

Ausgewählte Übergangs- metallboride und -silicide für die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Selected transition metal borides and silicides for the oxygen
evolution reaction



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von Katja Maria Habrich, M.Sc.

Erstgutachterin:

Prof. Dr. Barbara Albert

Zweitgutachterin:

Prof. Dr. Ulrike Kramm

Darmstadt 2023

Tag der Einreichung: 11.05.2023

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2023

Habrigh, Katja Maria: Ausgewählte Übergangsmetallboride und -silicide für die Sauerstoffentwicklungsreaktion

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2023

Veröffentlichung unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Diese Arbeit wurde im Zeitraum von April 2019 bis April 2022 im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.



Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Barbara Albert für die Aufnahme in ihrem Arbeitskreis und die Möglichkeit meiner Promotion bedanken, besonders wegen ihrer stets freundlichen Unterstützung und fachlichen Anregungen.

Prof. Dr. Kramm möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Bei Stephen Paul aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Kramm möchte ich mich bedanken für die guten Diskussionen, die XPS-Messungen und mößbauerspektroskopischen Untersuchungen.

Außerdem möchte ich Dr. Jona Schuch danken, der die elektrochemischen Messungen an Presslingen und XPS-Messungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jaegermann durchgeführt hat und stets für fachliche Diskussionen offen war.

Einen weiteren Dank möchte ich an meine Praktikanten und Praktikantinnen Dominik Kern, Viktor Müller, Yuhua Yu, Janik Scharf, Edina Sic, Laura-Marie Brell, Benjamin Zimmermann, Luis Martini, Julia Hoffmann und Alina Weber richten.

Vielen Dank an die Mitglieder des Arbeitskreises für die konstruktiven Gespräche, große Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre innerhalb als auch außerhalb des Laboralltags. Insbesondere danke ich für die wissenschaftlichen Diskussionen Rita Klemens, die außerdem für jedes technische Problem sofort die passende Lösung zur Hand hatte.

Einen besonderen Dank für die Unterstützung während meiner Promotionszeit möchte ich an Dominik und meine Familie richten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Allgemeiner Teil	4
2.1	Präparative Methoden.....	4
2.1.1	Synthesestrategien	4
2.1.1.1	Synthese im Lichtbogenofen.....	4
2.1.1.2	Nasschemische Synthese	6
2.1.2	Feldaktivierte Sintertechnik	7
2.2	Charakterisierungsmethoden	9
2.2.1	Röntgenbeugung.....	9
2.2.1.1	Allgemeines	9
2.2.1.2	Röntgendiffraktometrie.....	10
2.2.1.3	Quantitative Auswertung	12
2.2.2	Abbildende Verfahren	14
2.2.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	14
2.2.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	14
2.2.3	Mößbauerspektroskopie	15
2.2.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	16
2.3	Elektrokatalytische Wasserspaltung.....	18
2.3.1	Grundlagen.....	18
2.3.1.1	Sauerstoffentwicklungsreaktion	19
2.3.1.2	Wasserstoffentwicklungsreaktion	19
2.3.1.3	Zellpotential und Überspannung	20
2.3.2	Elektrochemische Untersuchungen.....	21
2.3.2.1	Messaufbau.....	21
2.3.2.2	Messmethoden.....	24
2.3.2.2.1	Cyclovoltammetrie	24
2.3.2.2.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	25
2.3.2.2.3	Differenzkapazitätsmessung	27
2.3.2.2.4	Stabilitätsmessungen.....	28
2.3.2.3	Messroutine	28
3	Spezieller Teil.....	30

3.1	Übergangsmetallboride	30
3.1.1	Stand der Literatur.....	30
3.1.2	Eisennickelboride	34
3.1.2.1	Hochtemperatursynthese von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$	34
3.1.2.2	Synthese von nanopartikulärem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$	38
3.1.2.3	Verdichtung und Polieren von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$	39
3.1.2.4	Charakterisierung	41
3.1.2.4.1	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$	41
3.1.2.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie	49
3.1.2.4.3	Mößbauerspektroskopische Untersuchung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	54
3.1.2.4.4	Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Nickeleisenborid-Presslingen	55
3.1.2.5	Elektrochemische Untersuchungen.....	60
3.1.2.5.1	$(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$	60
3.1.2.5.2	$(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$	68
3.1.2.6	Diskussion der Ergebnisse	73
3.1.3	Cobalteisenboride	77
3.1.3.1	Hochtemperatursynthese von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$	77
3.1.3.2	Charakterisierung	78
3.1.3.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$	78
3.1.3.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie	81
3.1.3.3	Elektrochemische Untersuchungen.....	83
3.1.3.4	Diskussion der Ergebnisse	85
3.2	Übergangsmetallsilicide	86
3.2.1	Stand der Literatur.....	86
3.2.2	Nickelsilicide.....	89
3.2.2.1	Hochtemperatursynthese der Nickelsilicide	89
3.2.2.2	Charakterisierung	92
3.2.2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$	92

3.2.2.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie	99
3.2.2.3	Elektrochemische Untersuchungen.....	101
3.2.2.3.1	$(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$	101
3.2.2.3.2	$(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$	105
3.2.3	Eisensilicide	109
3.2.3.1	Hochtemperatursynthese der Eisensilicide.....	109
3.2.3.2	Charakterisierung	112
3.2.3.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$	112
3.2.3.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$	117
3.2.3.3	Elektrochemische Untersuchungen.....	119
3.3	Diskussion der Ergebnisse	132
4	Zusammenfassung und Ausblick	134
5	Literaturverzeichnis	137
	Anhang	
	Erklärungen	

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten ist der weltweite Energieverbrauch gestiegen, der derzeit überwiegend durch die Verwendung von konventionellen Kraftstoffen gedeckt wird. Durch deren Emissionen ist die Luftverschmutzung und die globale Erwärmung weiter vorangeschritten. Auf dem Weg zu umweltfreundlicheren und erneuerbaren Alternativen zu fossilen Brennstoffen ist die Entwicklung neuer Technologien von großer Bedeutung und Gegenstand der aktuellen Forschung.^[1-4] Ein wichtiger Aspekt ist dabei nicht nur die Erzeugung der Energie, sondern auch deren Speicherung.^[5] Eine der Speichermöglichkeiten stellt Wasserstoff als ein Energieträger dar.^[3,5-11] Dieser kann eine hohe Verbrennungseffizienz, saubere Abgasprodukte, Erneuerbarkeit, Speicherbarkeit und eine geringe Toxizität vereinen.^[3,12-17]

Allerdings ist die großtechnische Herstellung von Wasserstoff derzeit nicht umweltfreundlich und rentabel genug, um fossile Brennstoffe abzulösen. Die Produktion erfolgt meist thermisch durch Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen oder durch kontrollierte partielle Verbrennung fossiler Brennstoffe in Gegenwart von Sauerstoff.^[15,18-20] Weitere Verfahren zur Wasserstoffherstellung sind die Reduktion mit Metallen^[18], thermische Wasserspaltung in thermochemischen Kreisprozessen^[18], Wasserdampfelektrolyse^[18], biologische Wasserspaltung^[18], photolytische Wasserspaltung^[18] und die photokatalytische Wasserspaltung^[8,21]. Bei der solarbetriebenen Reaktion der Wasserstoffherzeugung wird ein künstliches System erschaffen, das Wasser unter Nutzung der Energie des Sonnenlichts in Wasserstoff und Sauerstoff spaltet (*Photo-electrochemical cells*, PEC).^[8,10,22] Andere Arbeitsgruppen spezialisieren sich auf die Elektrokatalyse von natürlichem Seewasser.^[23] Besonders für großtechnische Anwendungen sind skalierbare Techniken wünschenswert.^[22,24] Ein vielversprechendes Verfahren zur Wasserstoffherstellung ist die elektrokatalytische Wasserspaltung.^[5,6,28,7,8,10,17,19,25-27] Im Vergleich mit in der Industrie bereits etablierten Prozessen sind wesentlich mildere Reaktionsbedingungen möglich, da keine hohen Drücke oder Temperaturen erreicht werden müssen.

