischen 0 kOe bis 75 kOe.

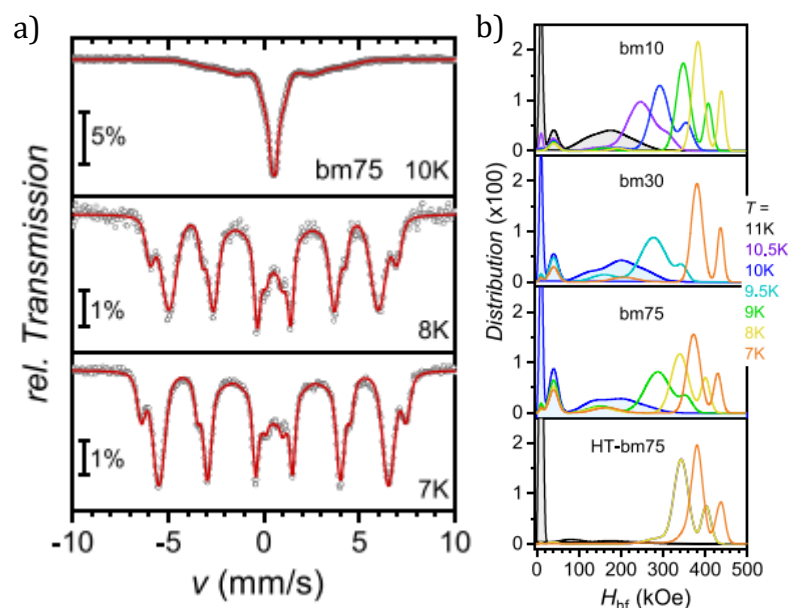
In **Abbildung 42b**) oben sind die Verteilungsfunktionen  $H_{hf}$  aus den xVBF Analysen der *in-/ak-/de-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>* Proben für die Temperaturen  $\sim 12$  K und  $\sim 10$  K aufgetragen. Auffällig ist, dass bei einer Temperatur von 12 K alle Proben ein signifikantes Signal bei  $H_{hf} \approx 10$  kOe aufweisen, was auf die starken Fluktuationen um den Eisen-Nukleus zurück zu führen ist. Ein weiteres, sehr breites Signal ist um 150 kOe zu finden, welches dem Übergang zu der langreichweitig geordneten Phase zugeordnet werden kann. Dieses Signal ist bei der *ak-/de*-Probe sehr stark verarbeitet. Ein drittes Signal kann bei ca. 40 kOe lokalisiert werden. Da dieses Signal ausschließlich bei der aktivierten Probe zu finden ist, kann es als eine Signatur für Kugelmühl-induzierte Defekte beschrieben werden. Die Defekte korrelieren mit der Aktivierung des Katalysators und sind ein Indikator für aktive Zentren, welche die katalytische Leistung direkt beeinflussen. Die Beobachtung des Signals sowohl im paramagnetischen als auch im magnetischen geordneten Zustand unterstreicht die strukturelle Stabilität dieser aktiven Defektzentren.

Bei einer Temperatur von 10 K ist die statische, magnetisch langreichweitige Ordnung für die *in-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>*-Probe ausgeprägt. Alle vier einzelnen Eisen-Positionen sind in den Hyperfine-Verteilungen deutlich erkennbar. Im Gegensatz dazu zeigen die (*de*)aktivierten Proben keine differenzierten Signale, die einzelnen Positionen zugewiesen werden können. Die Verteilungsfunktionen der einzelnen Eisen-Positionen sind sehr breit und nicht klar definiert. Wie bereits angesprochen zeigt die aktivierte Probe auch im magnetisch geordneten Bereich als einzige Probe ein Signal bei ca. 30 kOe. Die zwei Maxima, welche die langreichweitige Ordnung der Eisenspezies repräsentieren ( $\sim 300$  und 450 kOe), zeigen zum einen stark verarbeitete Signale. Zum anderen sind die beiden Signale unterschiedlich zueinander verschoben. Dabei ist die deaktivierte Probe zu niedrigeren Werten hin verschoben. Das deutet darauf hin, dass die Defekte, die in amorphen Oberflächenschichten vorliegen und repräsentativ für die aktivierte Probe sind, sich in die kristalline Umgebung des Festkörpers hin verlagern. Ebenso wächst das Signal bei  $H_{hf} \sim 150$  kOe der deaktivierten Probe an. Diese Alterungs-, respektive Degradationseffekte, sind auf den Prozess der Oxidativen Dehydrogenierung zurückzuführen. Während der Katalyse kommt es vereinzelt zu sogenannten Hot-Spots. An diesen besonderes heißen Stellen werden durch Sinterprozesse die aktivierten Stellen ausgeheilt, wodurch die Aktivierung des Katalysators zurückgeht (**Abbildung 45**). Dass diese Effekte ausgeheilt werden, kann auch in der Verteilungsfunktion bei  $H_{hf} \sim 40$  kOe

beobachtet werden. Nach der Katalyse ist in der deaktivierten Probe kein charakteristischer Beitrag im Bereich von  $H_{hf} \sim 40$  kOe mehr nachweisbar. Das Verschwinden dieses Beitrags nach dem Katalyseprozess deutet auf die Deaktivierung aktiver Zentren durch thermisch bedingte Sinterprozesse (Hot-Spots) hin, welche zur Reduktion der katalytischen Leistungsfähigkeit führen.

Im nächsten Abschnitt wird der Einfluss der Mahlprozessdauer der  $bm\#$ - $Fe_2(MoO_4)_3$  Serie miteinander verglichen. Mit Hilfe der magnetischen Suszeptibilität (**Abbildung 44a**) fällt auf, dass die magnetische Phasenübergangstemperatur ( $T_{LRO}$ ) für die Reihe durchweg bei  $\sim 12$  K liegt. Mit steigender Kugelmahlzeit wird der ferrimagnetische Austausch zunehmend gestört, was sich in einer abgeschwächten Ausbildung der langreichweitigen magnetischen Ordnung äußert.

Betrachtet man zunächst die reziproke magnetische Suszeptibilität (**Abbildung 44b**), so fällt auf, dass bei hohen Temperaturen im paramagnetischen Bereich (zwischen 12 – 300 K) der Verlauf der  $bm0$ - und der  $HT$ - $bm75$ - $Fe_2(MoO_4)_3$ -Probe nahezu identisch ist. Unterhalb von  $T_{LRO}$  unterscheiden sich die Verläufe beider Kurven. Dies wird vor allem in der Auftragung der magnetischen Suszeptibilität (**Abbildung 41**) ersichtlich. Der lange Sinterprozess bei hohen Temperaturen führt dazu, dass die Defekte ( $MoO_3$ -angereicherte, amorphe Oberflächenschichten) in der  $HT$ - $bm75$ -Probe ausgeheilt werden. Diese sind für die Aktivierung des Katalysators zuständig. Dadurch nähern sich die Bulk-Eigenschaften des  $HT$ - $bm75$ - $Fe_2(MoO_4)_3$  denen des  $bm10$ - $Fe_2(MoO_4)_3$  an. Dies ist auch gut in den Verteilungsfunktionen ersichtlich, welche in **Abbildung 44b**) aufgetragen sind. Eine weitere Besonderheit der  $bm75$ -Probe ist, dass sie die niedrigsten  $\chi(T)$ -Werte unterhalb von  $T_{LRO}$  innerhalb der Reihe besitzt. Die im Vergleich zur restlichen Serie niedrigeren  $\chi(T)$ -Werte unterhalb der Temperatur der langreichweitigen magnetischen Ordnung deuten auf eine verringerte ferrimagnetische Wechselwirkung hin. Dies lässt sich durch eine Reduktion des kristallinen Bulk-Anteils und eine Zunahme an Defekten erklären, welche die langreichweitige magnetische Ordnung stören.



**Abbildung 44:** a)  $^{57}\text{Fe}$ -Tieftemperaturmössbauer-Spektren von  $bm75\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei 10 K, 8 K und 7 K. b) Verteilungsfunktionen der  $bm10\text{-}/bm30\text{-}/bm75\text{-}$  und  $HT\text{-}bm75\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Proben, gemessen in einem Temperaturbereich zwischen 7 K und 11 K.

In **Abbildung 44b)** sind die  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der  $bm75$ -Probe aufgetragen. Diese wurden mittels der  $xVBF$ -Routine ausgewertet. Besonders auffällig ist die starke Verbreiterung und Intensität des Signals bei ca. 0.53 mm/s. Diese Verbreiterung macht sich ebenfalls in der  $ak\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Probe bemerkbar, fehlt jedoch im Falle der  $in\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe vollkommen (vgl. **Abbildung 43a)**).

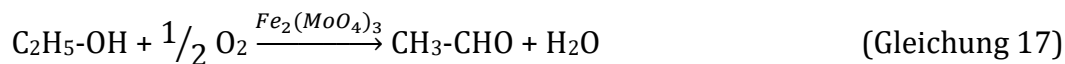
Sie ist zudem deutlich in der Hyperfeinfeld-Verteilung sichtbar. Bei einem  $H_{hf}$  von ca. 40 kOe (Vergleiche **Abbildung 43** und **Abbildung 44**) wächst dieser Beitrag mit Zunahme der Mahlprozessdauer an. Dies wird als ein Fingerabdruck für die präkatalytische Aktivierung des  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  interpretiert. Aus diesem Grund zeigt die  $bm75\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe die beste katalytische Aktivität in der ODH von Ethanol (**Abbildung 45**).

Daraus lässt sich schließen, dass der verbleibende Beitrag bei  $H_{hf} \sim 150$  kOe in der  $bm\#\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Serie, im Gegensatz zu den ausgeheilten Proben, mit strukturellen Defekten im kristallinen Bulkmaterial korreliert. Diese Defekte beeinflussen die magnetische Suszeptibilität im Tieftemperaturbereich bei  $\chi(2K)$  und könnten die dort beobachteten Unterschiede innerhalb der  $bm\#$ -Serie erklären.

#### 4.8.6 Oxidative Dehydrogenierung von Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Das abschließende Kapitel behandelt die katalytische Aktivität der unterschiedlichen Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Proben in der oxidativen Dehydrogenierung (ODH) von Ethanol zu Acetaldehyd. Dabei wurde in einer Publikation von Oefner *et. al.* bereits untersucht, wie sich zum einen Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in der Katalyse von ODH von Ethanol zu Acetaldehyd verhält und zum anderen, welchen Einfluss letztlich die Synthesemethode auf sowohl die Aktivität, als auch die Selektivität hat.<sup>7</sup> Dafür wurden zum einen Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> aus der Lösung gefällt und zum anderen Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mithilfe einer festkörperchemischen Syntheseroute dargestellt. Neben der katalytisch inaktiven Probe, welche aus der Ampullen-Synthese gewonnen wurde (Kapitel 4), wurden in einem mechanochemischen Verfahren mit anschließender thermischer Behandlung im Korundtiegel (Kapitel 2.2) weitere Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Proben hergestellt. Diese weisen eine katalytische Aktivität auf.

Die oxidative Katalyse von Ethanol zu Acetaldehyd mit Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wurde in Kooperation mit der TU Darmstadt durchgeführt. In der Arbeitsgruppe von Bastian J. M. Etzold haben Niklas Oefner und Danny Stark die Katalyse mit Hilfe eines Durchflussreaktors mit einem kontinuierlichen Gas-Fluss durchgeführt. Dafür wurde Ethanol mit Hilfe von Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> als Katalysator zu Acetaldehyd umgesetzt (Gleichung 17).



Für einen Vergleich der katalytischen Aktivität wurden jeweils die inaktive, die aktivierte und die *bm75*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Probe betrachtet und im Anschluss daran erneut analysiert. Die Ergebnisse dazu sind in **Abbildung 45** gezeigt und werden im Folgenden näher betrachtet:

- i) *in*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> wurde zunächst bei einer konstanten Temperatur (280 °C) für 4 h thermisch vorbehandelt, um Unregelmäßigkeiten aufgrund von Ausgasungen oder Ähnlichem während des Katalyseprozesses zu vermeiden. Hierbei wurde deutlich, dass nur eine geringe Konversion von Ethanol zu Acetaldehyd (< 5%) stattfindet. Im Anschluss an dieses Verfahren, wurde die Probe auf 320 °C erhitzt und weiter die Umsetzung von Ethanol zu Acetaldehyd beobachtet. Der beschriebene letzte Schritt wurde für 12 h durchgeführt. Wie in **Abbildung 45a**) zu erkennen ist, führt auch eine erhöhte Reaktionstemperatur zu keiner

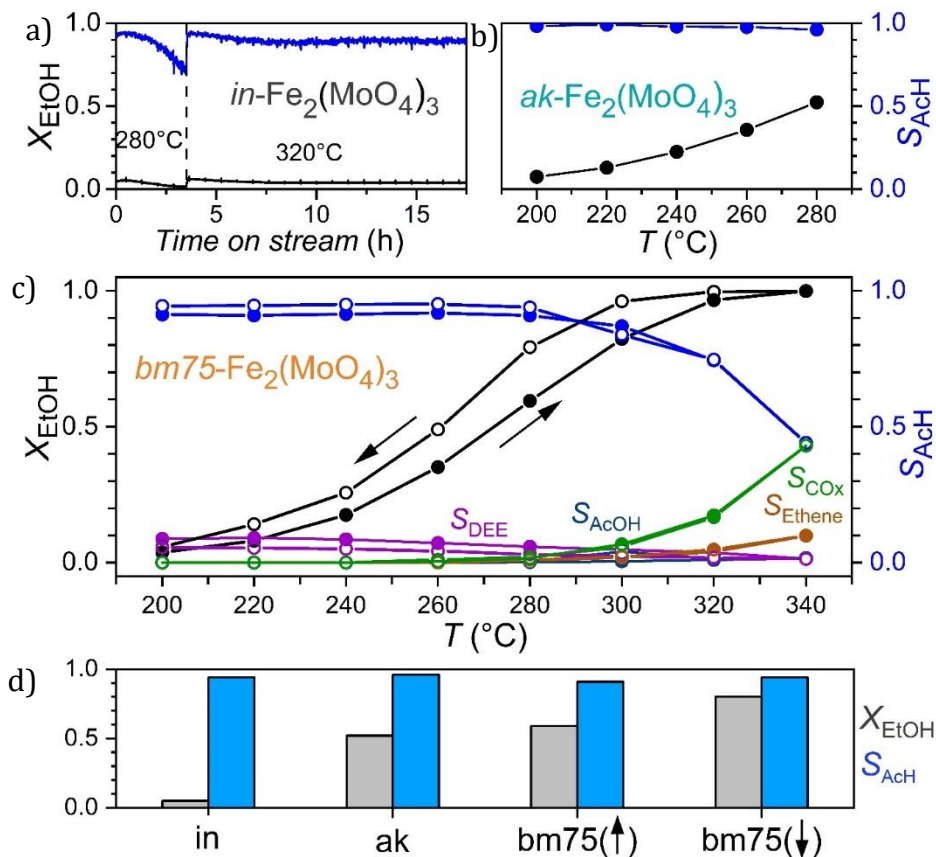
nennenswerten katalytischen Aktivität der Probe. Die Referenzprobe ist demnach katalytisch inaktiv.