Die elektrokatalytische Wasserspaltung gliedert sich in zwei Halbzellenreaktionen, die Wasserstoffbildungsreaktion (*hydrogen evolution reaction*, HER) und die Sauerstoffbildungsreaktion (*oxygen evolution reaction*, OER).^[1,13,14,29] Die Effizienz der Wasserspaltung wird insbesondere von der kinetischen Barriere bei der OER beeinflusst, bei der vier einzelne Elektronenübertragungen katalysiert werden müssen.^[4,14,24,27,30,31] Daher ist besonders die Entwicklung von neuen elektrokatalytisch aktiven Materialien für die OER ein prominentes und sich vergrößerndes Feld in der Forschung.^[32] Zu den Anforderungen an die

Katalysatoren für die Wasserspaltung gehört, dass sie mit den gegenwärtig etablierten konkurrenzfähig im Hinblick auf niedrige Produktionskosten, einen hohen Wirkungsgrad, Stabilität und gute Verfügbarkeit sind.^[9,17,22,24]

Die gegenwärtig etablierten Katalysatoren für die Wasserspaltung sind edelmetallbasiert. Zu ihnen zählen Platin für die HER und IrO₂ und RuO₂ für die OER.^[1,2,30,33–37,5,6,12–16,28] Die Nachteile dieser Katalysatoren liegen bei ihren hohen Kosten durch die geringe Häufigkeit der Metalle und die schlechte elektrochemische Langzeitstabilität der Systeme.^[1,6,37] Sie eignen sich somit nicht für großtechnische oder kommerzielle Anwendungen.^[4] Um die teuren Edelmetalle aus der Platingruppe zu ersetzen, werden stabile, hoch effiziente und kostengünstige Alternativen gut verfügbarer Materialien gesucht.^[5,12,13,33,34,37–39] In der Literatur wurden bereits einige Verbindungen untersucht. Dazu zählen für die HER Metallboride^[40], -carbide^[26,41], -nitride^[26,42], -phosphide^[26,43,44] und -sulfide^[26], sowie für die OER Metallboride^[36], -chalkogenide^[4], -hydroxide^[45,46], -nitride^[47], -oxide^[1,30,45,46,48–50], -perowskite^[4,51–53], -phosphide^[54–56] und -selenide^[57]. Übergangsmetallbasierte Katalysatoren haben sich in den letzten Jahren als vielversprechend erwiesen.^[1,13] Besonders Cobalt, Eisen und Nickel stehen im Fokus.^[2,25,28,39,58,59] So können diese Verbindungen sogar eine höhere OER-Aktivität als Edelmetalloxide aufweisen.^[58] Ein großer Vorteil der Übergangsmetalle sind ihre verschiedenen Oxidationszustände und Koordinationsgeometrien in verschiedenen Verbindungen, die sich leicht modifizieren lassen, um das elektrochemische Verhalten zu optimieren.^[4,24] Die Ionen in verschiedenen Oxidationszuständen M^{+2/+3/+4} gelten als die aktiven Zentren.^[24] Da einige nickelbasierte Verbindungen geringe Kosten, hohe Verfügbarkeiten, gute Verformbarkeit, geringe Korrosion, gute Hitzestabilität, hohe elektrischen Leitfähigkeit, gute katalytische Aktivität und Stabilität vereinen, sind sie besonders interessant für den Gebrauch in elektrochemischen Anwendungen.^[1] Von besonderem Interesse ist auch die Verwendung von Eisenverbindungen aufgrund des natürlichen Vorkommens von Eisen als zweithäufigstes Metall nach Aluminium.^[60] Die Übergangsmetalle weisen in Verbindungen mit Bor oder Silicium für die Katalyse vorteilhafte Eigenschaften auf. So liegt die elektrische Leitfähigkeit von manchen Boriden sogar höher als die der Metalle.^[61]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden edelmetallfreie Boride und Silicide für mögliche Anwendungen als OER-Katalysatoren synthetisiert und elektrokatalytisch untersucht. Die Übergangsmetalle Cobalt, Eisen, Mangan und Nickel sollten dabei Verwendung finden.

Zu den zu untersuchten Substanzen zählten die Boride der Zusammensetzung Ni₂B und Ni₃B. Hier sollte der Einfluss der Substitution von Nickel mit Eisen bzw. Cobalt untersucht werden. Durch Variation der Synthese und der Probenaufbereitung wurde zusätzlich ein möglicher Einfluss der Morphologie untersucht.

Daneben wurden die Übergangsmetallsilicide der Zusammensetzungen Ni_2Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, FeSi , Fe_3Si und Fe_5Si_3 hergestellt und für die Anwendung als OER-Katalysator untersucht. Generell wird den Metallsiliciden eine gute Stabilität zugeschrieben, was sie interessant für die Anwendung als Katalysatoren macht. Durch die Substitution mit weiteren Übergangsmetallen wurde auch hier der Einfluss der Metalle auf die elektrokatalytische Aktivität untersucht.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Synthesestrategien

2.1.1.1 Synthese im Lichtbogenofen

Die Synthese der Übergangsmetallboride und -silicide erfolgte im Rahmen dieser Arbeit überwiegend aus den Elementen. Bei der Umsetzung von verschiedenen Feststoffen miteinander finden Reaktionen an deren Kontaktflächen statt. Mit fortschreitendem Umsatz müssen weite Diffusionswege überwunden werden, welche oft zu langen Reaktionszeiten führen. In der Schmelze werden erheblich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, sodass die Synthese in kurzer Zeit möglich ist. Die Schmelzpunkte der bei dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetalle (Cobalt, Eisen, Nickel und Mangan) und der von Silicium liegen bei 1250 und 1530 °C, die Siedepunkte bei 2030 bis 3100 °C.^[60] Bor weist mit 2250 °C einen noch höheren Schmelzpunkt auf.^[60] Für Hochtemperatursynthesen stehen verschiedene Methoden zur Auswahl, wie elektrische Lichtbögen, Widerstandsöfen, feldaktivierte Sintertechnik oder auch Induktionsöfen, die sich unter anderem in der maximal erreichbaren Temperatur unterscheiden. Im Lichtbogenofen lassen sich Temperaturen bis 3500 °C erreichen, sodass hiermit die Synthese in der Schmelze möglich ist. Somit eignet sich der elektrische Lichtbogen sehr gut für die Umsetzung aus den Elementen. Als zusätzliche Anforderung an die Ausgangsstoffe und Produkte gilt eine ausreichend gute elektrische Leitfähigkeit.

Das Grundprinzip basiert darauf, dass bei ausreichend großer elektrischer Potentialdifferenz und Stromdichte durch Stoßionisation die Ausbildung eines Lichtbogens erfolgt. Dabei kommt es zwischen den Elektroden des Lichtbogenofens zu einer Gasentladung, wobei sich ein leitfähiges Plasma aus teilweise ionisierten Gasteilchen bildet. In dem Plasma werden die Elektronen beschleunigt und wandeln durch Stöße mit anderen Teilchen kinetische Energie in Wärme um. Der Wärmeübertrag auf die Probe erfolgt somit durch Wärmeleitung.^[62] Mittels dieses Verfahrens ist eine exakte Temperaturkontrolle schwierig, was die Reproduzierbarkeit der Synthesen erschwert. Aus diesem Grund werden die Reaktionsparameter bei der Synthese so konstant wie möglich gehalten. Die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung wird durch anschließende Analytik sichergestellt. In Abbildung 1 ist ein schematischer Aufbau des verwendeten Apparates dargestellt.

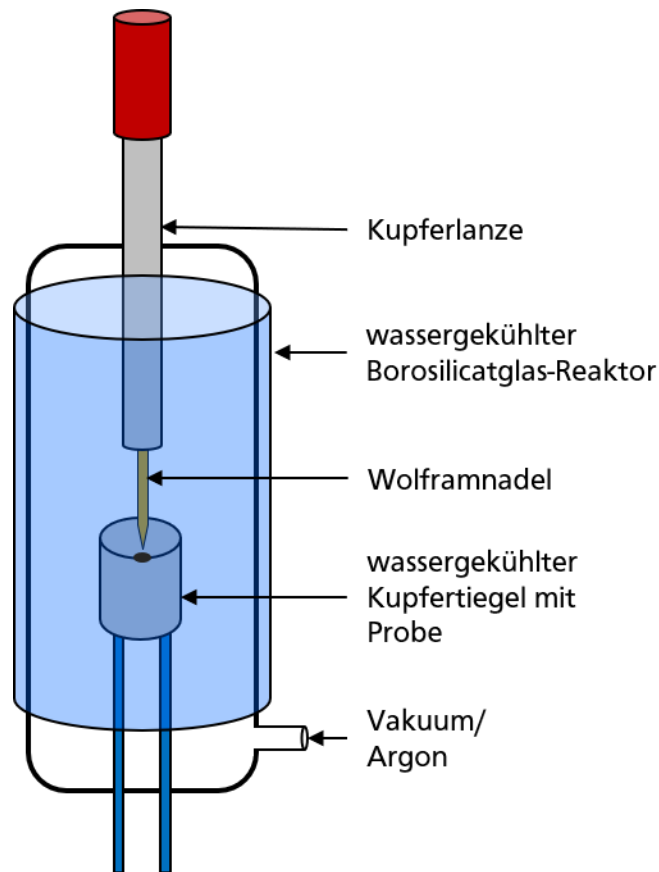


Abbildung 1: Schema eines elektrischen Lichtbogenofens.