- ii) Im nächsten Schritt wird die durch das Kugelmühlen „aktivierte“ Probe (*ak*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) betrachtet (**Abbildung 45b**). Im Gegensatz zu der *de*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Probe zeigte diese Probe schon beim Einfahren eine gewisse katalytische Aktivität. Um Syntheseeffekte auszuschließen, wurde die Probe für 80 h bei 280 °C thermisch vorbehandelt. Im Anschluss daran wurde ein neues Programm gestartet und die Temperatur schrittweise von 200 °C auf 280 °C erhöht. Dabei fällt auf, dass bereits bei einer Temperatur von 200 °C, ca. 10% Ethanol zu Acetaldehyd mit einer 100-prozentigen Selektivität umgesetzt wird. Bei einer schrittweisen Temperaturerhöhung auf 280 °C steigt die Umsetzung von Ethanol auf bis zu 52% bei einer ebenfalls hohen Selektivitätsrate von über 96%. Dies ist vergleichbar zu der Studie von Oefner *et al.* welche die Aktivierung und Selektivität in der ODH von Ethanol mit  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  aus Fällungsreaktionen untersucht.<sup>7</sup>
- iii) Für einen besseren Vergleich welchen Einfluss die Dauer des Kugelmühlens auf die Aktivität und Selektivität hat, wurde eine  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe konsekutiv für insgesamt 75 Minuten mechanisch gemahlen. Diese *bm75*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe wurde in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 340 °C analysiert. Auch hier wurde die Probe für 22 Stunden eingefahren. Die Ergebnisse dazu sind in **Abbildung 45c**) aufgetragen. Neben dem Aufwärmprozess (ausgefüllte Punkte) ist auch der Abkühlprozess (leere Punkte) dargestellt. Es fällt auf, dass sowohl die Selektivität als auch die Aktivität bis zu einer Temperatur von 280 °C ähnlich zu der *ak*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Probe sind. Oberhalb von 280 °C nimmt die Aktivität weiterhin stark zu, wohingegen die Selektivität abnimmt. Bei einer Temperatur von 300 °C zeigt die Ethanolkonversion eine Umsetzung von 82%. Dabei sinkt die Selektivität von 91% auf 87% und Diethylether entsteht als Nebenprodukt mit ca. 7%. Allerdings zeigt dies, dass durch das Kugelmühlen der Probe eine höhere katalytische Aktivität von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  erreicht werden kann.

Ab einer Temperatur von 300 °C entsteht neben Diethylether auch  $\text{CO}_x$  ( $x = 1$  und  $2$ ). Mit steigender Temperatur nimmt die Selektivität weiterhin rapide ab. Bei einer Temperatur von 340 °C beträgt die Umsetzung von Ethanol zwar 100 %,

allerdings liegen bei dieser Temperatur Acetaldehyd zu 44%, CO<sub>x</sub> zu 43%, Ethen zu 10% und Diethylether zu 7% vor.

Diese Studie zeigt, dass Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, welches durch über eine nasschemische Fällungsreaktion gewonnen wurde, eine etwas bessere katalytische Aktivität und Selektivität besitzt als das festkörperchemisch dargestellte Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Der Vergleich der beiden unterschiedlich hergestellten Eisenmolybdat-Proben ist in der Publikation von Oefner *et al.* zu finden.<sup>7</sup>

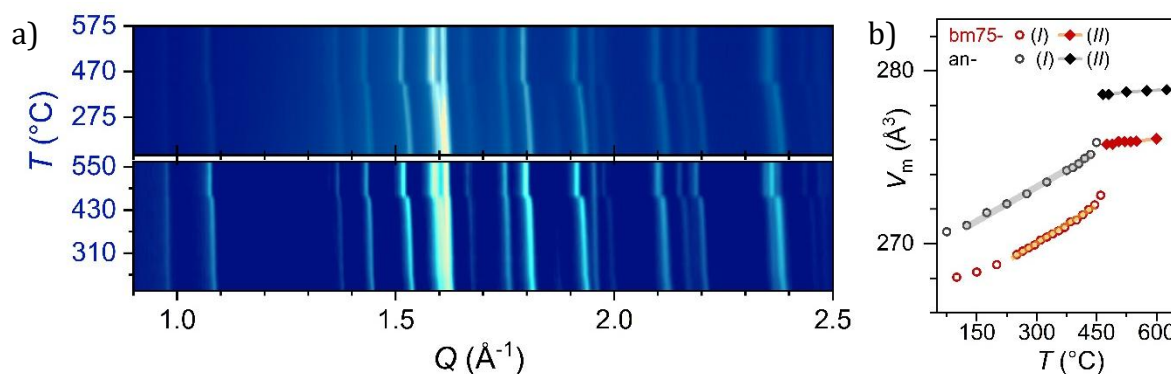


**Abbildung 45:** Katalyse-Ergebnisse von *in*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und *ak*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Im oberen Drittel ist links die Ethanol-Umsatzrate mit *in*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> als Katalysator bei zwei Temperaturen dargestellt: 280 °C für 4 h und anschließend 320 °C für 15h. Die schwarze Kurve zeigt die Ethanol-Umsatzrate, während die blaue Kurve die Selektivität gegenüber Acetaldehyd (AcH) angibt. Rechts sind die Ergebnisse für *ak*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> im Temperaturbereich von 200 °C bis 280 °C dargestellt. Der mittlere Abschnitt zeigt einen vollständigen Katalysezyklus mit *bm75*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> im Temperaturbereich von 200 °C bis 340 °C. Neben Acetaldehyd entstehen Nebenprodukte wie Diethylether (DEE), Essigsäure (AcOH), Ethen und CO<sub>x</sub>. d) vergleicht die Aktivität und Selektivität der drei Katalysatoren *in*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, *ak*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und *bm75*-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> miteinander.<sup>46</sup>

Da es sich bei der ODH Katalyse von Ethanol um einen exothermen Prozess handelt ( $\Delta H^\circ = -172.35 \text{ kJ/mol}$ )<sup>137</sup>, sind *Hot-Spots*, sprich lokal sehr heiße Stellen in der Probe, nicht

ungewöhnlich. Dadurch kann es zu Ausheilprozessen im oxidischen Katalysatematerial kommen und damit zu einer Verringerung der Defektkonzentration. Für ein besseres Verständnis dieser Struktur-Eigenschaftsbeziehung bei sehr hohen Temperaturen wurden vom *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und dem *bm75*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme aufgenommen und ausgewertet. Dabei wurden die Proben von 25 °C auf bis zu 850 °C in 25 °C, respektive 50 °C Schritten aufgeheizt und analog wieder abgekühlt. Dieses Temperaturprogramm wurde zweimal hintereinander an derselben Probe gemessen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in **Abbildung 46** nur Ausschnitte (zwischen 100 °C und 600 °C) der temperaturabhängigen Röntgendiffraktionsmessung dargestellt.

Das Zellvolumen der Referenzprobe ist mit einem nahezu gleichbleibenden Wert von  $7 \text{ \AA}^3$  größer als das Zellvolumen der mechanisch gemahlene Probe. Wie in **Tabelle 11** zu sehen ist, schrumpft das Zellvolumen nicht nur durch eine längere Mahlprozessdauer, sondern auch nach dem Ausheizen, respektive nach dem „nachgestellten“ Prozess der Katalyse. Dies unterstützt die These, dass sich  $\text{MoO}_3$  aufgrund eines chemischen Gradienten durch die Partikel frei bewegen kann. Durch die thermische Ausdehnung sowohl durch Temperaturerhöhung als auch während der Katalyse wird eine erhöhte  $\text{MoO}_3$ -Mobilität ermöglicht, welche zu einer Anreicherung von  $\text{MoO}_3$  an den amorphen Oberflächenschichten führt. Dies zeigt sich in der ODH Katalyse durch eine zunehmende Aktivität.



**Abbildung 46:** a) Hochtemperaturröntgendiffraktogramme von *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (oben) und *bm75*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (unten) in einem Temperaturbereich zwischen 250 °C und 575 °C in der Aufheizphase. b) Zellvolumen von *in*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (grau) und *bm75*- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (rot) im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 650 °C.

Ebenso ist für beide Proben ein nahezu lineares Verhalten des Wärmeausdehnungskoeffizienten für die Tieftemperaturphase mit der Raumgruppe  $P2_1/a$  zu beobachten. Diese Tieftemperaturphase bleibt bis 470 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur findet eine strukturelle Phasenumwandlung zur orthorhombischen (Hochtemperatur-)Phase  $Pbcn$ <sup>48</sup> statt

(Vergleich Kapitel 4.5). Diese Phasenumwandlung stimmt gut mit der in der Literatur bereits beschriebenen ferroelastischen Phasenumwandlung überein. Hier wurde zum einen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) ein Phasenumwandlungspunkt von 499 °C gefunden<sup>49</sup> als auch mit Hilfe der Röntgenbeugung, die eine Phasenumwandlungstemperatur von 472 °C identifiziert.<sup>126</sup>

## 5 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der intermetallischen Phasen  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  diskutiert. Die beschriebenen Phasen wurden durch eine Lichtbogen-Schmelze hergestellt mit einem variierenden, nominellen Eisengehalt ( $x_{\text{Fe, nom}}$ ) von 1 bis 2.5. Es wurden zwei koexistierende intermetallische  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen identifiziert: eine tetragonal-indizierte Phase  $\text{Al}_{8.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_3$  (tI) und eine orthorhombische Phase  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  (oI) mit  $1.0 \leq x \leq 1.8$ . Während die (tI)-Phase als linienartige Phase beschrieben werden kann, zeigt die (oI)-Phase eine variable Eisenbesetzung, die abhängig vom Eisen-Ausgangsgehalt ist. Eine weitere Phase  $\tau_2$  konnte als metastabile Phase identifiziert werden, die sich bei Temperaturen oberhalb ca. 425 °C zersetzt und anteilig zu einem Anstieg des Eisengehaltes in der (oI)-Phase führt. Die beiden Hauptphasen unterscheiden sich deutlich hinsichtlich der Substitution von Al-Positionen durch Fe: in der (tI)-Phase wird hauptsächlich die Al2-Position durch Fe substituiert, während in der (oI)-Phase sowohl die Al1- (bis  $x_1$  ca. 0.6) als auch die Al2-Position ( $x_2$  ca. 1.1) besetzt werden. Diese Ergebnisse werden zusätzlich durch DFT-Rechnungen zur Bildungsenergie, durchgeführt von Ruiwen Xie und Hongbin Zhang, unterstützt, die zeigen, dass bei niedrigem Fe-Gehalt die Besetzung der Al2-Position energetisch bevorzugt ist, während bei höheren Dotierungen auch die Al1-Position zunehmend besetzt wird.<sup>100</sup>

Eine reversible Phasenumwandlung zwischen der (oI)- und (tI)-Struktur wurde bei ca. 300 °C beobachtet, was auf eine temperaturabhängige strukturelle Phasenumwandlung hinweist. Kristallographisch lässt sich dieser Übergang durch eine Gruppe-Untergruppen-Beziehung beschreiben. Die tetragonale Phase kristallisiert in der Raumgruppe  $I4/mmm$ , während die orthorhombische Verzerrung der Untergruppe  $Immm$  entspricht. Diese Symmetriebeziehung ermöglicht eine kontinuierliche Phasenumwandlung zweiter Ordnung, bei der die vierzählige Symmetrie der tetragonalen Phase durch Fe-Substitution auf den Al1-Positionen gezielt gebrochen wird. Die beobachtete Verzerrung ( $a \neq b$ ) kann somit strukturell auf die zunehmende Belegung der Al1-Position durch Eisen zurückgeführt werden.

Die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Verbindungen lassen sich einem Spin-Glas-Verhalten zuordnen. Unterhalb von 100 K zeigen alle Proben Remanenz, wobei in der nicht ausgeheilten Probe nahezu gleiche Koerzitivfelder bei 1.8 K unabhängig von  $x_{\text{Fe, nom}}$  beobachtet werden konnten.

Spektroskopische  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Untersuchungen deuten auf eine erhöhte Anzahl ungeordneter Fe-Stellen hin, die vermutlich mit Grenzflächen zwischen (tl)- und (ol)-Domänen korreliert sind. Diese ungeordneten Stellen wirken als magnetische Pinning-Zentren und führen damit zu der beobachteten Remanenz und Koerzitivität. Diese Untersuchungen konnten ebenfalls keine magnetische Hyperfeinaufspaltung bei 300 K und 5 K (Sextett) zeigen und stützen damit die Interpretation eines Spin-Glas-Zustands ohne langreichweite magnetische Ordnung. Die  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen können somit als Spin-Gläser klassifiziert werden, in denen Defektstellen an Grenzflächen eine zentrale Rolle spielen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Umsetzung von Ethanol mittels selektiver oxidativer Dehydrogenierung (ODH) mit Eisenmolybdat als Katalysator untersucht.  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde über konventionelle Festkörperreaktionen in der Quarzglasampulle synthetisiert (Referenzsubstanz) und anschließend gezielt durch mechanochemische Behandlung mittels Kugelmühle modifiziert, um strukturelle Defekte, wie z.B. Scherdefekte, kontrolliert einzubringen. Dabei zeigte sich ein signifikanter Anstieg der katalytischen Aktivität mit zunehmender Mahlzeit.

Röntgendiffraktion belegt eine verminderte Kristallinität in Folge der mechanischen Behandlung, was auf die Bildung von Defekten und die Reduktion des molaren Volumens hindeutet.  $\text{MoO}_3$ -angereicherte, oberflächennahen Schichten gelten als katalytische aktive Domänen und tragen im Wesentlichen zur beobachteten ODH-Aktivität und Selektivität bei. Gleichzeitig schützen sie das darunterliegende,  $\text{MoO}_3$ -verarmte Eisenmolybdat vor direktem Kontakt mit dem Reaktionsgas, was die Selektivität gegenüber Acetaldehyd steigert und erst bei erhöhten Temperaturen zu einer Totaloxidation führt.

$^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-spektroskopische Messungen zeigen zwei charakteristische Defekttypen mit unterschiedlichen hyperfeinmagnetischen Feldern ( $H_{hf} \sim 150 \text{ kOe}$  und  $\sim 40 \text{ kOe}$ ), die sich spezifisch den Defektstellen im Volumen beziehungsweise in der amorphen Oberflächenschicht zuordnen lassen. Diese Defektmerkmale verschwinden nach längerem Sintern oder nach katalytischer Nutzung, was auf eine Defektheilung und Reorganisation hindeutet. Dennoch bleibt eine gewisse Fehlstellenkonzentration im Festkörper der mechanisch gemahlten Proben erhalten, was sich durch eine größere hyperfeinmagnetische Verteilung und induziertem Stress äußert. Es wird angenommen, dass gerade diese strukturellen Defekte im Volumen für die effektive  $\text{MoO}_3$ -Übertragung an die Oberfläche sorgen und so eine kontinuierliche Reaktivierung der Katalysatoroberfläche ermöglichen.

## 6 Anhang

### 6.1 Tabellen

**Tabelle 12:** Kristallographische Daten von  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$  für die tetragonale Phase ( $I/4mmm$ ).

Atom	Wyckoff - Position	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Besetzung ( <i>as syn</i> )	Besetzung ( <i>an</i> )
<b>Al1</b>	$2b$	$1/2$	$1/2$	0	1.00(1)	1.00(2)
<b>Al2</b>	$4d$	$1/2$	0	$1/4$	0.914(8)	0.915(15)
<b>Fe2</b>	$4d$	0	0	$1/4$	0.086(8)	0.085(15)
<b>Mo</b>	$2a$	0	0	0	1.0	1.0

**Tabelle 13:** Kristallographische Daten von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  für die orthorhombische Phase ( $Immm$ ).

Atom	Wyckoff - Position	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Besetzung ( <i>as syn</i> )	Besetzung ( <i>an</i> )
<b>Al1</b>	$2b$	$1/2$	$1/2$	0	0.916(10)	0.972(10)
<b>Fe1</b>	$2b$	$1/2$	$1/2$	0	0.084(10)	0.028(10)
<b>Al2</b>	$4d$	$1/2$	0	$1/4$	0.0849(8)	0.842(8)
<b>Fe2</b>	$4d$	$1/2$	0	$1/4$	0.151(8)	0.158(8)
<b>Mo</b>	$2a$	0	0	0	1.0	1.0

**Tabelle 14:** Gitterparameter der *as synthesized* Proben von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  ( $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 2.5$ ) in der tetragonalen Raumgruppe des  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Typ :  $I4/mmm$  mit  $Z = 2$  und  $B_{\text{iso}} = 0.69$ .

$x_{\text{Fe}, \text{nom}}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$g.o.f$	$R_f$
<b>1.0</b>	3.7505(2)	3.7505(2)	8.4147(3)	0.00659	6.20855
<b>1.25</b>	3.75190(11)	3.75190(11)	8.42111(14)	0.01147	6.95138
<b>1.5</b>	3.75062(11)	3.75062(11)	8.41489(14)	0.01008	6.91939
<b>1.75</b>	3.74844(11)	3.74844(11)	8.40323(14)	0.00836	6.25330
<b>2.0</b>	3.74895(18)	3.74895(18)	8.3997(2)	0.00841	6.54454
<b>2.25</b>	3.7490(3)	3.7490(3)	8.3957(3)	0.00717	6.64112
<b>2.5</b>	3.7478(4)	3.7478(4)	8.4082(5)	0.00698	6.80313

**Tabelle 15:** Gitterparameter der *as synthesized* Proben von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  ( $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 2.5$ ) in der orthorhombisch verzerrten Variante des  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Typs in der Raumgruppe:  $Immm$  mit  $Z = 2$  und  $B_{\text{iso}} = 0.69$ .

$x_{\text{Fe}, \text{nom}}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$g.o.f$	$R_f$
<b>1.0</b>	3.6671(6)	3.8505(8)	8.42588(12)	0.00659	6.20855
<b>1.25</b>	3.703(2)	3.797(2)	8.4004(2)	0.01147	6.95138
<b>1.5</b>	3.722(3)	3.769(3)	8.3975(2)	0.01008	6.91939
<b>1.75</b>	3.7227(17)	3.7647(18)	8.3881(3)	0.00836	6.25330
<b>2.0</b>	3.7190(13)	3.7699(16)	8.3831(3)	0.00841	6.54454
<b>2.25</b>	3.722(4)	3.768(4)	8.3769(5)	0.00717	6.64112
<b>2.5</b>	3.75(2)	3.75(2)	8.3841(4)	0.00698	6.80313

**Tabelle 16:** Gitterparameter der *annealed* Proben von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  ( $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 2.5$ ) in der tetragonalen Raumgruppe des  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Typ:  $I4/mmm$  mit  $Z = 2$  und  $B_{\text{iso}} = 0.69$ .

$x_{\text{Fe}, \text{nom}}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$g.o.f$	$R_f$
<b>1.0</b>	3.7555(3)	3.7555(3)	8.42437(19)	0.01012	8.09462
<b>1.25</b>	3.7473(2)	3.7473(2)	8.4094(2)	0.00859	7.78893
<b>1.5</b>	3.75140(12)	3.75140(12)	8.42368(15)	0.00961	7.71018
<b>1.75</b>	3.75163(16)	3.75163(16)	8.42001(17)	0.00747	6.61357
<b>2.0</b>	3.75031(19)	3.75031(19)	8.4144(2)	0.00757	7.98540
<b>2.25</b>	3.7507(3)	3.7507(3)	8.4171(3)	0.00539	7.36319
<b>2.5</b>	3.75045(14)	3.75045(14)	8.41500(18)	0.00505	7.03354

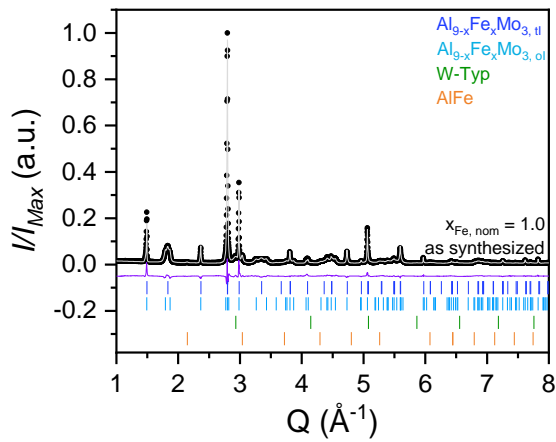
**Tabelle 17:** Gitterparameter der *as synthesized* Proben von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  ( $1 \leq x_{\text{Fe}, \text{nom}} \leq 2.5$ ) in der orthorhombisch verzerrten Variante des  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Typs in der Raumgruppe:  $Immm$  mit  $Z = 2$  und  $B_{\text{iso}} = 0.69$ .

$x_{\text{Fe}, \text{nom}}$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$g.o.f$	$R_f$
<b>1.0</b>	3.6510(2)	3.8570(3)	8.41666(16)	0.01012	8.09462
<b>1.25</b>	3.6594(2)	3.8476(2)	8.42441(11)	0.00859	7.78893
<b>1.5</b>	3.6642(2)	3.8390(3)	8.41041(17)	0.00961	7.71018
<b>1.75</b>	3.6613(2)	3.8427(3)	8.40650(19)	0.00747	6.61357
<b>2.0</b>	3.6620(3)	3.8376(4)	8.39998(19)	0.00757	7.98540
<b>2.25</b>	3.6616(5)	3.8442(5)	8.3989(2)	0.00539	7.36319
<b>2.5</b>	3.6621(3)	3.8429(3)	8.40067(17)	0.00505	7.03354

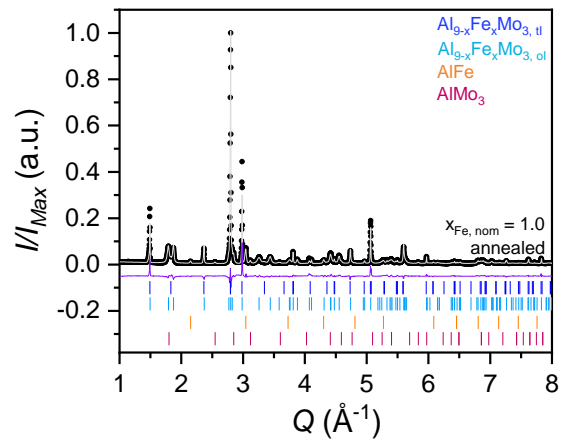
**Tabelle 18:** Kristallographische Daten für die  $\tau_2$ -Phase in der Raumgruppe  $Im-3m$  mit  $Z = 2$ .

$x_{Fe,nom}$	Formel	$a$ (Å)	$g.o.f$	$R_f$
<b>1</b>	$Al_{41}Fe_{28}Mo_{31}$	3.0348	0.00659	6.20855
<b>1.25</b>	$Al_{26}Fe_{45}Mo_{29}$	3.0413	0.01147	6.95138
<b>1.5</b>	$Al_{37}Fe_{34}Mo_{30}$	3.0381	0.01008	6.91939
<b>1.75</b>	$Al_{34}Fe_{38}Mo_{29}$	3.0376	0.00836	6.25330
<b>2.0</b>	$Al_{23}Fe_{47}Mo_{31}$	3.0343	0.00841	6.54454
<b>2.25</b>	$Al_{16}Fe_{53}Mo_{31}$	3.0366	0.00717	6.64112
<b>2.5</b>	$Al_{46}Fe_{24}Mo_{30}$	3.0340	0.00698	6.80313

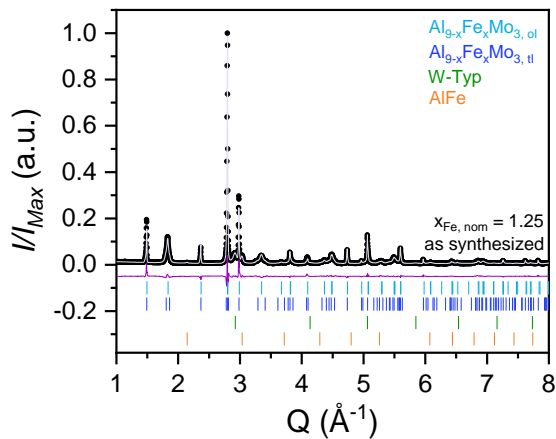
## 6.2 Abbildungen



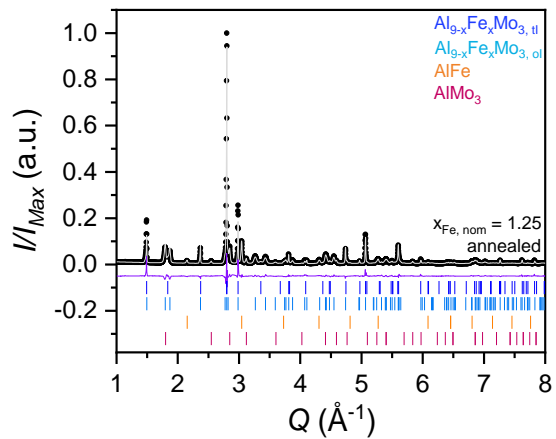
**Abbildung 47:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_3\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_3\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar.



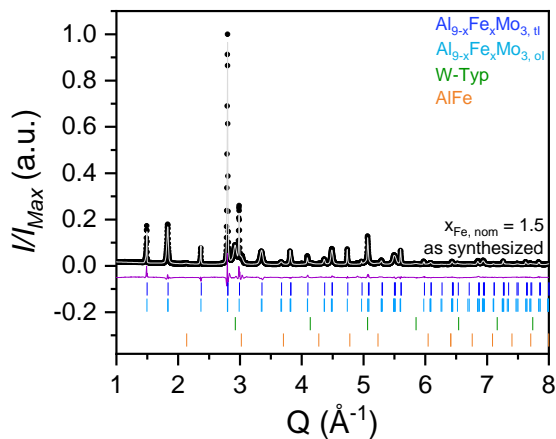
**Abbildung 48:** Pulverröntgendiffraktogramm von *annealed*  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_3\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_3\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>108</sup> dar.



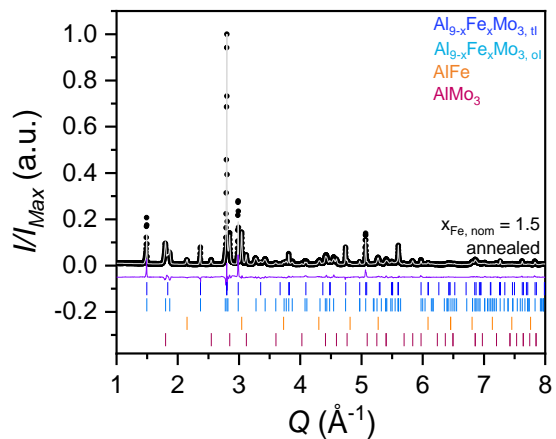
**Abbildung 49** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.25$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar.



**Abbildung 50:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.25$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>108</sup> dar.

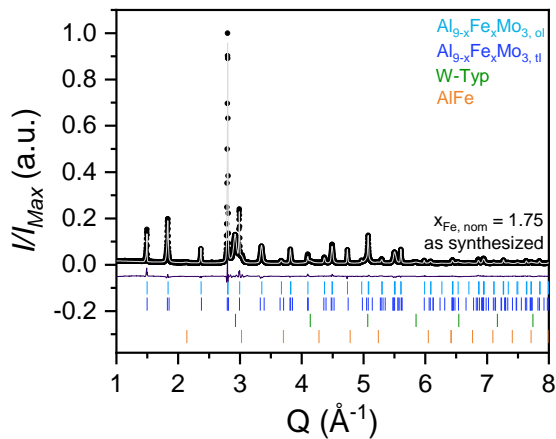


**Abbildung 51:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.5$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die grünen Bragg-



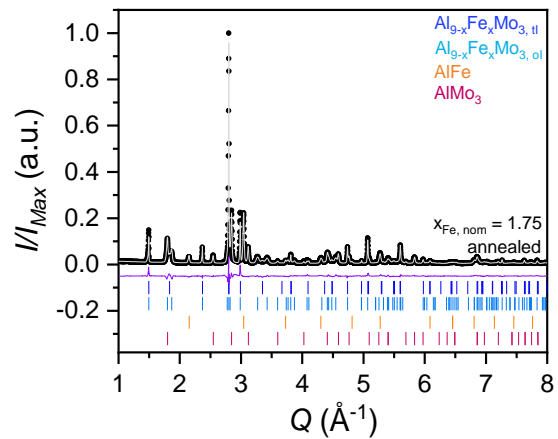
**Abbildung 52:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.5$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen

Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ )<sup>88</sup>. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar.

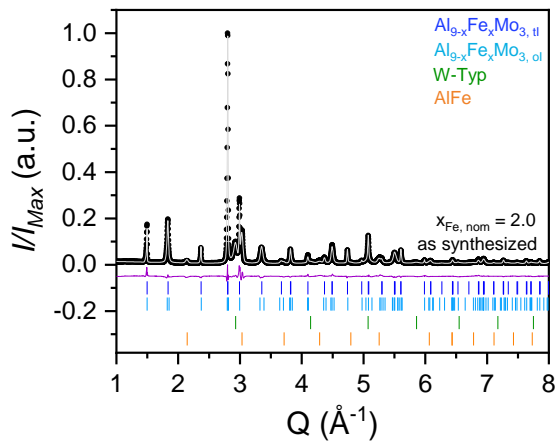


**Abbildung 53:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  mit  $x_{Fe, nom} = 1.75$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ )<sup>88</sup>. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar.

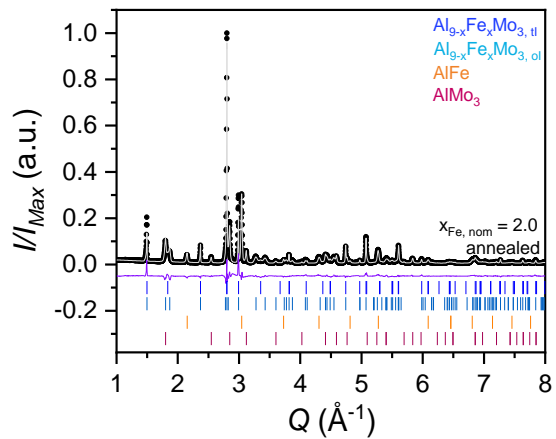
Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm\bar{3}m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $AlMo_3$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>108</sup> dar.



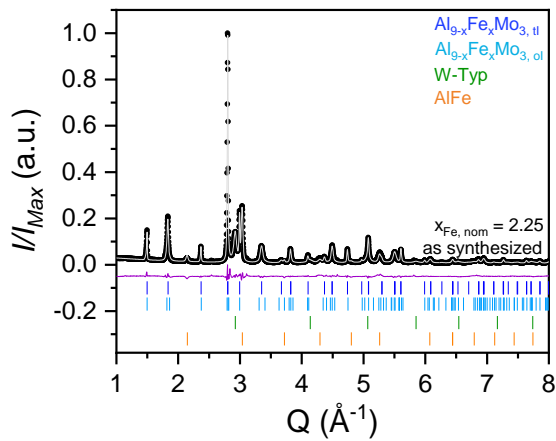
**Abbildung 54:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  mit  $x_{Fe, nom} = 1.75$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm\bar{3}m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $AlMo_3$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>108</sup> dar.