Die Apparatur besteht aus einer austauschbaren Wolframschweißnadel an einer Kupferlanze, welche die Anode darstellt. Die Kupferlanze ist dabei per Hand frei beweglich und gewährleistet ein homogenes Aufschmelzen der Probe. Als Kathode dient ein wassergekühlter Kupfertiegel. Dieser Aufbau befindet sich in einem Glasreaktor aus Borosilicatglas, welcher gasdicht verschlossen und mit einer Schutzgasanlage verbunden ist. Nach Einbau der Probe wird der Reaktor evakuiert und mit Argon gespült. Es wird ein Inertgasdruck von 0,7 bar eingestellt, da bei zu niedrigem Druck Probleme bei dem Zünden des Lichtbogens auftreten. Bei zu hohem Druck besteht die Gefahr des Berstens des Reaktors durch entstehenden Überdruck. Die Elektroden sind an einen handelsüblichen Schweißgleichrichter (Modell *Transtig 1600* mit Hochfrequenz-Zündvorrichtung, Firma Fronius, Neuhof-Dorfborn) angeschlossen, der maximal 160 A liefert.

2.1.1.2 Nasschemische Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit sollten auch nanopartikuläre Übergangsmetallboride hergestellt werden. Als Nanopartikel werden definitionsgemäß Partikel mit einer Größe unter 100 nm bezeichnet. Zu deren Synthese existieren verschiedene Methoden, wobei durch die Wahl der Methode unterschiedliche Partikelgrößen, Partikelgrößenverteilungen, Kristallinitäten und Morphologien erzielt werden können.^[63] Hierbei können zwei Strategien verfolgt werden: Die „*Top-Down*“- und „*Bottom-Up*“-Strategie.

Bei dem „*Top-Down*“-Verfahren erfolgt die mechanisch-physikalische Zerkleinerung des Ursprungsmaterials. Dabei werden die Substanzen kinetischer Energie ausgesetzt, zum Beispiel in Hochenergie-Kugelmöhlen. Nachteilig sind die langen Einsatzzeiten bei dem Mahlprozess und mögliche Verunreinigungen durch den Mahlvorgang.^[63] Zudem werden bei der Zerkleinerung der Partikel relativ breite Partikelgrößenverteilungen mit uneinheitlicher Morphologie erhalten.^[15,63]

„*Bottom-Up*“ beschreibt dagegen eine chemisch-physikalische Methode, bei der eine molekulare Assoziation erfolgt.^[60,63] Durch den Aufbau aus Atomen bzw. Molekülen ist eine bessere Kontrolle der Partikelgröße und -form sowie der Partikelgrößenverteilung möglich.^[63] Zu dieser Methode gehören Aerosolverfahren, Sol-Gel-Prozesse und Fällungsreaktionen bzw. „nasschemische“ Synthesen sowie die Synthese in der Salzschmelze.^[63,64] Nasschemische Synthesen laufen meist bei niedrigen Temperaturen ab und nutzen Vorläuferverbindungen als Ausgangspunkt. Die Metallionen und Borspezies liegen dabei in Lösung vor und reagieren zu einem Niederschlag, der anschließend mittels Zentrifugation oder Filtration von der flüssigen Phase getrennt werden kann.^[15,63]

Die Synthese von nanoskaligen Übergangsmetallboriden kann mittels Reduktion von Metallsalzen durch Alkalimetalltetrahydridoborate erfolgen.^[28,65-71] Dabei ist NaBH₄ das gebräuchlichste Reduktionsmittel, das bereits bei Raumtemperatur reagiert.^[28,65] Die Reaktionen finden zum Beispiel unter Argonatmosphäre in Wasser oder organischen Lösungsmitteln statt.^[72-75] Durch die BH₄⁻-Konzentration lässt sich der Borgehalt der Präzipitate steuern. Dabei lassen sich allgemeine Reaktionsgleichungen formulieren:^[28,76]



M stellt dabei ein Übergangsmetall dar, das durch BH₄⁻ zu M^{+ / 2+} reduziert wird, um zum Beispiel zu Ni₂B zu reagieren.^[77] Bei der Reaktion fällt zunächst der pH-Wert, dann steigt er durch die Hydrolyse des Tetrahydridoborats wieder an.^[76] Die nasschemische Synthese der

Boride hängt von verschiedenen Faktoren ab. In vielen Arbeiten wurden die Einflussfaktoren auf die Synthese bereits untersucht.^[69,78] Durch geeignete Kontrolle der Prozessbedingungen wie Temperatur, pH-Wert, Konzentration, Oberflächenmodifikation, Reihenfolge der Zugabe, Mischvorgänge und Prozessführung lassen sich die Größe, chemische Zusammensetzung und Form der Nanopartikel beeinflussen.^[63,69,78,79] Die Hydrolyse von Alkalimetalltetrahydridoboraten ist pH-Wert-abhängig.^[76] Die Synthese der Metallboride durch Reduktion mittels NaBH_4 erfolgt in basischen Lösungen.^[74,76] Mithilfe des pH-Wertes der Reaktionslösung kann der Borgehalt der Produkte sowie die Reaktionsrate beeinflusst werden.^[28,69]

2.1.2 Feldaktivierte Sintertechnik

Um Pulver zu verdichten und in eine definierte Form zu bringen, werden sie oft unter Druck erhitzt. Dabei findet auch die feldaktivierte Sintertechnik (*field-assisted sintering technique*, FAST) Anwendung. Sie wird auch Spark Plasma-Sintern (SPS) genannt. Pulverförmige Materialien werden in einer Matrize einem uniaxialen Pressvorgang unterworfen. Zeitgleich wird ein gepulster Gleichstrom angelegt, um eine thermische Behandlung zu ermöglichen. Bei dem Sintervorgang fließt der Strom sowohl durch die Matrize als auch durch die Probe. Somit kommt es bei leitfähigen Materialien neben der Wärmeübertragung von der Matrize auch zu einer direkten Wärmeerzeugung. Bei keramischen und nichtleitenden Substanzen erfolgt der Wärmeübertrag nur durch die Matrize. Den größten Einfluss haben bei dem Spark Plasma-Sintern der Druck und die Temperatur. Weiterhin haben aber auch die Heiz- und Abkühlrate, die Haltezeit, der angelegte Strom, die Atmosphäre sowie die Partikelgröße und -verteilung einen Einfluss auf die Verdichtung.^[80] In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau des SPS-Verfahrens dargestellt.