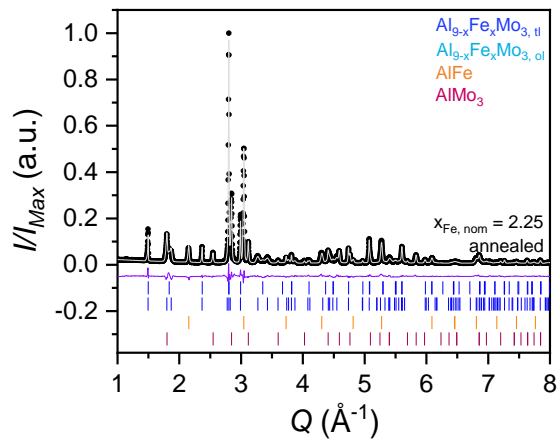
**Abbildung 55:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 2.0$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar.



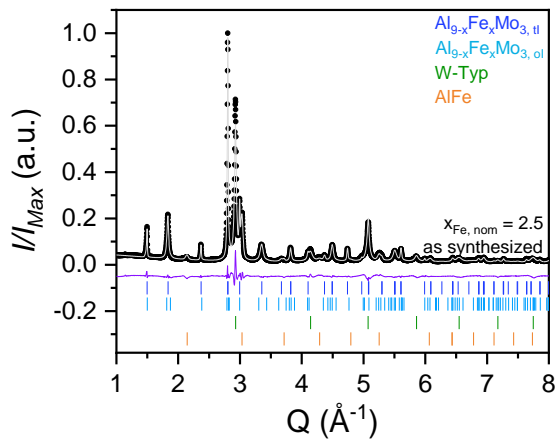
**Abbildung 56:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 2.0$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>108</sup> dar.



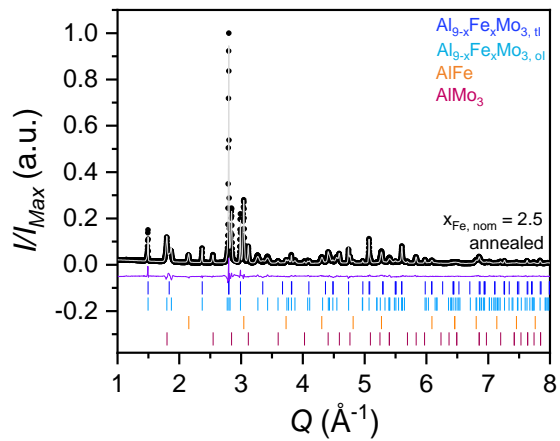
**Abbildung 57:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 2.25$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar.



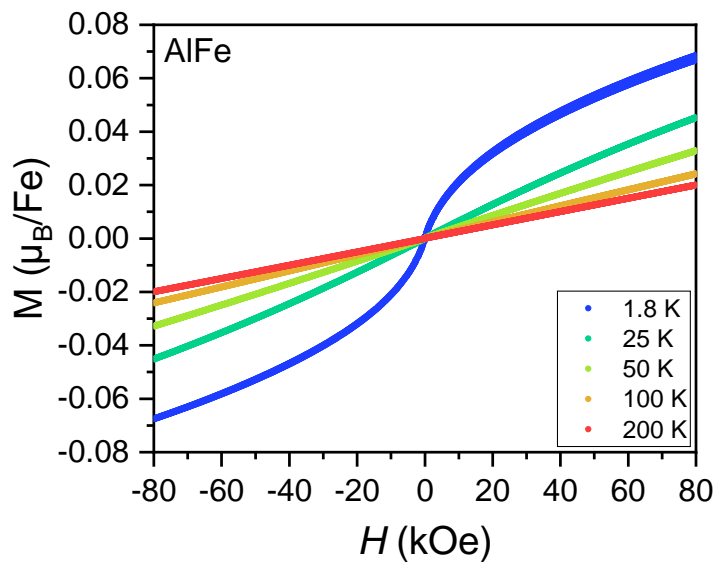
**Abbildung 58:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 2.25$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>108</sup> dar.



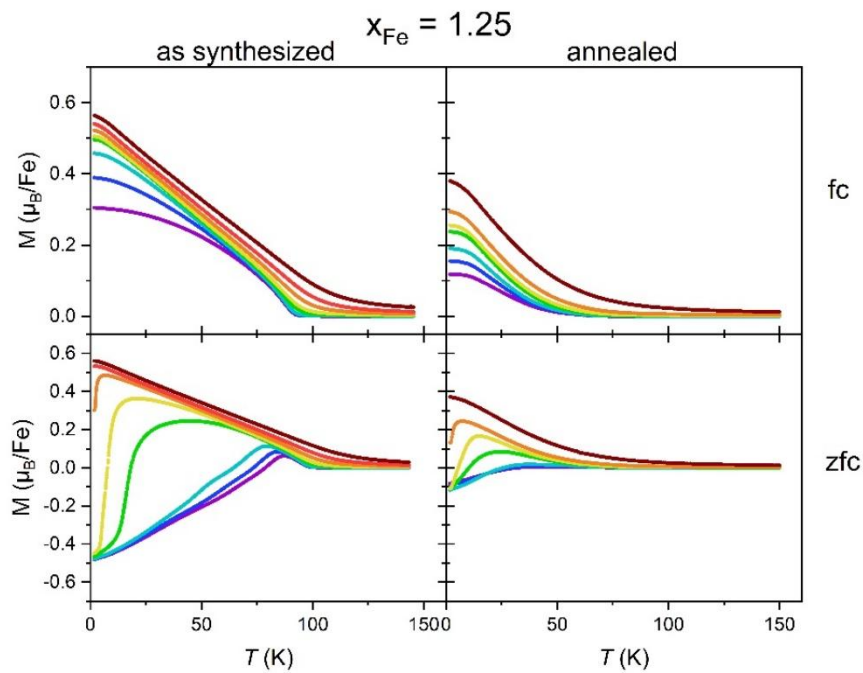
**Abbildung 59:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe,nom}} = 2.5$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar.



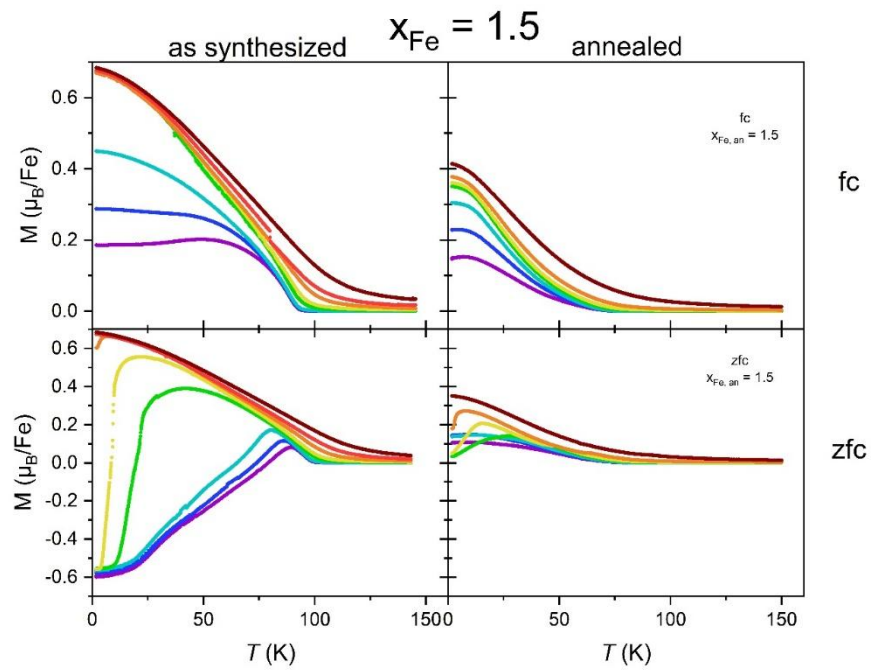
**Abbildung 60:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe,nom}} = 2.5$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm\bar{3}m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm\bar{3}n$ )<sup>108</sup> dar.



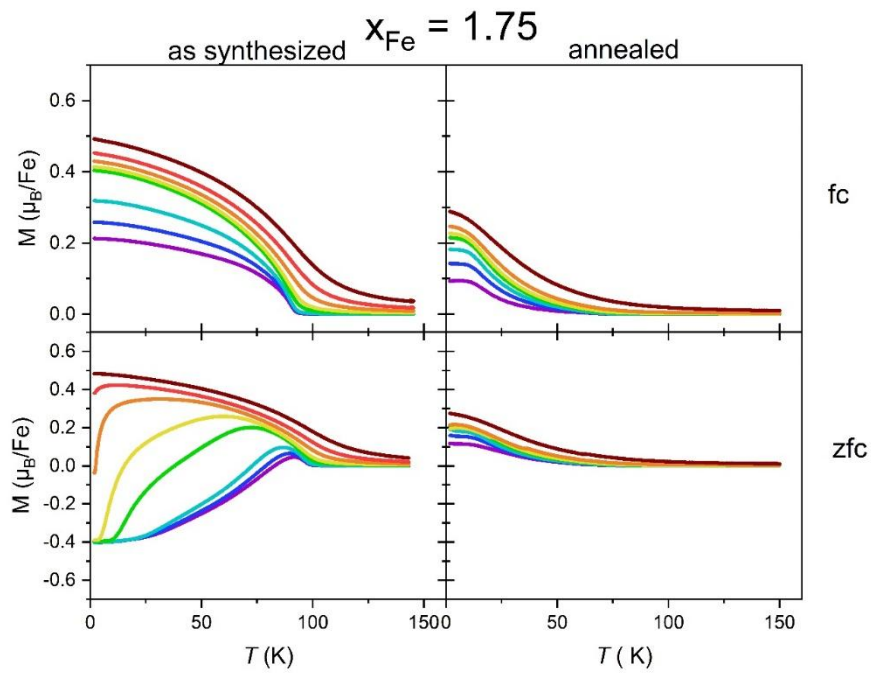
**Abbildung 61:** Magnetisierungskurven von AlFe bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 1.8 K und 300 K.



**Abbildung 62:** Temperaturabhängige DC-Suszeptibilitätsmessungen von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern im Bereich zwischen 20 Oe bis 10000 Oe. Die Farbskala zeigt den Verlauf der Messungen für steigende Feldstärken von Blau (niedriges Feld, 20 Oe) bis hin zu Rot (hohes Feld, 10000 Oe). Die oberen Abbildungen zeigen jeweils die *field cooled*-Kurven (*fc*), die unteren Abbildungen die *zero-field-cooled*-Kurven (*zfc*).



**Abbildung 63:** Temperaturabhängige DC-Suszeptibilitätsmessungen von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe,nom}} = 1.5$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern im Bereich zwischen 20 Oe bis 10000 Oe. Die Farbskala zeigt den Verlauf der Messungen für steigende Feldstärken von Blau (niedriges Feld, 20 Oe) bis hin zu Rot (hohes Feld, 10000 Oe). Die oberen Abbildungen zeigen jeweils die *field cooled*-Kurven (*fc*), die unteren Abbildungen die *zero-field-cooled*-Kurven (*zfc*).



**Abbildung 64:** Temperaturabhängige DC-Suszeptibilitätsmessungen von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.75$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern im Bereich zwischen 20 Oe bis 10000 Oe. Die Farbskala zeigt den Verlauf der Messungen für steigende Feldstärken von Blau (niedriges Feld, 20 Oe) bis hin zu Rot (hohes Feld, 10000 Oe). Die oberen Abbildungen zeigen jeweils die *field cooled*-Kurven (*fc*), die unteren Abbildungen die *zero-field-cooled*-Kurven (*zfc*).



## 7 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Strukturtypen, die zur Verfeinerung bestimmter Phasen mittels Rietveld-Methoden verwendet wurden.....	13
<b>Tabelle 2:</b> Reflexe aus der tetraedrisch innenzentrierten $I4/mmm$ Raumgruppe, die sich als Satellitenreflexe in der orthorhombisch innenzentrierten $Immm$ Raumgruppe, aufspalten.....	29
<b>Tabelle 3:</b> Phasenzusammensetzungen der <i>as synthesized</i> $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Proben, sowie die Zusammensetzung der $\tau_2$ -Phase.....	34
<b>Tabelle 4:</b> Phasenzusammensetzungen der <i>annealed</i> $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Proben.....	39
<b>Tabelle 5:</b> Reflexpositionen der tetraedrisch innenzentrierten (tl) und der orthorhombisch Innenzentrierten (ol) Phase, welche im Konturplot die mikrostrukturellen Verzerrungen visualisieren.....	51
<b>Tabelle 6:</b> Magnetisierung Ergebnisse bei 80 kOe und 1.8 K im Vergleich der <i>as synthesized</i> und <i>annealed</i> Proben mit einem nominellen Eisengehalt von 1.25, 1.5 und 1.75.....	64
<b>Tabelle 7:</b> Vergleich der temperaturabhängigen Magnetisierung der DC-Suszeptibilitätsmessungen verschiedener $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ -Proben bei 1.8 K und einem angelegten Magnetfeld von 10 kOe. Untersucht werden sowohl <i>as synthesized</i> und <i>annealed</i> Proben mit einem nominellen Eisengehalt zwischen 1 und 1.75.....	68
<b>Tabelle 8:</b> Ausgewählte interatomare Fe-Fe-Abstände innerhalb der Struktur von $Fe_2(MoO_4)_3$ .....	80
<b>Tabelle 9:</b> Thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_i$ für $Fe_2(MoO_4)_3$ mit der Einheit $10^{-6} K^{-1}$ .....	82
<b>Tabelle 10:</b> Hyperfineparameter der einzelnen Eisenpositionen in der- $Fe_2(MoO_4)_3$ , gemessen bei einer Temperatur von 10 K.....	84
<b>Tabelle 11:</b> Gitterparameter der unterschiedlichen $Fe_2(MoO_4)_3$ -Proben im Vergleich mit Referenzdaten.....	95
<b>Tabelle 12:</b> Kristallographische Daten von $Al_3FeMo_3$ für die tetragonale Phase ( $I4/mmm$ ).....	113
<b>Tabelle 13:</b> Kristallographische Daten von $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ für die orthorhombische Phase ( $Immm$ ).....	113
<b>Tabelle 14:</b> Gitterparameter der <i>as synthesized</i> Proben von $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ ( $1 \leq X_{Fe, nom} \leq 2.5$ ) in der tetragonalen Raumgruppe des $Al_3Ti$ -Typ : $I4/mmm$ mit $Z = 2$ und $B_{iso} = 0.69$ .....	114
<b>Tabelle 15:</b> Gitterparameter der <i>as synthesized</i> Proben von $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ ( $1 \leq X_{Fe, nom} \leq 2.5$ ) in der orthorhombisch verzerrten Variante des $Al_3Ti$ -Typs in der Raumgruppe: $Immm$ mit $Z = 2$ und $B_{iso} = 0.69$ .....	114
<b>Tabelle 16:</b> Gitterparameter der <i>annealed</i> Proben von $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ ( $1 \leq X_{Fe, nom} \leq 2.5$ ) in der tetragonalen Raumgruppe des $Al_3Ti$ -Typ: $I4/mmm$ mit $Z = 2$ und $B_{iso} = 0.69$ .....	115
<b>Tabelle 17:</b> Gitterparameter der <i>as synthesized</i> Proben von $Al_{9-x}Fe_xMo_3$ ( $1 \leq X_{Fe, nom} \leq 2.5$ ) in der orthorhombisch verzerrten Variante des $Al_3Ti$ -Typs in der Raumgruppe: $Immm$ mit $Z = 2$ und $B_{iso} = 0.69$ .....	115
<b>Tabelle 18:</b> Kristallographische Daten für die $\tau_2$ -Phase in der Raumgruppe $Im-3m$ mit $Z = 2$ .....	116

## 8 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Selbstgebautes Lichtbogenofen-Setup mit a) Hochleistungsvakuumpumpe von Pfeiffer Vacuum und der wassergekühlte Lichtbogenofen mit Kupferplatte und vier Probenmulden. Die Metallschläuche gewährleisten das Hochvakuum, die orange-farbigen und durchsichtigen Schläuche den Wasserkühlkreislauf. Die schwarzen Schläuche dienen als Isolierung für die Stromversorgung des Lichtbogenofens. b) Metalldrähte zum Lichtbogenschweißen in den Kupfermulden. c) Lichtbogen zum Schmelzen der Metalldrähte d) Nachglühen der geschmolzenen Probe..... 8
- Abbildung 2:** a) Ablagerungen von  $\text{MoO}_3$  am Ampullenrand b) Ampulle nach Reaktion von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  c) Olivgrünes  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Produkt nach der Ampullenreaktion bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . ..... 11
- Abbildung 3:** a) Pulverröntgendiffraktionsprobe in der Mitte der Folie zusammengehalten von zwei Acetatfolien und einem Paraffinfilm b) Probenhalter mit Probe für Hochtemperaturröntgendiffraktion bestehend aus einer Quarzglas-Kapillare, Steinwolle zum Fixieren der Probe in der Mitte der Kapillare, der Probe, und einer Fixierung der Steinwolle am Auslass der Kapillare. Die Gesamtlänge der Kapillare beläuft sich auf 16 cm und die zu untersuchende Probe sollte zwischen 7 bis 9 cm vorliegen. .... 12
- Abbildung 4:** Pulverröntgendiffraktogramm von AlFe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte und die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe dar, welches in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ <sup>86</sup> kristallisiert. Als Inlett ist die Kristallstruktur von AlFe gegeben. Die grauen Kugeln stellen die Aluminium-Atome und die orangenen Kugeln die Eisen-Atome dar..... 26
- Abbildung 5:** Binäres Phasendiagramm von Al-Fe.<sup>80</sup>..... 27
- Abbildung 6:** a) Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im  $W$ -Typ kristallisiert ( $Im\bar{3}m$ ).<sup>88</sup>, die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm\bar{3}m$ )<sup>86</sup> dar. b) Kristallstruktur von  $\text{Al}_3\text{Ti}$  mit Molybdän auf den Titan-Plätzen Die grauen Kugeln stellen die Aluminium-Atome, die blauen Kugeln die Molybdän-Atome dar..... 28
- Abbildung 7:** Darstellung der beiden Kuboktaeder-Motive des tetragonal innenzentrierten  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Strukturtyps ( $I4/mmm$ ). Gezeigt werden die Aluminium-Positionen a) Al1 auf der  $2b$ -Position und b) Al2 auf der  $4d$ -Position. .... 29
- Abbildung 8:** Gitterparameter der *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  Phasen aufgetragen gegen den nominellen  $x_{\text{Fe}}$ -Gehalt. Quadratische Symbole geben die Gitterparameter der orthorhombisch innenzentrierten Phasen (ol) und Rauten die der tetraedrisch innenzentrierten Phasen (tl) an. Im oberen Drittel der Abbildung sind die  $c$ -Gitterkonstanten und im mittleren Drittel die  $a$  und  $b$ -Gitterkonstanten der jeweiligen Phasen abgebildet. Im unteren Bereich ist der Vergleich zwischen dem  $c/a$ -Verhältnis der

(tl)- und (ol)-Phasen dargestellt. Transparente Kurven dienen der Visualisierung des Trends. ....31

**Abbildung 9:** Prozentualer Stoffmengenanteil der durch Röntgendiffraktion und Rietveldverfeinerung ermittelten Phasen der *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  Proben. Auf der x-Achse ist der nominell eingesetzte  $x_{\text{Fe}}$ -Gehalt angegeben. Durch Rietveld-Verfeinerung können 4 Phasen identifiziert werden:  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_{3, \text{ol}}$  (blaues Quadrat),  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_{3, \text{tl}}$  (grünes Quadrat), AlFe (orangenes Dreieck) und die  $\tau_2$ -Phase (rote Raute). Zusätzlich ist der Gesamt- $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Anteil angegeben (graue Quadrate), der aus der Summe der Stoffmengenanteile von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_{3, \text{ol}}$  und  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_{3, \text{tl}}$  besteht. Alle Punkte sind mit einer *guide-for-the-eye*-Linie miteinander verbunden. ....32

**Abbildung 10:** Pulverröntgendiffraktogramm von *annealed*  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm3m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm3n$ )<sup>108</sup> dar. ....35

**Abbildung 11:** a) Gegenüberstellung der Pulverröntgendiffraktogramme von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit einem nominellen  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$ -Gehalt = 1.25 der *as synthesized* Probe (oben) und der *annealed* Probe (unten). Zu sehen sind die gemessenen Werte (schwarze Punkte), die Rietfeldverfeinerung (hellgraue Linie) und die Differenzlinie (lila Linie). Für einen direkten Vergleich sind zwei Bereiche besonders markiert. Der blaue Bereich markiert den Abschnitt um  $Q = 1.82 \text{ \AA}^{-1}$ , vergrößert in b) und der grüne Bereich den Abschnitt um  $Q = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$ , vergrößert in c). ....36

**Abbildung 12:** Ausschnitt zwischen  $Q = 2.7 \text{ \AA}^{-1} - 3.2 \text{ \AA}^{-1}$  aus den gemessenen p-XRD für  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ . Der  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  variiert hier zwischen 1 (lila) bis hin zu 2.5 (rot). Gegenübergestellt sind die *as synthesized* (oben) und die *annealed* (unten) Proben. Für einen besseren Vergleich sind die Hauptreflexe der  $\text{AlMo}_3$ -Phase (210), der  $\tau_2$ -Phase, respektive W-Typ (110) sowie von AlFe (110) durch eine grau gestrichelte Linie hervorgehoben. ....37

**Abbildung 13:** Gitterparameter der *annealed*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  Phasen aufgetragen gegen den nominellen  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$ -Gehalt. Quadratische Symbole geben die Gitterparameter der orthorhombisch innen-zentrierten Phasen (ol) und Rauten die der tetraedrisch innen-zentrierten Phasen (tl) an. Im oberen Drittel der Abbildung sind die *c*-Gitterkonstanten und im mittleren Drittel die *a* und *b*-Gitterkonstanten der jeweiligen Phasen abgebildet. Im unteren Bereich ist der Vergleich zwischen dem *c/a*-Verhältnis der (tl) und (ol)-Phasen dargestellt. Alle Punkte sind mit einer *guide-for-the-eye*-Linie miteinander verbunden. ....40

**Abbildung 14:** Prozentualer Stoffmengenanteil der durch Röntgendiffraktion und Rietfeldverfeinerung ermittelten Phasen der *annealed*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  Proben. Auf der x-Achse ist der nominelle eingesetzte  $x_{\text{Fe}, \text{nom}}$ -Gehalt angegeben. Durch die Rietveld-Verfeinerung können vier Phasen identifiziert werden:  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_{3, \text{ol}}$  (blaues Quadrat),  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_{3, \text{tl}}$  (grünes Quadrat), AlFe (orangenes Dreieck) und  $\text{AlMo}_3$  (rote Raute). Zusätzlich ist ein Gesamt- $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Anteil angegeben (graue Quadrate) der aus der Summe der Stoffmengenanteile von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_{3, \text{ol}}$  und  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_{3, \text{tl}}$  besteht. Alle Punkte sind mit einer *guide-for-the-eye*-Linie miteinander verbunden. ....41

**Abbildung 15:** Ausschnitt zwischen  $Q = 1.72 \text{ \AA}^{-1} - 1.92 \text{ \AA}^{-1}$  aus den gemessenen Pulverröntgendiffraktogrammen für  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ . Der  $x_{\text{Fe, nom}}$  liegt hier zwischen 1 (lila) bis hin zu 2.5 (rot). Gegenübergestellt sind die *as synthesized* (oben) und die *annealed* (unten) Proben. Der Bereich zeigt den (101)-Reflex der tetragonalen Phase bei der *as synthesized* Probe sowie den (011)-Reflex (Stern) und den (101)-Reflex (Raute) der orthorhombischen Phase, welcher besonders ausgeprägt in der *annealed* Probe ist. ....43

**Abbildung 16:** Darstellung der Fe-Besetzung im  $\text{Al}_3\text{Ti}$ -Typ der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen mit einem nominellen Eisengehalt zwischen 1 und 2.5. Die obere Grafik zeigt die Gitterplatzbesetzung der *as synthesized* Proben, die mittlere Grafik zeigt die Gitterplatzbesetzung der *annealed* Proben. Betrachtet werden jeweils die *Wyckoff*-Positionen  $2b$  und  $4d$  für die (tI) sowie  $2c$  und  $4j$  der (oI)-Phasen. Die untere Grafik zeigt den effektiven Eisen-Gehalt für die (tI)- und (oI)-Phasen der *as synthesized* und *annealed* Proben. Blaue Farben beziehen sich in der gesamten Grafik auf die (tI)-Phasen und grüne Farben auf die (oI)-Phasen.....45

**Abbildung 17:** Hochtemperaturdiffraktogramme der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen mit einem nominellen Eisengehalt von  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.25$  (oben) und  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.75$  (unten). Die Diffraktogramme wurden in einem Temperaturbereich zwischen  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  bis hin zu  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  mit jeweils zwei Heiz- und Kühlzyklen gemessen. Für eine bessere Differenzierung der Reflexe zwischen Probe und Kapillare wurde die Intensität  $I$  mit  $Q$  multipliziert.....50

**Abbildung 18:** Temperaturabhängiges Verhalten der Gitterparameter der orthorhombischen und tetragonalen Phasen der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Verbindungen. Die Abbildungen a) und c) beziehen sich auf Proben mit einem nominellen Eisengehalt von 1.25 während in den Abbildungen b) und d) Proben mit einem Eisengehalt von 1.75 dargestellt sind. Abbildung a) und b) zeigen die Gitterparameter  $a$  und  $b$  sowie den gemittelten Parameter  $\langle a \rangle$ . In den Abbildungen c) und d) sind jeweils die Gitterparameter  $c$  dargestellt. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, jeweils über zwei Heiz- und Kühlzyklen. Rote und blaue Markierungen in den Diagrammen kennzeichnen den Heiz- und Kühlzyklus während der Messungen. ....53

**Abbildung 19:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der AlFe-Phase (linke Abbildung, oben), *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen (linke Abbildung, unten) und der *annealed*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen (rechte Abbildung) mit  $1 \leq x_{\text{Fe, nom}} \leq 2.25$  gemessen bei einer Temperatur von  $300 \text{ K}$ . Die zwei angepassten Dubletts sind jeweils in grün und blau in den gefitteten Spektren dargestellt. ....57

**Abbildung 20:** Hyperfine-Parameter QS und CS für die  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen *as synthesized* (links, grün/blau) und *annealed* (rechts, rot/orange) für einen nominellen Eisengehalt  $1 \leq x_{\text{Fe, nom}} \leq 2.25$ . Die Abbildungen sind jeweils Unterteil in die einzelnen Dublett-Fractionen mit dem entsprechenden Besetzungsanteil (oberer Teil) und den QS-Parametern (Sechseck) und CS-Parametern (Raute).....58

**Abbildung 21:** Gemessene  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Phasen mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.25$  (links) und  $1.75$  (rechts) der *as synthesized* (oben) und der *annealed* (unten) Proben, gemessen bei einer Temperatur von  $300 \text{ K}$  und  $5 \text{ K}$ . Die Spektren sind normiert und in *relativer Transmission* (%) dargestellt. ....59

**Abbildung 22:** Suszeptibilitätsmessungen a) und Magnetisierungsmessungen b) von AlFe. Die Suszeptibilitätsmessungen in a) zeigen die *zfc*-Ergebnisse, welche über einen

Temperaturbereich von 2 K bis 150 K und einem äußeren angelegten Feld von 25 Oe bis hin zu 10000 Oe gemessen wurden. Die Magnetisierungsmessungen in b) wurden über einen Temperaturbereich von 1.8 K bis hin zu 100 K aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem äußeren, angelegten Feld von bis zu 80 kOe durchgeführt. Die Messungen wurden auf die Magnetisierung von  $\mu_B/\text{Fe}$  normiert.....62

**Abbildung 23:** Magnetisierungskurven von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1, 1.25, 1.5$  und  $1.75$ , aufgenommen bei einer Temperatur von 1.8 K. Das äußere, angelegte Magnetfeld liegt zwischen  $-80$  kOe und  $80$  kOe. In a) sind die Daten der *as synthesized* Proben dargestellt, wobei AlFe als paramagnetische Referenz mit aufgenommen wurde. In b) sind die Kurven der *annealed* Proben zu sehen. Die Magnetisierung wurde auf das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}/x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  normiert.....63

**Abbildung 24:** Temperaturabhängige DC-Suszeptibilitätsmessungen bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern im Bereich zwischen 20 Oe bis 10000 Oe. Die Farbskala zeigt den Verlauf der Messungen für steigende Feldstärken von blau (niedriges Feld, 20 Oe) bis hin zu rot (hohes Feld, 10000 Oe). Die oberen Abbildungen zeigen jeweils die *field cooled*-Kurven (*fc*), die unteren Abbildungen die *zero-field-cooled*-Kurven (*zfc*). Abbildung 24a) zeigt die *fc/zfc*-Kurven für die  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$ . Abbildung 24b) zeigt Messungen für eine Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.5$ ; links die Probe im *as synthesized* Zustand, rechts die *annealed* Probe. Alle Kurven wurden auf  $\mu_B/x_{\text{Fe}, \text{nom}}$  normiert.....66

**Abbildung 25:** AC-Suszeptibilität, gemessen an der *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Probe mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1.25$ . Im Realteil ist die AC-Suszeptibilität zum einen frequenzabhängig bei 0 T, und zum anderen feldabhängig bei einer Frequenz von 5 kHz dargestellt. Im Imaginärteil ist nur der feldabhängige Teil dargestellt.....69

**Abbildung 26:** AC-Suszeptibilität gemessen an den *as synthesized*  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ -Proben mit  $x_{\text{Fe}, \text{nom}} = 1 - 1.75$ . Gemessen wurde bei  $H_{\text{DC}} = 0$  T,  $H_{\text{AC}} = 1.587$  Oe und drei unterschiedlichen Frequenzen: 0.1 kHz, 1.0 kHz und 5.0 kHz. Innerhalb einer Unterabbildung sind sowohl Real- als auch Imaginärteil aufgetragen. ....71

**Abbildung 27:** a) Spezifische Wärme von  $\text{Al}_{7.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_3$  gemessen im Nullfeld in einem Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 150 K.....72

**Abbildung 28:** Differenz-Thermo-Analyse (DTA, oben) und Thermogravimetrie-Analyse (TG, unten) am Eduktgemisch von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  im Verhältnis von 1:3. Dargestellt ist der Aufheizzyklus in einem Temperaturbereich von 100 bis 900 °C. Positive Ausschläge zeigen ein endothermes Verhalten an, negative Ausschläge ein exothermes.....76