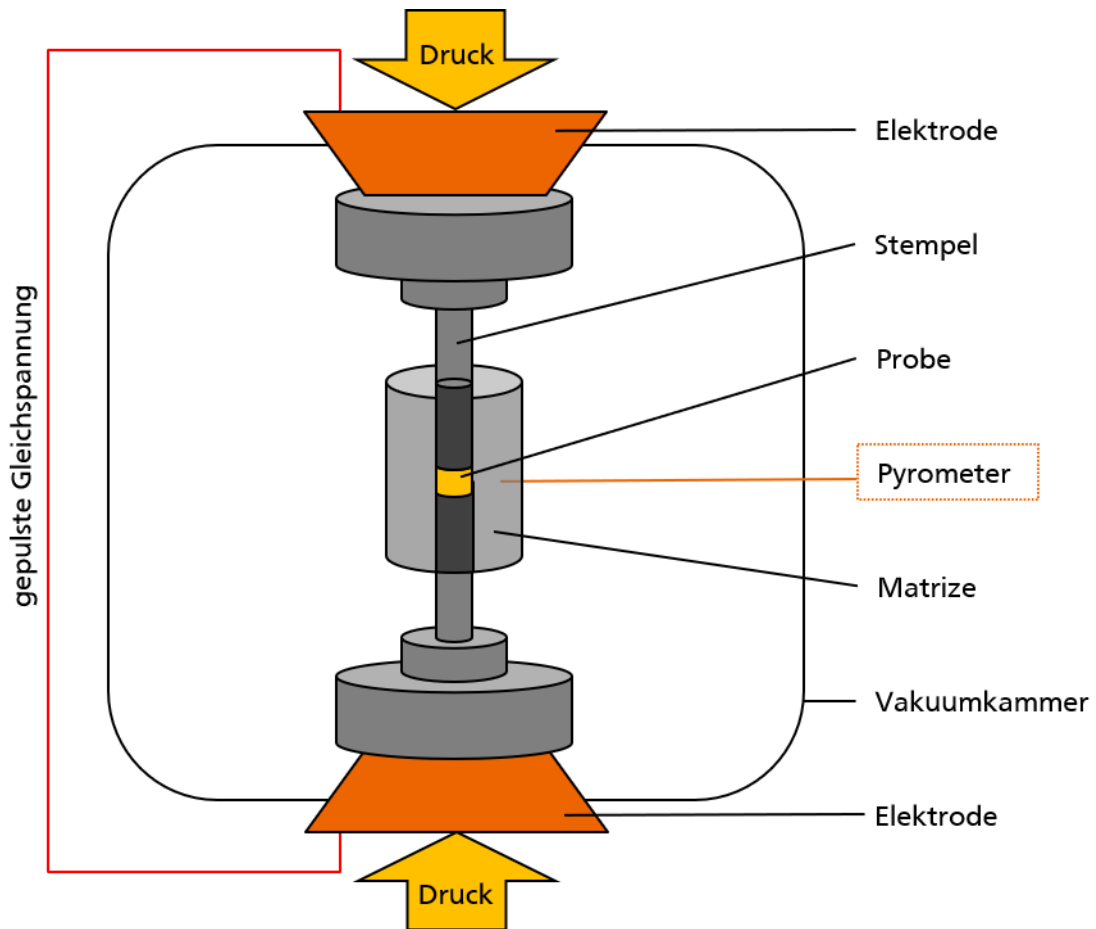


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Spark Plasma-Sinter-Experiments.

Die zu verdichtende Probe wird in ein Presswerkzeug aus Graphit eingebaut, welches aus zwei Stempeln ($\varnothing = 10 \text{ mm}$) und einer Matrize besteht. Die Matrize besteht aus einem Hohlzylinder ($\varnothing_{\text{innen}} = 10,5 \text{ mm}$; $\varnothing_{\text{außen}} = 30 \text{ mm}$) in dessen Mitte die Probe zwischen den Stempeln fixiert wird. Die Matrize und die Stempel werden von Innen mit einer Graphitfolie (0,2 mm Dicke) ausgekleidet. Dies dient dem Schutz des Presswerkzeugs und vermeidet zudem ein Anheften des Presslings nach dem Sintervorgang. Weiterhin ummantelt ein Graphitfilz die Matrize, was der Minimierung des Wärmeverlustes durch Wärmestrahlung dient. Ein kleines Fenster in dem Graphitmantel dient der Temperaturmessung. Hier wird bei Pressvorgängen bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Thermoelement durch das Fenster in eine kleine Bohrung der Matrize fixiert. Bei höheren Temperaturen wird ein Pyrometer verwendet, der auf das Fenster des Mantels zentriert wird. Hierbei erfolgt die Temperaturaufzeichnung erst ab $572 \text{ }^\circ\text{C}$. An der SPS-Apparatur (Firma Fuji Electronic Industrial CO. LTD, Modell *SPS-211Lx*) werden die Parameter Zeit, Druck, Vakuum, Leistung, Spannung und Stempelweg eingestellt.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Röntgenbeugung

2.2.1.1 Allgemeines

Mittels Beugungsmethoden können kristalline Substanzen anhand des Beugungsmusters identifiziert und ihre Kristallstrukturen bestimmt werden.^[81] Grundlage der Beugungsmethoden ist die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Elektronenhülle der Atome. Dazu ist erforderlich, dass die Wellenlänge der Strahlung die gleiche Größenordnung aufweist wie die Atome im Kristall. Gegeben ist dies bei Röntgenstrahlung.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wird mittels einer angelegten Hochspannung ein fein fokussierter Elektronenstrahl aus einer Kathode auf eine Anode beschleunigt. Das Anodenmaterial besteht aus einem hochreinen Metall, wie beispielsweise Molybdän, Kupfer, Chrom oder Cobalt. Die beschleunigten Elektronen werden an der Anode abgebremst, wobei der Großteil ihrer Energie in kinetische Energie in Form von Wärme umgewandelt wird. Bei dem Auftreffen des Elektronenstrahls auf das Anodenmaterial werden zu einem kleinen Teil kernnahe Elektronen herausgeschlagen und das Atom ionisiert. Da dieser Zustand instabil ist, relaxieren die angeregten Atome unmittelbar. Elektronen aus höheren Schalen gehen dabei unter Abgabe von Energie in die Elektronenlücke niedrigerer Energie über. Die freiwerdende Energie wird als charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben, deren Wellenlänge aufgrund der Energiedifferenz der Energieniveaus der Atome elementspezifisch ist. Da die Relaxation aus verschiedenen Energieniveaus erfolgt, entsteht polychromatische Röntgenstrahlung, das heißt Röntgenstrahlung unterschiedlicher Wellenlängen. Für Beugungsexperimente wird allerdings monochromatische Strahlung benötigt, um eine Aufspaltung von Reflexen zu verhindern. Mittels Monochromatoren, wie dem Germanium-Einkristall, wird die Strahlung anderer Wellenlängen eliminiert, sodass nur Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge, wie $K_{\alpha 1}$, passieren kann.

Bei einem Beugungsexperiment wird Röntgenstrahlung auf eine kristalline Probe gerichtet. Diese weist dabei eine dreidimensional periodische Anordnung von Atomen auf, an deren Elektronenwolken die Strahlung ohne Änderung der Wellenlänge zu zahlreichen verschiedenen Raumrichtungen gebeugt wird. Da Pulverproben aus einer Vielzahl kleiner Kristallite bestehen, kommt es zu einer statistischen Verteilung der Ausrichtung. Aus dem Abstand der Atome zueinander ergibt sich der Gangunterschied der gebeugten Wellen. Dieser Gangunterschied bestimmt dabei, ob es durch die Beugung unter einem festen Winkel zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz kommt. Ist der Gangunterschied zweier an verschiedenen

Netzebenen gebeugten Wellenlängen ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge, ist die Reflexionsbedingung erfüllt. Die beiden elektromagnetischen Wellen sind somit in Phase und überlagern sich, man spricht vom Auftreten konstruktiver Interferenz. Die verstärkte Intensität wird als Beugungsreflex vom Detektor registriert. Der Zusammenhang der Winkel und dem Abstand der Beugungspunkte, die die Netzebenen im Kristall darstellen (Abbildung 3), wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (1)$$

Die Beugungsordnung n und die Wellenlänge λ werden durch den Beugungswinkel θ und den Netzebenenabstand d beschrieben.

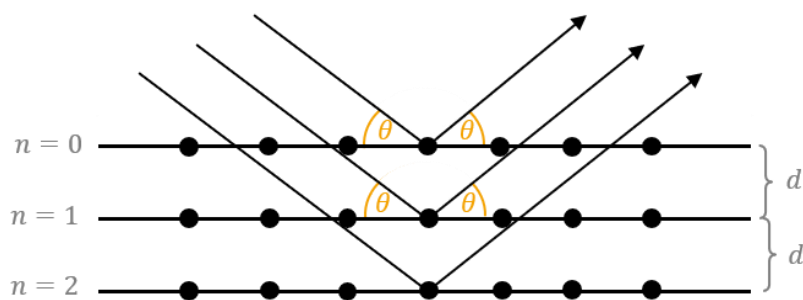


Abbildung 3: Beugung am Kristall (schematisch).

2.2.1.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde in dieser Arbeit mit Diffraktometern (Firma Stoe & Cie GmbH, Typ *Stadi-P*), die Transmissionsgeometrie aufweisen, durchgeführt. Dies ist in Abbildung 4 dargestellt. Die pulverförmige Probensubstanz wird in einer zuvor präparierten Lindemann-Kapillare oder auf Acetatfolie bzw. röntgenamorphen Klebefilm in einen Probenträger gesetzt, welcher rotiert. Die Rotation erhöht dabei die Lagenvielfalt der Kristalle. Der ortsempfindliche Detektor fährt die 2θ -Winkel auf dem Messkreis senkrecht zur Kapillarachse ab.