**Abbildung 29:** a) Lichtbildmikroskopie-Aufnahmen vom Produkt:  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und b) REM-Aufnahmen von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . ....77

**Abbildung 30:** a) Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte und die grüne Linie das berechnete Diffraktogramm. Die graue Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  dar, welches in der Raumgruppe  $P2_1/a$  kristallisiert. b) Kristallstruktur von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Die farbigen Oktaeder geben die unterschiedlichen Eisenpositionen an: Fe1 (lila), Fe2 (gelb), Fe3 (grün), Fe4 (rot). Die grauen Kugeln stellen die Molybdän- und die blauen Kugeln die Sauerstoffatome dar. ....78

<b>Abbildung 31:</b> Gesamtansicht der Eisenatome Fe1 (lila), Fe2 (gelb), Fe3 (grün) und Fe4 (rot) innerhalb der Kristallstruktur von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ entlang der $b$ -Achse.....	79
<b>Abbildung 32:</b> Strukturelle Leitmotive von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . a) Darstellung der Verknüpfung eines Dimers zwischen dem $\text{FeO}_6$ -Oktaeder (Fe4, rot) und $\text{MoO}_4$ -Tetraeder entlang der $ac$ -Ebene. b) Blick entlang der $c$ -Achse auf die Fe1-Fe1-Dimere (lila), eingebettet in einem Netzwerk von Fe4-Atomen (rot). .....	80
<b>Abbildung 33:</b> a) Hochtemperaturdiffraktogramm von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Dabei handelt es sich um einen Aufheizprozess in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 775 °C. Für eine übersichtlichere Darstellung wird zum einen nur der Bereich zwischen $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ und $5 \text{ \AA}^{-1}$ dargestellt. Zum anderen wurde für eine bessere Differenzierung die Intensität $I$ mit $Q$ multipliziert. b) Volumen der Einheitszelle von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in Abhängigkeit der Temperatur. ....	81
<b>Abbildung 34:</b> a) Temperaturabhängige $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , gemessen bei 12 K (oben, lila) und 10 K (unten, blau). Die schwarzen Punkte stellen die gemessenen Werte dar, die farbigen Linien den ausgewerteten Fit. Gemessen wurde in einem Bereich zwischen -10 und 10 mm/s. b) Verteilungsfunktion von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ bei den jeweiligen Temperaturen 10 K und 12 K.....	83
<b>Abbildung 35:</b> Reziproke Suszeptibilitäten von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Dargestellt in a) sind die $zfc$ -Kurven im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K bei angelegten Feldern zwischen 0.5 kOe (lila) und 80 kOe (orange). b) zeigt eine vergrößerte Ansicht des Bereichs von 1.8 K bis 20 K.....	86
<b>Abbildung 36:</b> a) Die spezifische Wärme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ wurde unter verschiedenen äußeren Magnetfeldern untersucht. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 1.8 K bis 150 K. Das angelegte Magnetfeld reichte dabei von 0 T (rot) bis 8 T (dunkelblau). b) zeigt einen vergrößerten Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 20 K.....	88
<b>Abbildung 37:</b> Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in einem Temperatur Bereich zwischen 0 K und 15 K. Die roten und blauen Messpunkte stellen jeweils die $\lambda$ -Anomalien aus den spezifischen Wärmemessungen da. Die grünen Rauten stammen aus den Magnetisierungsdaten. Oberhalb von 12 K ist der paramagnetische Bereich (rot eingefärbt). ....	90
<b>Abbildung 38:</b> Lichtmikroskopieaufnahmen von a) $in\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , olivgrün und b) $ak\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ beige, sowie die korrespondierenden REM-Aufnahmen c) von $in\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ und d) $ak\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .....	93
<b>Abbildung 39:</b> Pulverröntgendiffraktogramme von $in\text{-}$ , $ak\text{-}$ und $de\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Linien die berechnete Diffraktogramme. Oben: $in\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in grün; Mitte: $ak\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in lila; Unten: $de\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in dunkelblau. Die graue Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche stellen die Bragg-Positionen von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in der Raumgruppe $P2_1/a$ dar. ....	94
<b>Abbildung 40:</b> a) Pulverröntgendiffraktogramme von $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ in Abhängigkeit der Mahlprozessdauer. Aus Gründen der Übersicht ist nur der Bereich zwischen $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ und $2.5 \text{ \AA}^{-1}$ aufgetragen. b) zeigt den vergrößerten Bereich um $Q = 1.81 \text{ \AA}^{-1}$ .....	96

**Abbildung 41:** Magnetische Suszeptibilität von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  über einen Temperaturbereich zwischen 2 K und 295 K. In der oberen Abbildung sind das *inaktive* (schwarz), *aktive* (grün) und *deaktivierte* (violett)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  abgebildet. In der unteren Abbildung wird der Einfluss der Mahlprozessdauer auf die Suszeptibilität dargestellt von *bm0* (schwarz, 0 Minuten mechanisch behandelt) bis hin zu *bm75* (orange) sowie die *HT-bm75* (rot) Probe. Die Linien innerhalb der gemessenen Kurven stellen den linearen Bereich für den Curie-Weiss-Fit dar. ....97

**Abbildung 42:**  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren der verschiedenen  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Proben. Abbildung a) zeigt einen direkten Vergleich der Mössbauer-Spektren von *in-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und *bm75*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei 200 K. In Abbildung b) sind die temperaturabhängigen Mössbauer-Parameter – chemische Verschiebung (CS), Quadrupolaufspaltung (QS), Linienbreite ( $\sigma$ ) und relative Linienintensität ( $\gamma$ ) – für alle untersuchten  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Proben im Bereich von 20 K bis 250 K dargestellt. .... 100

**Abbildung 43:** a)  $^{57}\text{Fe}$ -Tiefemperaturmössbauer-Spektroskopie der *in-/ak-/de-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Proben im Bereich von 10 K. Im oberen Bereich ist die reine *in-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ -Probe bei einer Temperatur von 10 K abgebildet. Die Verunreinigung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist orange abgesetzt. In Abbildung b) ist die Hyperfine-Verteilung der Proben bei 12 K (oben) und 10 K (unten) dargestellt. Die grau hinterlegte Fläche markiert den Bereich zwischen 0 kOe bis 75 kOe. .... 102

**Abbildung 44:** a)  $^{57}\text{Fe}$ -Tiefemperaturmössbauer-Spektren von *bm75-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei 10 K, 8 K und 7 K. b) Verteilungsfunktionen der *bm10-/bm30-/bm75-* und *HT-bm75-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Proben, gemessen in einem Temperaturbereich zwischen 7 K und 11 K. .... 105

**Abbildung 45:** Katalyse-Ergebnisse von *in-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und *ak-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Im oberen Drittel ist links die Ethanol-Umsetzung mit *in-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  als Katalysator bei zwei Temperaturen dargestellt: 280 °C für 4 h und anschließend 320 °C für 15h. Die schwarze Kurve zeigt die Ethanol-Umsatzrate, während die blaue Kurve die Selektivität gegenüber Acetaldehyd (AcH) angibt. Rechts sind die Ergebnisse für *ak-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  im Temperaturbereich von 200 °C bis 280 °C dargestellt. Der mittlere Abschnitt zeigt einen vollständigen Katalysezyklus mit *bm75-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  im Temperaturbereich von 200 °C bis 340 °C. Neben Acetaldehyd entstehen Nebenprodukte wie Diethylether (DEE), Essigsäure (AcOH), Ethen und  $\text{CO}_x$ . d) vergleicht die Aktivität und Selektivität der drei Katalysatoren *in-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , *ak-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und *bm75-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  miteinander.<sup>46</sup> .... 108

**Abbildung 46:** a) Hochtemperaturrentgendiffraktogramme von *in-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (oben) und *bm75-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (unten) in einem Temperaturbereich zwischen 250 °C und 575 °C in der Aufheizphase. b) Zellvolumen von *in-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (grau) und *bm75-*  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (rot) im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 650 °C. .... 109

Abbildung 47: Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im3m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm3m$ )<sup>86</sup> dar. ... 117

Abbildung 48: Pulverröntgendiffraktogramm von *annealed*  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ . Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm3m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm3n$ )<sup>108</sup> dar. .... 117

Abbildung 49 Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.25$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im *W*-Typ kristallisiert ( $Im3m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm3m$ )<sup>86</sup> dar. .... 118

**Abbildung 50:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.25$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm3m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm3n$ )<sup>108</sup> dar. .... 118

Abbildung 51: Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.5$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im *W*-Typ kristallisiert ( $Im3m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm3m$ )<sup>86</sup> dar. .... 118

**Abbildung 52:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.5$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm3m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm3n$ )<sup>108</sup> dar. .... 118

Abbildung 53: Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.75$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen

sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im3m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm3m$ )<sup>86</sup> dar..... 119

**Abbildung 54:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  mit  $x_{Fe, nom} = 1.75$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm3m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $AlMo_3$  ( $Pm3n$ )<sup>108</sup> dar..... 119

Abbildung 55: Pulverröntgendiffraktogramm von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  mit  $x_{Fe, nom} = 2.0$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im3m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm3m$ )<sup>86</sup> dar..... 120

**Abbildung 56:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  mit  $x_{Fe, nom} = 2.0$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm3m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $AlMo_3$  ( $Pm3n$ )<sup>108</sup> dar..... 120

Abbildung 57: Pulverröntgendiffraktogramm von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  mit  $x_{Fe, nom} = 2.25$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im3m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm3m$ )<sup>86</sup> dar..... 121

**Abbildung 58:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  mit  $x_{Fe, nom} = 2.25$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $Al_8FeMo_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von AlFe ( $Pm3m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $AlMo_3$  ( $Pm3n$ )<sup>108</sup> dar..... 121

Abbildung 59: Pulverröntgendiffraktogramm von  $Al_{9-x}Fe_xMo_3$  mit  $x_{Fe, nom} = 2.5$  der *as synthesized* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die graue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen

und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ )<sup>87</sup>, die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ). Die grünen Bragg-Positionen sind der  $\tau_2$ -Phase zuzuordnen, die im W-Typ kristallisiert ( $Im3m$ )<sup>88</sup>, Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm3m$ )<sup>86</sup> dar..... 122

**Abbildung 60:** Pulverröntgendiffraktogramm von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 2.5$  der *annealed* Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die blaue Linie das berechnete Diffraktogramm. Die lila Linie gibt die Differenzlinie zwischen den gemessenen und verfeinerten Werten an. Die hellblauen Striche sind die Reflexpositionen der tetragonalen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $I4/mmm$ ), die dunkelblauen Striche stellen die Bragg-Positionen der orthorhombischen  $\text{Al}_8\text{FeMo}_3$ -Phase ( $Immm$ ) dar. Die orangenen Striche stellen die Bragg-Positionen von  $\text{AlFe}$  ( $Pm3m$ ) und die hellgrünen Striche die Bragg-Positionen von  $\text{AlMo}_3$  ( $Pm3n$ )<sup>108</sup> dar. .... 122

**Abbildung 61:** Magnetisierungskurven von  $\text{AlFe}$  bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 1.8 K und 300 K..... 123

**Abbildung 62:** Temperaturabhängige DC-Suszeptibilitätsmessungen von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.25$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern im Bereich zwischen 20 Oe bis 10000 Oe. Die Farbskala zeigt den Verlauf der Messungen für steigende Feldstärken von Blau (niedriges Feld, 20 Oe) bis hin zu Rot (hohes Feld, 10000 Oe). Die oberen Abbildungen zeigen jeweils die *field cooled*-Kurven (*fc*), die unteren Abbildungen die *zero-field-cooled*-Kurven (*zfc*)...... 123

**Abbildung 63:** Temperaturabhängige DC-Suszeptibilitätsmessungen von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.5$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern im Bereich zwischen 20 Oe bis 10000 Oe. Die Farbskala zeigt den Verlauf der Messungen für steigende Feldstärken von Blau (niedriges Feld, 20 Oe) bis hin zu Rot (hohes Feld, 10000 Oe). Die oberen Abbildungen zeigen jeweils die *field cooled*-Kurven (*fc*), die unteren Abbildungen die *zero-field-cooled*-Kurven (*zfc*)...... 124

**Abbildung 64:** Temperaturabhängige DC-Suszeptibilitätsmessungen von  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  mit  $x_{\text{Fe, nom}} = 1.75$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern im Bereich zwischen 20 Oe bis 10000 Oe. Die Farbskala zeigt den Verlauf der Messungen für steigende Feldstärken von Blau (niedriges Feld, 20 Oe) bis hin zu Rot (hohes Feld, 10000 Oe). Die oberen Abbildungen zeigen jeweils die *field cooled*-Kurven (*fc*), die unteren Abbildungen die *zero-field-cooled*-Kurven (*zfc*)...... 125

## 9 Quellenverzeichnis

- (1) Schulze, G. E. R. *Metallphysik Akademie-Verlag*; Berlin, 1967.
- (2) Oster, M. Structural Aspects, Physical Properties and Reactivity of the Intermetallic Compounds  $\text{AlMo}_3$ ,  $\text{Al}_8\text{Mo}_3$  and  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ , 2020.
- (3) Nuss, J.; Wedig, U.; Jansen, M. Geometric Variations and Electron Localizations in Intermetallics: The Case of  $\text{La}_2\text{Sb}$  Type Compounds. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637 (13), 1975–1981.
- (4) Eustermann, F.; Stegemann, F.; Radziejowski, M.; Janka, O. Intermetallic  $\text{RE}_6\text{T}_5\text{Al}_7$  Phases (RE = Sc, Y, Ce–Nd, Sm, Gd–Lu; T = Ru, Ir): Diversity in Their Magnetic, Magnetocaloric, and Critical Properties. *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (23), 16211–16226.
- (5) Friend, C. M.; Xu, B. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50 (3), 517–521.
- (6) Védrine, J. C. Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World. *ChemSusChem* **2019**, 12 (3), 577–588.
- (7) Oefner, N.; Heck, F.; Dürl, M.; Schumacher, L.; Khatoon Siddiqui, H.; Kramm, U. I.; Hess, C.; Möller, A.; Albert, B.; Etzold, B. J. M. Activity, Selectivity and Initial Degradation of Iron Molybdate in the Oxidative Dehydrogenation of Ethanol. *ChemCatChem* **2022**, 14 (4). <https://doi.org/10.1002/cctc.202101219>.
- (8) Oster, M.; Ksenofontov, V.; Dürl, M.; Möller, A. Giant Negative Magnetization in  $\text{Al}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$ . *Chem. Mater.* **2019**, 31 (22), 9317–9324.
- (9) Wernick, J. H.; Hull, G. W.; Geballe, T. H.; Bernardini, J. E.; Waszczak, J. V. Superconductivity in Ternary Heusler Intermetallic Compounds. *Mater. Lett.* **1983**, 2 (2), 90–92.
- (10) Trambly De Laissardière, G.; Nguyen-Manh, D.; Mayou, D. Electronic Structure of Complex Hume-Rothery Phases and Quasicrystals in Transition Metal Aluminides. *Prog. Mater. Sci.* **2005**, 50 (6), 679–788.
- (11) Miyazaki, H.; Sugimoto, T.; Morita, K.; Tohyama, T. Magnetic Orders Induced by RKKY Interaction in Tsai-Type Quasicrystalline Approximant Au–Al–Gd. *Phys. Rev. Mater.* **2020**, 4 (2), 024417.
- (12) Swartzendruber, L. J.; Shechtman, D.; Bendersky, L.; Cahn, J. W. Nuclear  $\gamma$ -Ray Resonance Observations in an Aluminum-Based Icosahedral Quasicrystal. *Phys. Rev. B* **1985**, 32 (2), 1383–1385.
- (13) Shechtman, D.; Blech, I.; Gratias, D.; Cahn, J. W. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53 (20), 1951–1953.
- (14) Tsai, A.-P.; Inoue, A.; Masumoto, T. Preparation of a New Al–Cu–Fe Quasicrystal with Large Grain Sizes by Rapid Solidification. *J. Mater. Sci. Lett.* **1987**, 6 (12), 1403–1405.
- (15) Pham, J.; Kreyssig, A.; Goldman, A. I.; Miller, G. J. An Icosahedral Quasicrystal and Its 1/0 Crystalline Approximant in the Ca–Au–Al System. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (20), 10425–10437.
- (16) Yamada, A.; Higashinaka, R.; Matsuda, T. D.; Aoki, Y. Superconductivity in Cage Compounds  $\text{LaTr}_2\text{Al}_{20}$  with Tr = Ti, V, Nb, and Ta. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2018**, 87 (3), 033707.