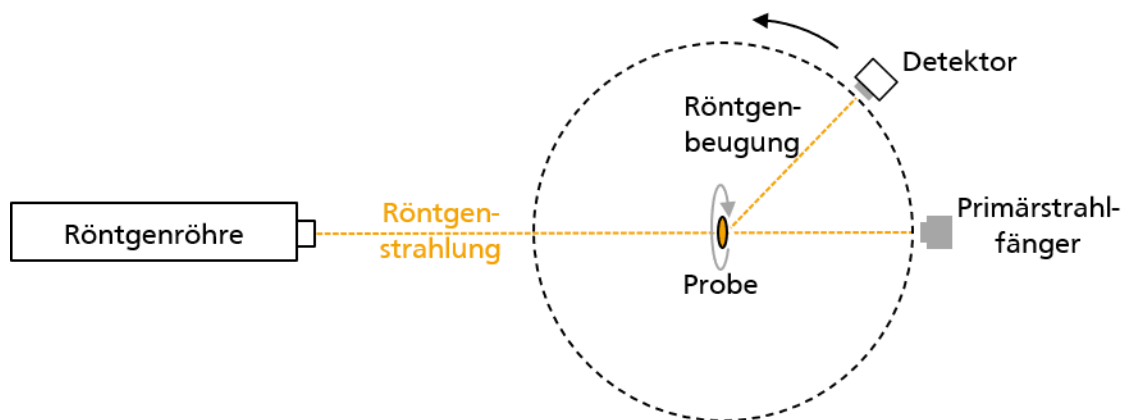


Abbildung 4: Schema eines Röntgendiffraktometers in Transmissionsgeometrie.

Je nach Probe wurde entweder $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, Monochromator: Ge (111), Si-Streifen-Detektor (Firma Dectris, Typ *Mythen 1K-Detektor*)) oder $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$, Monochromator: Ge (111), kleiner ortsempfindlicher Detektor) verwendet. Neben Pulvermessungen wurden auch Presslinge röntgendiffraktometrisch analysiert. Dies erfolgte in Reflexionsgeometrie (Firma PANalytical, Typ *Empyrean*) (Abbildung 5). Hierbei wurde CuK_{α} -Strahlung ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$, Bragg-Brentano HD-Röntgenspiegel, *PIXcel 1D-Detektor*) verwendet.

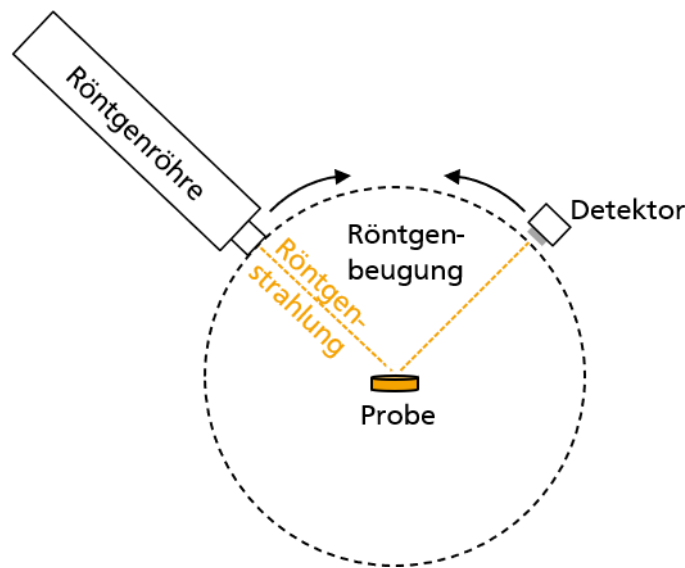


Abbildung 5: Schema eines Röntgendiffraktometers in Reflexionsgeometrie.

Bei Kristalliten über 100 nm existieren viele parallele Netzebenen, was zu scharfen Beugungsreflexen führt. Bei Nanokristalliten ist dies nicht immer gegeben. Hierbei ist die Anzahl der Ebenen nicht ausreichend, wo eine Verbreiterung zu unscharfen Reflexen resultiert.

Zur qualitativen Auswertung der Probensubstanz wurde das Programm WinXPOW der Firma STOE^[82] verwendet. Dabei werden die detektierten Reflexlagen mit Diffraktogrammen von Referenzsubstanzen, die in der Datenbank ICSD^[83] (*Inorganic Crystal Structure Database*) enthalten sind, verglichen und zugeordnet. Die in dieser Arbeit abgebildeten Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond^[84] gezeichnet.

2.2.1.3 Quantitative Auswertung

Zur quantitativen Auswertung müssen die gemessenen Diffraktogramme an ein theoretisches Strukturmodell angepasst werden. Hierfür entwickelte Hugo Rietveld ein mathematisches Verfahren für Neutronen- bzw. Röntgendaten.^[85] Die Anpassung erfolgte in dieser Arbeit mittels des Programms *TOPAS*^[86]. Zur Kristallstrukturanalyse werden dabei ein gemessenes Pulverdiffraktogramm und ein Strukturmodell benötigt, deren integrierten Intensitäten miteinander verknüpft werden, zum Beispiel aus der Datenbank ICSD^[83]. Ausgehend von dem Strukturmodell werden kristallographische und instrumentelle Parameter verfeinert, bis eine quantifizierbare Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Intensitäten erzielt worden ist. Bei der Verfeinerung werden die Parameter nach der mathematischen Methode der kleinsten Fehlerquadrate iterativ verändert. Die Güte dieser Anpassung wird neben einem graphischen Vergleich mittels der Differenzkurve mathematisch über verschiedene Parameter definiert:^[87]

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (2)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (3)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i w_i y_{io}} \quad (4)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5)$$

y_{io} = beobachtete Intensität am Ort i / a. u.

y_{ic} = berechnete Intensität am Ort i / a. u.

w_i = Wichtungsfaktor $\frac{1}{w_i} = \sigma_i^2$

N = Zahl der Beobachtungen

P = Zahl der freien Parameter

Bei den drei R-Werten (Residuen) wird zwischen dem erwarteten R_{exp} , dem gewichteten R_{wp} und dem Profil-R-Wert R_p unterschieden. Der *Goodness of Fit* (GOF) drückt das Verhältnis der gemessenen Güte zur verfeinerten Güte aus und sollte im Idealfall einen Wert von eins annehmen.^[87]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei der Rietveld-Verfeinerung zunächst die instrumentellen Parameter und der Untergrund angepasst. Die Polynomfunktion bei der Untergrundanpassung wurde dabei abhängig von der Ordnung der jeweiligen Messdaten gewählt. Anschließend wurden der Nullpunkt und die Gitterparameter freigegeben und angepasst. Das Profil wurde mittels einer modifizierten Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt-Polynomfunktion (pv-TCHZ) angepasst. Die Voigt-Funktion wird verwendet, da die Beiträge zum Reflexprofil entweder Lorenz- oder Gaußcharakter aufweisen. Die Parameter der Funktion wurden alternierend mit den Gitterparametern angepasst und anschließend die Besetzungsfaktoren sowie die Orts- und Auslenkungsparameter verfeinert. Sobald die Faktoren und Parameter konstant waren wurden sie schrittweise zusammen freigegeben und verfeinert.

2.2.2 Abbildende Verfahren

2.2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein Verfahren zur Untersuchung der Morphologie von Festkörpern. Hierbei werden zehn bis 10 000-fache Vergrößerungen erreicht, wobei die Bildgebung durch die Wechselwirkungen eines gebündelten Elektronenstrahls mit dem betrachteten Objekt erfolgt.

Im Hochvakuum werden Elektronen an einer beheizten Wolframkathode emittiert. Diese werden mittels einer angelegten Spannung von 10 - 30 keV beschleunigt und mit Hilfe elektromagnetischer Spulen gebündelt, woraus ein fein fokussierter Elektronenstrahl resultiert.^[88] Sequenziell wird der Elektronenstrahl mithilfe von Ablenkspulen über die zu untersuchende Probenoberfläche geführt, wobei Elektronen aus dem Material durch inelastische Streuung von Sekundärelektronen herausgeschlagen werden, welche der Detektor registriert. Die Anzahl der detektierten Sekundärelektronen ist dabei abhängig von dem Neigungswinkel der Probenoberfläche zum Detektor. Dadurch wird eine kontrastreiche Oberfläche dargestellt und es entstehen Abbildungen mit einer sehr hohen Schärfentiefe. Anhand der erhaltenen Aufnahmen wurden mittels dem Programm *ImageJ*^[89] die Partikelgrößen der Pulver bestimmt. Dazu wurden 200 Partikel pro Probe vermessen.

2.2.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Das verwendete Rasterelektronenmikroskop (Firma JEOL, Typ *JSM-6400*) ist zusätzlich mit einem EDX-Detektor (Firma EDAX, Typ *Apollo X Silicon Drift-Detektor*) ausgestattet. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX bzw. EDS) ist eine Methode, mit der die Elementzusammensetzung von Feststoffen ermittelt werden kann. Diese Methode wird oft mit elektronenmikroskopischen Verfahren kombiniert. Durch einen hochenergetischen Strahl wird die zu untersuchende Probe ionisiert. Die dadurch entstandenen Elektronenlöcher in den inneren Schalen werden schließlich durch Relaxieren von Elektronen aus den äußeren Schalen unter Emission charakteristischer Röntgenstrahlung gefüllt. Die entstandenen Röntgenquanten entsprechen dabei der Energie, die der Differenz der beiden Energieniveaus entspricht, und sind damit elementspezifisch. In dem resultierenden Spektrum wird die Zählrate gegen die Energie der Quanten aufgetragen. Durch die spezifische Lage der Signale kann auf die Elemente geschlossen werden, wobei die Intensität proportional zum Anteil des Elements in der Probe ist. Somit können qualitative als auch quantitative Aussagen über die Probensubstanz erhalten werden.

2.2.3 Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektroskopie beruht auf der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen. Dabei reagieren die Kerne empfindlich auf Veränderungen ihrer elektronischen und magnetischen Umgebung.^[90] Ermöglicht werden dadurch Rückschlüsse auf Bindungsverhältnisse, Oxidationszustände, Molekülsymmetrien sowie magnetische und dynamische Eigenschaften von Festkörpern. Ein Schema des Messaufbaus ist in Abbildung 6 dargestellt, dieser besteht aus einer Quelle, einem Absorber und Detektor.

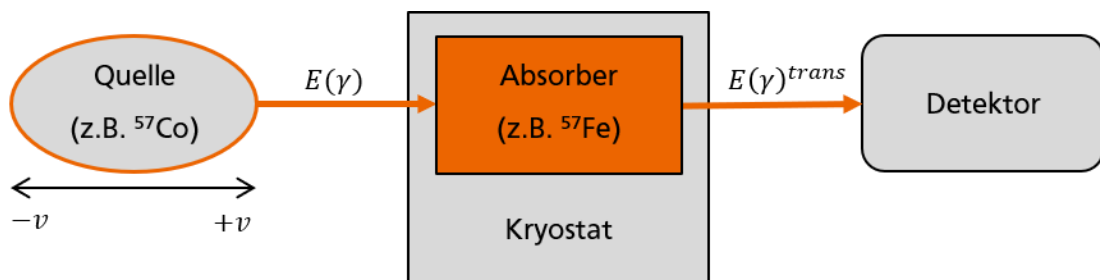


Abbildung 6: Schema des Mößbauer-Experiments.

Die Quelle besteht aus Atomkernen (z.B. ^{57}Co), die von ihrem angeregten Zustand unter Energieabgabe in ihren Grundzustand übergehen.^[91] Dabei wird ein γ -Quant emittiert, welcher nur von Kernen der gleichen Isotopenart (Absorber) resonant absorbiert werden kann. Der absorbierende Kern verbleibt für eine mittlere Lebensdauer in diesem angeregten Zustand, anschließend relaxiert er ebenfalls unter Emission eines γ -Quants. Beim Emittieren erleidet der emittierte als auch der adsorbierte Kern einen Rückstoß, wobei sich der Kern mit der gleichen Geschwindigkeit aber in entgegengesetzte Richtung wie das Quant bewegt.^[90] Dadurch kommt es zu einer Dopplerverschiebung, weshalb Quelle und Absorber in einem festen Kristallgitter eingebaut sein müssen. Die Rückstoßenergie wird dabei als Innere Energie in Form von Kristallschwingungen aufgenommen. Da die Bindungsenergien im Kristallverbund zu hoch sind, erleidet er als Ganzes den Rückstoßimpuls. Hierbei ist nur ein geringer Energietransfer möglich. Durch den Rückstoß des Absorberkerns tritt eine Phasenverschiebung des emittierten γ -Quants auf.^[90] Der Detektor registriert den Resonanzabfall und die Lage der Absorptionslinie wird durch die periodische Bewegung der Quelle ermittelt. Im erhaltenen Mößbauerspektrum wird anschließend die Transmission gegen die Relativgeschwindigkeit aufgetragen.

Es existieren unterschiedliche Wechselwirkungen, die zur Verschiebung und Aufspaltung der Energieniveaus der mößbaueraktiven Kerne führen. Dabei wird zwischen drei verschiedenen Hyperfeinwechselwirkungen unterschieden.

Besonders für eisenhaltige Verbindungen ist diese Untersuchungsmethode interessant. Dabei wird ^{57}Co als Strahlungsquelle verwendet. Dieser Kern geht durch Elektroneneinfang in einen angeregten ^{57}Fe -Kern über und kann entweder direkt in den Grundzustand oder über eine Kaskade relaxieren. Bei der Kaskade kann ein Quant mit den Energien von $E = 137 \text{ keV}$ und $E = 14,4 \text{ keV}$ ausgesendet werden. Die niederenergetische Linie ist dabei die Mößbauerlinie, mit der die ^{57}Fe -Kerne der Probe angeregt und spektroskopiert werden. Für nicht mit ^{57}Fe angereicherten Proben liegt die Häufigkeit des ^{57}Fe -Isotops nur bei 2 %. Daher können die Messungen in diesem Falle einige Tage bis Wochen in Anspruch nehmen.

Die Mößbauerspektroskopie wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. Ulrike Kramm (FG Katalyse und Elektrokatalyse, TU Darmstadt) an einem Spektrometer (Firma Wissel) mit einer $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle im Transmissionsmodus durchgeführt. Die Messungen wurden bei 298 K mit einer Geschwindigkeit von $\pm 9,8 \text{ mm s}^{-1}$ durchgeführt. Dazu wurde die Pulverprobe in einen 3 mm hohen PTFE Halter (Durchmesser 1,5 cm) gefüllt und mit transparentem Klebeband versiegelt.

2.2.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) ist eine Methode zur zerstörungsfreien Oberflächenanalyse von Festkörpern.^[92] Diese Methode wird unter anderem eingesetzt, um Zusammensetzung sowie Oxidationszustände der Oberfläche von heterogenen Katalysatoren zu analysieren, und kann sowohl vor als auch nach elektrochemischen Messungen angewendet werden, um auftretende Änderungen der Oberfläche nachzuweisen.^[93]

Für die Messung wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung mit definierter hoher Energie bestrahlt, sodass auch kernnahe Elektronen durch den Photoeffekt emittiert werden. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen entspricht der Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung abzüglich der Bindungsenergie der Elektronen im Atom. Über die Messung der kinetischen Energie lässt sich so die Bindungsenergie der Elektronen im Material bestimmen. Da die Bindungsenergie der Elektronen charakteristisch für das Element ist und die Anzahl der detektierten Elektronen mit der Häufigkeit des Elements in der Probe korreliert, lässt sich über die Fläche der Signale mittels eines element- und orbitalspezifischen Korrekturfaktors die Zusammensetzung eindeutig identifizieren. Daneben hat auch die Erhöhung oder Verringerung der Elektronendichte einen Einfluss auf die Bindungsenergie der Elektronen und somit auf die Signalposition und -form.^[92] Es lassen sich somit auch quantitative und qualitative Aussagen der chemischen Umgebung, der Bindung und der Oxidationsstufen treffen. Die Informationen beziehen sich hierbei aber nur auf einen nanometertiefen Bereich

nahe der Oberfläche, da aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper nur Elektronen aus diesem Bereich austreten können.^[92] Bei Wechselwirkungen des emittierten Elektrons mit anderen Elektronen in der Probe gibt es einen Teil seiner Energie ab und regt diese an. Diese Sekundärelektronen haben keine diskrete Verteilung und tragen daher zu einem Untergrund des Spektrums bei, der vor der quantitativen Auswertung abgezogen werden muss.

Die XPS-Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfram Jaegermann (FG Oberflächenforschung, TU Darmstadt) durchgeführt. Dazu wurde ein halbkugelförmiger Elektronendetektor (Firma SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Typ *PHOIBOS 150*), sowie eine Röntgenquelle (Firma SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Typ *XR₅₀M*) mit monochromatischer Al-K_α-Strahlung ($h\nu=1486,6$ eV, Linienbreite 0,85 eV) verwendet. Für Überblickspektren wurde eine Passenergie von 20 eV gewählt, während diese für Detailspektren auf 10 eV verringert wurde. Die Hintergrundkorrektur wurde, falls nicht abweichend markiert, nach Shirley durchgeführt.^[94] Das System wurde im Vorfeld auf Gold (Au 4f), Kupfer (Cu 2p) und Silber (Ag 3d) kalibriert.

2.3 Elektrokatalytische Wasserspaltung

2.3.1 Grundlagen

Die Wasserelektrolyse unterteilt sich in zwei Teilreaktionen, die Sauerstoffentwicklungsreaktion (*oxygen evolution reaction*, OER) an der Anode und die Wasserstoffentwicklungsreaktion (*hydrogen evolution reaction*, HER) an der Kathode.^[1,5,6,10,16,31,36,95] In Abbildung 7 ist ein schematischer Aufbau gezeigt.