- (17) Kamiya, K.; Takeuchi, T.; Kabeya, N.; Wada, N.; Ishimasa, T.; Ochiai, A.; Deguchi, K.; Imura, K.; Sato, N. K. Discovery of Superconductivity in Quasicrystal. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 154.
- (18) Sundman, B.; Ohnuma, I.; Dupin, N.; Kattner, U. R.; Fries, S. G. An Assessment of the Entire Al–Fe System Including D0<sub>3</sub> Ordering. *Acta Mater.* **2009**, *57* (10), 2896–2908.
- (19) Okamoto, H. Section III: Supplemental Literature Review. *J. Phase Equilibria* **1998**, *19* (5), 486–486.
- (20) Kriegel, M. J.; Walnsch, A.; Fabrichnaya, O.; Pavlyuchkov, D.; Klemm, V.; Freudenberger, J.; Rafaja, D.; Leineweber, A. High-Temperature Phase Equilibria with the Bcc-Type  $\beta$ -(AlMo) Phase in the Binary Al–Mo System. *Intermetallics* **2017**, *83*, 29–37.
- (21) Baheti, V. A.; Raju, R. Interdiffusion Study of the Topologically Closed Packed  $\mu$ -Phase and the Phase Boundary Compositions in the Fe–Mo System. *Intermetallics* **2019**, *113*, 106586.
- (22) Saunders, N.; Ltd, T. The Al-Mo System (Aluminum-Molybdenum). **1997**, *18* (4).
- (23) Schuster, J. C.; Ipser, H. The Al–Al<sub>8</sub>Mo<sub>3</sub> Section of the Binary System Aluminum-Molybdenum. *Metall. Trans. A* **1991**, *22*, 1729–1736.
- (24) Nowotny, H.; Brukl, C. Ein Beitrag Zum Dreistoff: Molybdän-Aluminium-Silizium. *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.* **1960**, *91* (2), 313–318.
- (25) Schubert, K.; Meissner, H. G.; Pötzschke, M.; Rossteutscher, W.; Stolz, E. Einige Strukturdaten Metallischer Phasen (7). *Naturwissenschaften* **1962**, *49* (3), 57–57.
- (26) Du, Z.; Guo, C.; Li, C.; Zhang, W. Thermodynamic Description of the Al-Mo and Al-Fe-Mo Systems. *J. Phase Equilibria Diffus.* **2009**, *30* (5), 487–501.
- (27) Guo, C.; Li, C.; Masset, P. J.; Du, Z. A Thermodynamic Description of the Al–Mo–Si System. *Calphad* **2012**, *36*, 100–109.
- (28) Cupid, D. M.; Fabrichnaya, O.; Ebrahimi, F.; Seifert, H. J. Thermodynamic Assessment of the Al–Mo System and of the Ti–Al–Mo System from 0 to 20at.% Ti. *Intermetallics* **2010**, *18* (6), 1185–1196.
- (29) Yannello, V. J.; Fredrickson, D. C. Generality of the 18- *n* Rule: Intermetallic Structural Chemistry Explained through Isolobal Analogies to Transition Metal Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (23), 11385–11398.
- (30) Carlsson, A. E.; Meschter, P. J. Relative Stabilities of Ll<sub>2</sub> and DO<sub>22</sub> Structures in Ternary MA<sub>3</sub>-Base Aluminides. *J Mater Res* **1990**, *5* (12).
- (31) Xu, J.; Freeman, A. J. Bandfilling and Structural Stability of Trialuminides: YAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub>, and NbAl<sub>3</sub>. *J. Mater. Res.* **1991**, *6* (6), 1188–1199.
- (32) Dürl, M. Darstellung und Charakterisierung von ladungsdotierten Übergangsmetallaluminiden, 2018.
- (33) Eumann, M.; Sauthoff, G.; Palm, M. Phase Equilibria in the Fe–Al–Mo System – Part I: Stability of the Laves Phase Fe<sub>2</sub>Mo and Isothermal Section at 800°C. *Intermetallics* **2008**, *16* (5), 706–716.
- (34) Eumann, M.; Sauthoff, G.; Palm, M. Phase Equilibria in the Fe–Al–Mo System – Part II: Isothermal Sections at 1000 and 1150°C. *Intermetallics* **2008**, *16* (6), 834–846.

- (35) Raghavan, V. Al-Fe-Mo (Aluminum-Iron-Molybdenum). *J. Phase Equilibria Diffus.* **2011**, *32* (5), 457–459.
- (36) Burkert, T.; Eriksson, O.; James, P.; Simak, S. I.; Johansson, B.; Nordström, L. Calculation of Uniaxial Magnetic Anisotropy Energy of Tetragonal and Trigonal Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev. B* **2004**, *69* (10), 104426.
- (37) Vinokur, A. I.; Fredrickson, D. C. 18-Electron Resonance Structures in the BCC Transition Metals and Their CsCl-Type Derivatives. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2834–2842.
- (38) Sodr , N.; Guillermo Gonzales-Orme o, P.; Petrilli, H. M.; Schön, C. G. Ab Initio Calculation of the BCC Fe–Al–Mo (Iron–Aluminum–Molybdenum) Phase Diagram: Implications for the Nature of the  $\tau_2$  Phase. *Calphad* **2009**, *33* (3), 576–583.
- (39) Fartushna, I.; Witusiewicz, V.; Samelyuk, A.; Bulanova, M. Thermodynamic Re-Modeling of the Binary Al–Mo and Ternary Al–Fe–Mo Systems Based on Novel Experimental Data. *J. Mater. Sci.* **2024**, *59* (38), 18159–18195.
- (40) Leineweber, A.; Kriegel, M. J.; Distl, B.; Martin, S.; Klemm, V.; Shang, S.-L.; Liu, Z.-K. An Orthorhombic  $D0_{22}$ -like Precursor to  $Al_8Mo_3$  in the Al–Mo–Ti System. *J. Alloys Compd.* **2020**, *823*, 153807.
- (41) Battle, P. D.; Cheetham, A. K.; Long, G. J.; Longworth, G. Study of the Magnetic Properties of Iron(III) Molybdate, by Susceptibility, Moessbauer, and Neutron Diffraction Techniques. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (12), 4223–4228.
- (42) Long, G. J.; Longworth, G.; Battle, P.; Cheetham, A. K.; Thundathil, R. V.; Beveridge, D. A Study of Anhydrous Iron(III) Sulfate by Magnetic Susceptibility, Moessbauer, and Neutron Diffraction Techniques. *Inorg. Chem.* **1979**, *18* (3), 624–632.
- (43) Rapposch, M. H.; Anderson, J. B.; Kostiner, E. Crystal Structure of Ferric Molybdate,  $Fe_2(MoO_4)_3$ . *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (11), 3531–3539. <https://doi.org/10.1021/ic50213a065>.
- (44) Kersen,  .; Menzel, D. Study of the Magnetic Properties of the Mixed Oxide  $Fe_2O_3$ – $Fe_2(MoO_4)_3$  in the Temperature Range 2–300K with Different Compositions. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *368* (1), 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.12.050>.
- (45) Jin, G.; Weng, W.; Lin, Z.; Dummer, N. F.; Taylor, S. H.; Kiely, C. J.; Bartley, J. K.; Hutchings, G. J.  $Fe_2(MoO_4)_3/MoO_3$  Nano-Structured Catalysts for the Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *J. Catal.* **2012**, *296*, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.09.001>.
- (46) D rl, M.; Sowa, K.; Panthöfer, M.; Oefner, N.; Stark, D.; Etzold, B. J. M.; M ller, A. Insights into the Role of Defects in  $Fe_2(MoO_4)_3$  Catalysts. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127* (14), 7019–7026.
- (47) Chen, H. The Crystal Structure and Twinning Behavior of Ferric Molybdate  $Fe_2(MoO_4)_3$ . **1979**, *14* (12), 8.
- (48) Harrison, T. A. Crystal Structures of Praelastic Aluminium Molybdate and Ferric Molybdate  $\beta-Al_2(MoO_4)_3$  and  $\beta-Fe_2(MoO_4)_3$ . *30* (11), 7.
- (49) Sleight, A. W.; Brixner, L. H. A New Ferroelastic Transition in Some  $A_2(MoO_4)_3$  Molybdates and Tungstates. *J. Solid State Chem.* **1973**, *7* (2), 172–174.
- (50) Tiwari, A.; Kakarla, D. C.; Hsieh, M.-J.; Lin, J.-Y.; Wang, C. W.; Tseng, L. K.; Lu, C. E.; Pal, A.; Kuo, T. W.; Chou, M. M. C.; Yang, H. D. Observation of Magnetic Field-Induced

Second Magnetic Ordering and Peculiar Ferroelectric Polarization in L-Type Ferrimagnetic  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Phys. Rev. Mater.* **2022**, *6* (9), 094412.

- (51) Saha, P.; Nithya, R.; Sathyanarayana, A. T.; Barik, M.; Kaushik, V.; Vinod, K.; Venkatesh, R. Investigation of Magnetic Susceptibility and Heat Capacity of Antiferromagnetic  $\text{La}_2\text{TiCoO}_6$ . *Bull. Mater. Sci.* **2023**, *46* (4), 189.
- (52) Soares, A. P. V.; Farinha Portela, M.; Kiennemann, A.; Hilaire, L.; Millet, J. M. M. Iron Molybdate Catalysts for Methanol to Formaldehyde Oxidation: Effects of Mo Excess on Catalytic Behaviour. *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *206* (2), 221–229.
- (53) Soares, A. P. V.; Portela, M. F.; Kiennemann, A. Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts. *Catal. Rev.* **2005**, *47* (1), 125–174.
- (54) Malik, M. I.; Abatzoglou, N.; Achouri, I. E. Methanol to Formaldehyde: An Overview of Surface Studies and Performance of an Iron Molybdate Catalyst. *Catalysts* **2021**, *11* (8), 893.
- (55) Söderhjelm, E.; House, M. P.; Cruise, N.; Holmberg, J.; Bowker, M.; Bovin, J.-O.; Andersson, A. On the Synergy Effect in  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Catalysts for Methanol Oxidation to Formaldehyde. *Top. Catal.* **2008**, *50* (1–4), 145–155.
- (56) Liu, X.; Kong, L.; Liu, C.; Xu, S.; Zhang, D.; Ma, F.; Lu, Z.; Sun, J.; Chen, J. Study on the Formation Process of  $\text{MoO}_3/\text{Fe}_4(\text{MoO}_4)_3$  by Mechanochemical Synthesis and Their Catalytic Performance in Methanol to Formaldehyde. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *142* (4), 1363–1376.
- (57) Brookes, C.; Wells, P. P.; Dimitratos, N.; Jones, W.; Gibson, E. K.; Morgan, D. J.; Cibin, G.; Nicklin, C.; Mora-Fonz, D.; Scanlon, D. O.; Catlow, C. R. A.; Bowker, M. The Nature of the Molybdenum Surface in Iron Molybdate. The Active Phase in Selective Methanol Oxidation. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (45), 26155–26161.
- (58) Bowker, M.; Holroyd, R.; House, M.; Bracey, R.; Bamroongwongdee, C.; Shannon, M.; Carley, A. The Selective Oxidation of Methanol on Iron Molybdate Catalysts. *Top. Catal.* **2008**, *48* (1–4), 158–165.
- (59) House, M. P.; Shannon, M. D.; Bowker, M. Surface Segregation in Iron Molybdate Catalysts. *Catal. Lett.* **2008**, *122* (3–4), 210–213.
- (60) Ivanov, K. I.; Dimitrov, D. Y. Deactivation of an Industrial Iron-Molybdate Catalyst for Methanol Oxidation. *Catal. Today* **2010**, *154* (3), 250–255.
- (61) Raun, K. V.; Lundegaard, L. F.; Chevallier, J.; Beato, P.; Appel, C. C.; Nielsen, K.; Thorhauge, M.; Jensen, A. D.; Høj, M. Deactivation Behavior of an Iron-Molybdate Catalyst during Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (18), 4626–4637.
- (62) Gaur, A.; Schumann, M.; Raun, K. V.; Stehle, M.; Beato, P.; Jensen, A. D.; Grunwaldt, J.; Høj, M. *Operando* XAS/XRD and Raman Spectroscopic Study of Structural Changes of the Iron Molybdate Catalyst during Selective Oxidation of Methanol. *ChemCatChem* **2019**, *11* (19), 4871–4883.
- (63) Raun, K. V.; Lundegaard, L. F.; Beato, P.; Appel, C. C.; Nielsen, K.; Thorhauge, M.; Schumann, M.; Jensen, A. D.; Grunwaldt, J.-D.; Høj, M. Stability of Iron-Molybdate Catalysts for Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde: Influence of Preparation Method. *Catal. Lett.* **2020**, *150* (5), 1434–1444.