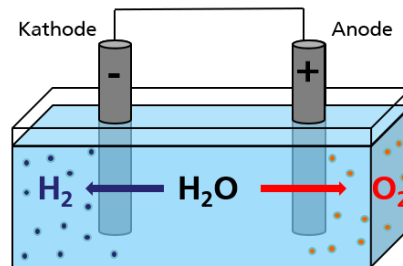
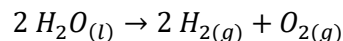
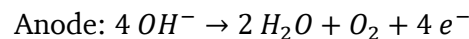
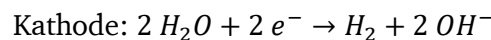


Abbildung 7: Schema der elektrokatalytischen Wasserspaltung.

Die Gesamtreaktion lässt sich schreiben durch:



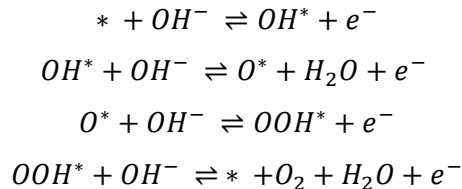
In neutralen und alkalischen Lösungen ergeben sich hierfür zwei Teilreaktionen:^[25]



Bei der elektrokatalytischen Wasserspaltung ist die Reaktion an der Anode im Vergleich zur Kathode komplexer und kinetisch langsamer.^[1,5,17,31,59,96] Bei der HER erfolgen zwei Elektronentransfers, wohingegen bei der OER vier Elektronentransfers katalysiert werden müssen.^[5,59,96,97] Die Effizienz der elektrokatalytischen Wasserspaltung hängt daher insbesondere von der OER ab.^[22,27,59,97] Sie stellt den Schlüsselschritt dar, der optimiert werden muss, um die Produktion von Wasserstoff durch die Wasserspaltung industriell interessant zu machen.^[1,15]

2.3.1.1 Sauerstoffentwicklungsreaktion

Die Herausforderung bei der OER besteht darin, einen Katalysator zu finden, der alle vier Übergänge gleichermaßen katalysieren kann und somit die Gesamtreaktion verbessert.^[96] Ein in der Literatur häufig dargestellter OER-Mechanismus in basischen Elektrolyten lässt sich wie folgt formulieren:^[1,98]

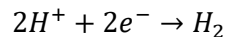


Hierbei ist „*“ das aktive Zentrum eines Katalysators und OH^* , O^* und OOH^* stellen die am Aktivzentrum adsorbierten Intermediate der Spezies dar.^[1,5,27,97] Im ersten Schritt erfolgt die Adsorption von OH^- -Ionen, woraus am aktiven Zentrum OH^* gebildet wird.^[97] Durch Reaktion von einem weiteren OH^- -Ion mit OH^* erfolgt die Bildung von H_2O und adsorbiertem molekularem Sauerstoff. Es folgt eine Hydroxylierungsreaktion zu OOH^* , wobei vermutet wird, dass dieser der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist.^[97,99] Die Reaktion zur Bildung der $O-O$ -Bindung ist energetisch ungünstig.^[15] Das OOH^* -Intermediat reagiert anschließend mit OH^- , wobei Wasser entsteht und Sauerstoff desorbiert.^[100]

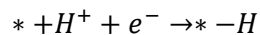
Derzeit werden IrO_2 und RuO_2 als gängige, aber teure, Katalysatoren aus begrenzt verfügbaren Metallen für die Sauerstoffentwicklungsreaktion angesehen.^[24,97,101] Problematisch ist vor allem, dass die aktiven Komponenten in alkalischen Medien in Lösung gehen und daher nicht langzeitstabil sind.^[4,24,30,101]

2.3.1.2 Wasserstoffentwicklungsreaktion

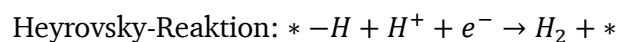
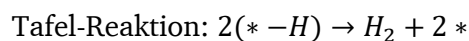
Die HER ist im Vergleich zur OER kinetisch günstiger.^[15] Die Reaktion zu Wasserstoff erfolgt durch Zweielektronen-Reduktion von Wasser:^[2,15,95]



Erster Schritt des Mechanismus ist die sogenannte Volmer-Reaktion.^[16] Hierbei erfolgt eine Reduktion eines Protons am Aktivzentrum, wobei das Wasserstoffatom adsorbiert.^[83]



Daran schließen sich die Tafel-Reaktion oder die Heyrovsky-Reaktion an.^[83]



2.3.1.3 Zellpotential und Überspannung

Zur Wasserspaltung muss an die elektrochemische Zelle (Abbildung 7) eine Spannung angelegt werden. Im „Idealfall“ wäre die benötigte Spannung gleich dem Potentialunterschied der Zellreaktion im Gleichgewicht, der sich aus der freien Enthalpie der Zellreaktion ergibt. Der Zusammenhang wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben:^[4]

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_o}{c_r} \quad (6)$$

E = angelegte Potential, E^0 = Standardpotential der Gesamtreaktion, R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur, n = Anzahl transferierter Elektronen, F = Faraday Konstante, c_o und c_r = Konzentrationen des oxidierten und reduzierten Reagens

Das Standardzellpotential der Reaktion E^0 ergibt sich aus der freien Standardenthalpie $\Delta_R G^0$ der Zellreaktion und ist für die OER:^[39,95,102]

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
$$E^0 = -\frac{\Delta_R G^0}{\nu F} = 1,23 \text{ V mit } \Delta_R G^0 = 238 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Damit gilt für die Zellspannung der Sauerstoffbildung aus Wasser:^[95]

$$E_{OER} = 1,229V + \left(\frac{0,059}{n}\right) \log\left(\frac{ox}{red}\right) \quad (7)$$

$$E_{OER} = 1,229V + 0,059 \log([H^+]) - 0 \quad (8)$$

$$E_{OER} = 1,229V + 0,059 \text{ pH} \quad (9)$$

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit erfolgen gegenüber einer sogenannten reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE). Analog zur OER lässt sich auch hier die Spannung über die Nernst-Gleichung beschreiben, wobei das Potential der Wasserstoffelektrode per Definition auf Null gesetzt wird.

$$E_{RHE} = 0 \text{ V} + 0,059 \text{ pH}$$

Das gemessene Potential entspricht dem OER-Elektrodenpotential.

Der oben erwähnte „Idealfall“ besteht allerdings nur, wenn kein Strom fließt. Wenn Strom fließt, liegt die angelegte Spannung höher, da zusätzlich kinetische Barrieren an den Elektroden überwunden werden müssen. Die Überspannung η ist definiert als Differenz zwischen angelegtem Potential E und Potential unter Gleichgewichtsbedingungen E_{eq} :^[4,103]

$$\eta = E_{angelegt} - E_{eq} \quad (10)$$

Die angelegte Spannung setzt sich aus dem Potential unter Gleichgewichtsbedingungen, dem Ohm'schen Spannungsabfall und den Limitierungen aus dem Massentransport an den Elektroden zusammen.^[39]

$$E_{angelegt} = 1,23V + \eta_{Anode} + \eta_{Kathode} + \eta_{andere} \quad (11)$$

Die Überspannung ist von dem Material der Elektroden, dem Oberflächenzustand (aktive Fläche, Adsorbatschichten, Auflösung, Umkristallisation), Elektrolytzustand (pH-Wert, Temperatur, Konzentration, Zusammensetzung) und Elektrodengiften (Abscheidung von Verunreinigungen) abhängig.^[95,102]

Eine höhere Spannung führt dazu, dass mehr Energie benötigt wird, um eine gegebene Reaktion stattfinden zu lassen, sodass der Prozess insgesamt weniger effizient ist. Somit kennzeichnet eine niedrige Überspannung einen Katalysator, der eine gute elektrokatalytische Aktivität aufweist.^[4,24,39] Die Überspannung gilt daher als einer der wichtigsten Parameter zur Evaluierung eines Elektrokatalysators.^[4,17,103]

Die Überspannung ist abhängig von der Stromdichte j und muss bei Vergleichen immer mitangegeben werden. Meist wird in der Literatur ein Referenzwert von 10 mA cm^{-2} bezogen auf die geometrische Oberfläche der Elektrode gewählt, der - falls nicht anders angegeben - auch in dieser Arbeit verwendet wird.^[3,4,17,24,28,39]

Für die OER werden bei guten Katalysatoren derzeit Überspannungen im Bereich von 300 bis 400 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erreicht.^[24,104]

2.3.2 Elektrochemische Untersuchungen

2.3.2.1 Messaufbau

Die elektrochemischen Untersuchungen erfolgen mittels einer Messzelle, deren prinzipieller Aufbau im Folgenden näher beschrieben wird. In der Literatur finden sich eine Vielzahl an unterschiedlichen Präparationsweisen, Messprotokollen sowie verschiedenen Größen, Komposition, Kristallinität und Morphologie bei der Untersuchung des gleichen Katalysatormaterials.^[9,93] So ist es schwierig die Aktivität verschiedener Materialien miteinander zu vergleichen.^[17] Zur besseren Vergleichbarkeit sollten die Katalysatoren immer auf die gleiche Art präpariert und analysiert werden. Daher wurde anhand dieser Arbeit darauf geachtet, die Präparation sowie die Messbedingungen immer gleich zu halten. Wenn nicht anders vermerkt, wurde der im Folgenden beschriebene Aufbau und die aufgeführten Messbedingungen verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein sogenannter Dreielektrodenaufbau verwendet. Dieser Aufbau besteht aus einer Arbeitselektrode, einer Gegenelektrode und einer Referenzelektrode.^[93] Der schematische Aufbau ist in Abbildung 8 dargestellt.