- (64) OECD/FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2015, 2015.
- (65) Bajpai, P.; Bajpai, P. General Background and Introduction. *Dev. Bioethanol* **2021**, 1–13.
- (66) Mohsenzadeh, A.; Zamani, A.; Taherzadeh, M. J. Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation. *ChemBioEng Rev.* **2017**, 4 (2), 75–91.
- (67) Eckert, M.; Fleischmann, G.; Jira, R.; Bolt, H. M.; Golka, K. Acetaldehyde. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH, Ed.; Wiley, 2006.
- (68) Barthos, R.; Hegyessy, A.; May, Z.; Valyon, J. Wacker-Oxidation of Ethylene Over Pillared Layered Material Catalysts. *Catal. Lett.* **2014**, 144 (4), 702–710.
- (69) Sobolev, V. I.; Koltunov, K. Y. MoVNbTe Mixed Oxides as Efficient Catalyst for Selective Oxidation of Ethanol to Acetic Acid. *ChemCatChem* **2011**, 3 (7), 1143–1145.
- (70) Amrute, A. P.; De Bellis, J.; Felderhoff, M.; Schüth, F. Mechanochemical Synthesis of Catalytic Materials. *Chem. – Eur. J.* **2021**, 27 (23), 6819–6847.
- (71) Rapposch, M. H.; Anderson, J. B.; Kostiner, E. Crystal Structure of Ferric Molybdate,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . *Inorg. Chem.* **1980**, 19 (11), 3531–3539.
- (72) Zhang, Z.; Fu, S.; Aversano, F.; Bortolotti, M.; Zhang, H.; Hu, C.; Grasso, S. Arc Melting: A Novel Method to Prepare Homogeneous Solid Solutions of Transition Metal Carbides (Zr, Ta, Hf). *Ceram. Int.* **2019**, 45 (7), 9316–9319.
- (73) Kabiri, Y.; Kermanpur, A.; Foroozmehr, A. Comparative Study on Microstructure and Homogeneity of NiTi Shape Memory Alloy Produced by Copper Boat Induction Melting and Conventional Vacuum Arc Melting. *Vacuum* **2012**, 86 (8), 1073–1077.
- (74) Predel, B.; Schluckebier, G. Über Metastabile, Bei Extrem Rascher Erstarrung Erhaltene Phasen Im System Aluminium-Germanium. **1972**, 63 (4), 198–203.
- (75) Jones, H.; Suryanarayana, C. Rapid Quenching from the Melt: An Annotated Bibliography 1958–72. *J. Mater. Sci.* **1973**, 8 (5), 705–753.
- (76) Swartzendruber, L. J. The Fe (Iron) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1982**, 3 (2), 161–165.
- (77) Roeser, W. F.; Wensel, H. T. Freezing Temperatures of High-Purity Iron and of Some Steels. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1941**, 26 (4), 273.
- (78) Holleman, A. F. *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2019.
- (79) Worthing, A. G. The Temperature Scale and the Melting Point of Molybdenum. *Phys. Rev.* **1925**, 25 (6), 846.
- (80) Murray, J. L. Fe–Al Binary Phase Diagram. *Alloy Phase Diagr. Bak. H Ed ASM Int. Mater. Park OH USA* **1992**, 54.
- (81) Zhang, Y.; Evans, J. R.; Yang, S. Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56 (2), 328–337.
- (82) KINTEK. What Is the Temperature Range of an Arc Furnace? Industrial vs. Laboratory Applications Explained.
- (83) Marshall, D. J. Hydrothermal Synthesis of Iron Molybdates. *J. Mater. Sci.* **1967**, 2 (3), 294–295.
- (84) TOPAS-Academic V6 - Cohelo Software, 2016.

- (85) Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Appl. Crystallogr.* **1987**, *20* (2), 79–83.
- (86) Guo, Y.; Liang, J.; Zhang, X.; Tang, W.; Zhao, Y.; Rao, G. Effects of Mn and Cu Doping in La (T, Al)<sub>13</sub> (T= Fe, Co) on Crystal Structure and Magnetic Properties. *J. Alloys Compd.* **1997**, *257* (1–2), 69–74.
- (87) Norby, P.; Christensen, A. N. Preparation and Structure of Al<sub>3</sub>Ti. *Acta Chem Scand Ser A* **1986**, *40*, 157–159.
- (88) Deshpande, V. T.; Pawar, R. X-Ray Determination of the Thermal Expansion of Tungsten. *Curr. Sci.* **1962**, *31* (12), 497–499.
- (89) Blake, R. L.; Hessevick, R. E.; Zoltai, T.; Finger, L. W. Refinement of the Hematite Structure. *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.* **1966**, *51* (1–2), 123–129.
- (90) Leisegang, T.; Levin, A. A.; Walter, J.; Meyer, D. C. In Situ X-ray Analysis of MoO<sub>3</sub> Reduction. *Cryst. Res. Technol. J. Exp. Ind. Crystallogr.* **2005**, *40* (1–2), 95–105.
- (91) Gütlich, P. Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II. *Chem. Unserer Zeit* **1971**, *5* (5), 131–141.
- (92) Goldberg, W. I.; Lee, M. Nuclear Magnetic Resonance Line Narrowing by a Rotating Rf Field. *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11* (6), 255.
- (93) Anisimov, P.; Rostovtsev, Y.; Kocharovskaya, O. Concept of Spinning Magnetic Field at Magic-Angle Condition for Line Narrowing in Mössbauer Spectroscopy. *Phys. Rev. B—Condensed Matter Mater. Phys.* **2007**, *76* (9), 094422.
- (94) Pfannes, H.-D.; Gonser, U. Goldanskii-Karyagin Effect versus Preferred Orientations (Texture). *Appl. Phys.* **1973**, *1*, 93–102.
- (95) Lagarec, K. *Recoil User Manual -- Mossbauer Spectral Analysis Software for Windows*; 1998.
- (96) Virtanen, P.; Gommers, R.; Oliphant, T. E.; Haberland, M.; Reddy, T.; Cournapeau, D.; Burrowski, E.; Peterson, P.; Weckesser, W.; Bright, J.; van der Walt, S. J.; Brett, M.; Wilson, J.; Millman, K. J.; Mayorov, N.; Nelson, A. R. J.; Jones, E.; Kern, R.; Larson, E.; Carey, C. J.; Polat, İ.; Feng, Y.; Moore, E. W.; VanderPlas, J.; Laxalde, D.; Perktold, J.; Cimrman, R.; Henriksen, I.; Quintero, E. A.; Harris, C. R.; Archibald, A. M.; Ribeiro, A. H.; Pedregosa, F.; van Mulbregt, P.; Vijaykumar, A.; Bardelli, A. P.; Rothberg, A.; Hilboll, A.; Kloeckner, A.; Scopatz, A.; Lee, A.; Rokem, A.; Woods, C. N.; Fulton, C.; Masson, C.; Häggström, C.; Fitzgerald, C.; Nicholson, D. A.; Hagen, D. R.; Pasechnik, D. V.; Olivetti, E.; Martin, E.; Wieser, E.; Silva, F.; Lenders, F.; Wilhelm, F.; Young, G.; Price, G. A.; Ingold, G.-L.; Allen, G. E.; Lee, G. R.; Audren, H.; Probst, I.; Dietrich, J. P.; Silterra, J.; Webber, J. T.; Slavič, J.; Nothman, J.; Buchner, J.; Kulick, J.; Schönberger, J. L.; de Miranda Cardoso, J. V.; Reimer, J.; Harrington, J.; Rodríguez, J. L. C.; Nunez-Iglesias, J.; Kuczynski, J.; Tritz, K.; Thoma, M.; Newville, M.; Kümmerer, M.; Bolingbroke, M.; Tartre, M.; Pak, M.; Smith, N. J.; Nowaczyk, N.; Shebanov, N.; Pavlyk, O.; Brodtkorb, P. A.; Lee, P.; McGibbon, R. T.; Feldbauer, R.; Lewis, S.; Tygier, S.; Sievert, S.; Vigna, S.; Peterson, S.; More, S.; Pudlik, T.; Oshima, T.; Pingel, T. J.; Robitaille, T. P.; Spura, T.; Jones, T. R.; Cera, T.; Leslie, T.; Zito, T.; Krauss, T.; Upadhyay, U.; Halchenko, Y. O.; Vázquez-Baeza, Y.; SciPy 1.0 Contributors. *SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. Nat. Methods* **2020**, *17* (3), 261–272.

- (97) Newville, M.; Otten, R.; Nelson, A.; Ingargiola, A.; Stensitzki, T.; Allan, D.; Fox, A.; Carter, F.; Osborn, R.; Pustakhod, D. Lmfit/Lmfit-Py: 1.0. 3. *Zenodo* **2021**.
- (98) Reback, J.; McKinney, W.; Van Den Bossche, J.; Augspurger, T.; Cloud, P.; Klein, A.; Hawkins, S.; Roeschke, M.; Tratner, J.; She, C. Pandas-Dev/Pandas: Pandas 1.0. 5. *Zenodo* **2020**.
- (99) Rancourt, D. G. Mössbauer Spectroscopy in Clay Science. *Hyperfine Interact.* **1998**, *117* (1), 3–38.
- (100) Dürl, M.; Xie, R.; Panthöfer, M.; Zhang, H.; Möller, A. Synthesis, Structures, Chemical Bonding, and Properties of  $\text{Al}_{19-x}\text{Fe}_x\text{Mo}_3$  with  $0.5 \leq x_{\text{Fe}} \leq 1.8$ . *J. Phys. Chem. C* **2025**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c03044>.
- (101) Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*; John Wiley & Sons, 2011.
- (102) Berns, H.; Theisen, W. *Eisenwerkstoffe-Stahl Und Gusseisen*; Springer, 2008; Vol. 4.
- (103) Sicius, H. *Eisengruppe: Elemente Der Achten Nebengruppe: Eine Reise Durch Das Periodensystem*; Springer-Verlag, 2016.
- (104) Zamanzade, M.; Barnoush, A.; Motz, C. A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics. *Crystals* **2016**, *6* (1), 10.
- (105) Bradley, A. J.; Jay, A. H. The Lattice Spacings of Iron-Aluminium Alloys. *J Iron Steel Inst Lond.* **1932**, *125*, 339–357.
- (106) Miller, G. J.; Li, F.; Franzen, H. F. The Structural Phase Transition in Calcium-Aluminum Compound ( $\text{CaAl}_4$ ): A Concerted Application of Landau Theory and Energy Band Theory. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (9), 3739–3745.
- (107) Khachaturian, A. G. *Theory of Structural Transformations in Solids*; John Wiley and Sons, New York, NY: United States, 1AD.
- (108) Wood, E. A.; Compton, V. B.; Matthias, B. T.; Corenzwit, E.  $\beta$ -Wolfram Structure of Compounds between Transition Elements and Aluminum, Gallium and Antimony. *Acta Crystallogr.* **1958**, *11* (9), 604–606.
- (109) Zhao, X.; Tian, X.; Yao, Z.-Q.; Zhao, L.-J.; Wang, R.; Yan, J. The Tetragonal-like Distortion of Fe–Ga Alloys Interstitial Doped with Cu. *Rare Met.* **2021**, *40* (7), 1851–1857.
- (110) Burke, J.; Ramachandran, T. R. Self-Diffusion in Aluminum at Low Temperatures. *Metall. Trans.* **1972**, *3* (1), 147–155.
- (111) Lübbehusen, M.; Mehrer, H. Self-Diffusion in  $\alpha$ -Iron: The Influence of Dislocations and the Effect of the Magnetic Phase Transition. *Acta Metall. Mater.* **1990**, *38* (2), 283–292.
- (112) Atomic Radii in Metals. *Z. Für Krist.* **1963**, *119* (1–2), 139–147.
- (113) Rancourt, D. G. Mössbauer Spectroscopy of Minerals. *Phys. Chem. Miner.* **1994**, *21* (4), 244–249.
- (114) Van der Kraan, A. M.; Buschow, K. H. J. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Isomer Shift in Intermetallic Compounds of Iron. *Phys. B C* **1986**, *138* (1–2), 55–62.
- (115) Jeudy, V.; Díaz Pardo, R.; Saverio Torres, W.; Bustingorry, S.; Kolton, A. B. Pinning of Domain Walls in Thin Ferromagnetic Films. *Phys. Rev. B* **2018**, *98* (5), 054406.

- (116) Liu, M.; Du, S.; Wang, F.; Adam, R.; Li, Q.; Ma, X.; Guo, X.; Chen, X.; Yu, J.; Song, Y. Influence of Surface Pinning in the Domain on the Magnetization Dynamics in Permalloy Striped Domain Films. *J. Alloys Compd.* **2021**, *869*, 159327.
- (117) Ruderman, M. A.; Kittel, C. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons. *Phys. Rev.* **1954**, *96* (1), 99–102. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.96.99>.
- (118) Yosida, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.* **1957**, *106* (5), 893.
- (119) Kasuya, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. *Prog. Theor. Phys.* **1956**, *16* (1), 45–57.
- (120) Mydosh, J. A. Spin Glasses: Redux: An Updated Experimental/Materials Survey. *Rep. Prog. Phys.* **2015**, *78* (5), 052501.
- (121) Zhou, J.-S.; Goodenough, J. B.; Dabrowski, B. Transition from Curie-Weiss to Enhanced Pauli Paramagnetism in RNiO<sub>3</sub> (R = La, Pr, ... Gd). *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (2), 020404.
- (122) Koehler, R. F.; White, R. L. Metal-to-Semimetal Transition in NiS. *J. Appl. Phys.* **1973**, *44* (4), 1682–1686.
- (123) Evenson, W. E.; Schrieffer, J. R.; Wang, S. Q. New Approach to the Theory of Itinerant Electron Ferromagnets with Local-Moment Characteristics. *J. Appl. Phys.* **1970**, *41* (3), 1199–1204.
- (124) Gopal, E. S. R. Electronic Specific Heat. In *Specific Heats at Low Temperatures*; Springer US: Boston, MA, 1966; pp 55–83. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9081-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-9081-7_4).
- (125) Sommerfeld, A. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik.
- (126) Jacques, S. D. M.; Leynaud, O.; Strusevich, D.; Beale, A. M.; Sankar, G.; Martin, C. M.; Barnes, P. Redox Behavior of Fe-Mo-O Catalysts Studied by Ultrarapid In Situ Diffraction. *Angew. Chem.* **2006**, *118* (3), 459–462.
- (127) Lagarec, K.; Rancourt, D. G. Extended Voigt-Based Analytic Lineshape Method for Determining N-Dimensional Correlated Hyperfine Parameter Distributions in Moessbauer Spectroscopy.
- (128) Athira, P.; Tiwari, A.; Hsieh, M.-J.; Lin, J.-Y.; Puri, N.; Wang, C. W.; Prashanth, C. H.; Dhanasekhar, C.; Huang, C. L.; Yang, H. D.; Jyothinagaram, K.; Kakarla, D. C. Hidden Magnetism, Nonlinear Magnetodielectric Coupling, and Large Multicaloric Effect in Multiferroic L-Type Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Appl.* **2024**, *21* (5), 054025.
- (129) Tokura, Y.; Seki, S.; Nagaosa, N. Multiferroics of Spin Origin. *Rep. Prog. Phys.* **2014**, *77* (7), 076501.
- (130) Kimura, T.; Goto, T.; Shintani, H.; Ishizaka, K.; Arima, T.; Tokura, Y. Magnetic Control of Ferroelectric Polarization. *Nature* **2003**, *426* (6962), 55–58.
- (131) Cheong, S.-W.; Mostovoy, M. Multiferroics: A Magnetic Twist for Ferroelectricity. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (1), 13–20.
- (132) Massarotti, V.; Flor, G.; Marini, A. Crystal Data for Ferric Molybdate: Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *Appl. Crystallogr.* **1981**, *14* (1), 64–65.
- (133) Morin, F. J. Magnetic Susceptibility of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Added Titanium. *Phys. Rev.* **1950**, *78* (6), 819–820.

- (134) Jirak, Z.; Salmon, R.; Fournes, L.; Menil, F.; Hagenmuller, P. Magnetic and Moessbauer Resonance Investigations of the Weak Ferrimagnet Iron Molybdate  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_3)_3$ . *Inorg. Chem.* **1982**, 21 (12), 4218–4223.
- (135) Maksimov, Yu.; Suzdalev, J. P.; Engelmann, H.; Gonser, U. Structural and Magnetic Properties of Amorphous Ferric Molybdate Compared to Crystalline Ferric Molybdate. *Hyperfine Interact.* **1986**, 27 (1–4), 429–432.
- (136) Orlandi, P.; Magistris, A.; Rigamonti, A. Mössbauer and Conductivity Study of Ferroelastic Ferric Molybdate. *Phys. Status Solidi A* **1982**, 72 (2), 543–549.
- (137) Heintz, A. *Thermodynamik Der Mischungen: Mischphasen, Grenzflächen, Reaktionen, Elektrochemie, Äußere Kraftfelder*; Springer-Verlag, 2017.



## CURRICULUM VITAE