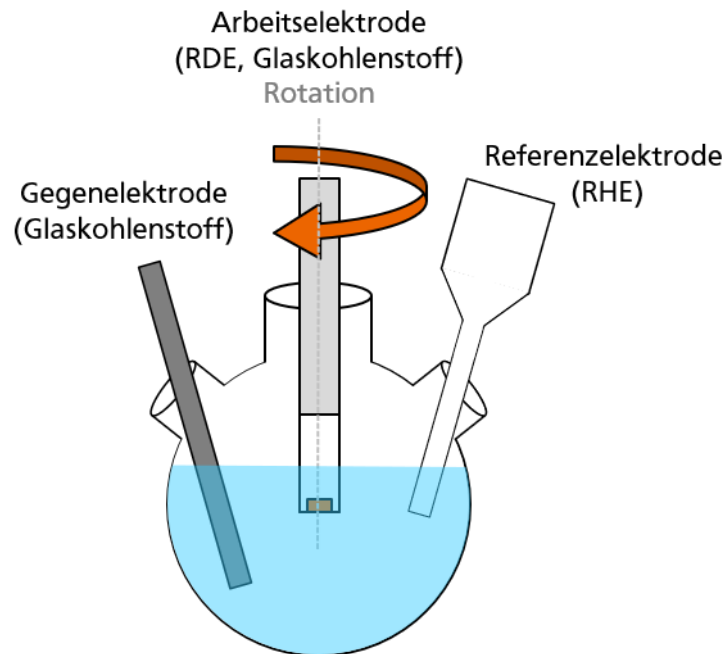


Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer Drei-Elektroden-Anordnung.

Die Gegenelektrode, welche meist aus Glaskohlenstoff oder Platin besteht, ist chemisch inert und weist eine um mindestens das Zehnfache größere Oberfläche auf als die Arbeitselektrode. Auf der Arbeitselektrode ist die zu untersuchende Substanz immobilisiert, sie selbst besteht aus dem gleichen Material wie die Gegenelektrode. Dies vermindert die Gefahr, dass sich geringe Mengen fremdartigen Materials auf der Arbeitselektrode niederschlagen und somit die Oberflächeneigenschaften verändert werden. Die Referenzelektrode dient als Potential-Nullpunkt und stellt ein Bezugssystem dar, mit dem an der Arbeitselektrode das Sollpotential eingestellt wird. Die drei Elektroden tauchen in den Elektrolyten ein und sind mit einem Potentiostaten verbunden. Als Elektrolyt wird eine wässrige Lösung mit Mineralsäuren, Salzen oder Puffern verwendet.

Bei der Durchführung elektrochemischer Experimente mit einer beschichteten Arbeitselektrode in einem Elektrolyten würde sich mit der Zeit eine Deckschicht ausbilden, die die dort ablaufenden Reaktionen und Stofftransportprozesse beeinflusst, was wiederum die Messung verfälschen würde. Um dies zu verhindern, kann eine rotierende Scheibenelektrode (*rotating disk electrode*, RDE) eingesetzt werden. Die elektrochemischen Vorgänge an der

Elektrodenoberfläche lassen sich so getrennt von dem Transport der Reaktanden und Reaktionsprodukte betrachten.^[105]

Bei einer RDE wird das zu untersuchende Pulver mittels eines geeigneten Binders als dünner Film auf der Scheibe immobilisiert. Der Binder sollte gute adhäsive Eigenschaften zu der Elektrodenoberfläche und eine gute Leitfähigkeit aufweisen, um einen guten Massen- und Ladungstransfer zu ermöglichen.^[17] Diese Bedingungen werden von Nafion, einem leitfähigen Polymer, erfüllt.^[1,17] Die Scheibenelektrode selbst ist von einem isolierenden Material (z.B. Polytetrafluoroethylen PTFE, Teflon) umgeben. Die beschichtete Elektrode taucht in den Elektrolyten ein und rotiert mit einer definierten Geschwindigkeit (ω in s^{-1}) um ihre eigene Achse. Es entsteht hierdurch ein radiales Strömungsfeld entlang der Rotationsachse der Elektrodenoberfläche. Durch den seitlich weggeschleuderten Elektrolyten entsteht ein Sog, wobei ein laminarer Fluss des frischen Elektrolyten von unten zur Elektrode entsteht. Der Elektrolyt wird so permanent über die Elektrodenoberfläche geleitet und gebildete Produkte bzw. mit Sauerstoff gesättigter Elektrolyt werden über die erzwungene Konvektion abtransportiert. Neben dem effektiven Abtransport wird zudem das Anhaften größerer Gasblasen an der Elektrode verhindert. Diese Gasblasen könnten die zur Reaktion verfügbare Oberfläche limitieren und so die Messung verfälschen. Abbildung 9 veranschaulicht den Aufbau einer RDE.

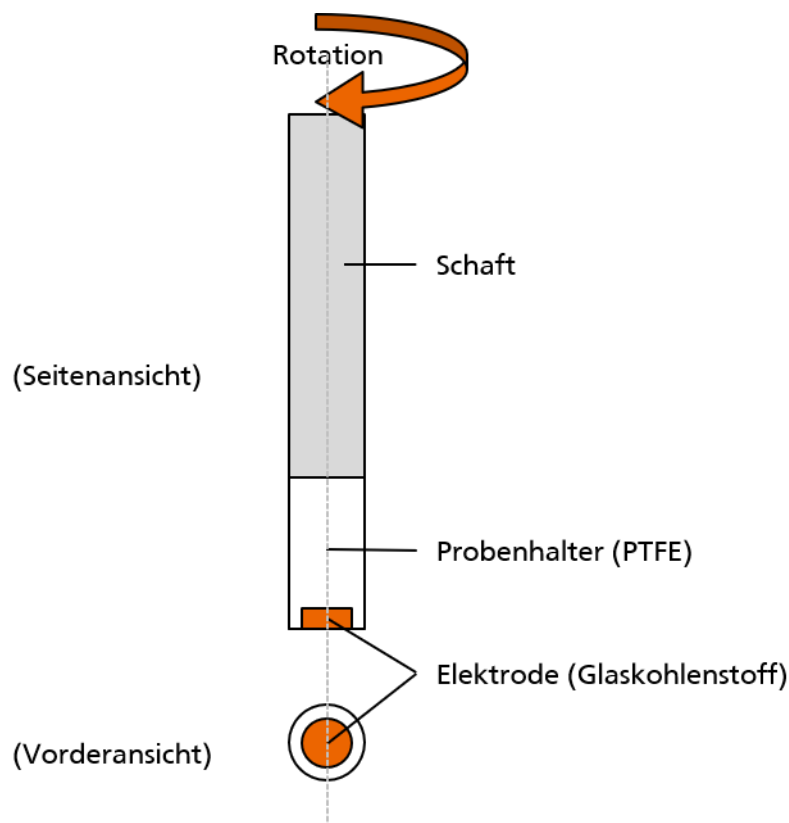


Abbildung 9: Aufbau einer rotierenden Scheibenelektrode.

Bei der Präparation der Elektrode ist auch die Katalysatorbeladung ein wichtiger Aspekt. Eine zu hohe Beladung kann zu einer inhomogenen Oberfläche und Agglomerationen führen. Dabei wird der Massentransport zusätzlich behindert und so eine geringere massenspezifische Aktivität suggeriert.^[17]

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau wurde Glaskohlenstoff als Arbeitselektrode (Firma Pine, 0,1963 cm²) und als Gegenelektrode (Firma Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH, *Sigradur G-Stäbe* Ø 5 mm) verwendet. Als Referenzelektrode dient die reversible Wasserstoffelektrode (Firma Gaskatel, *HydroFlex*). Verbunden ist dieser Aufbau mit einem Potentiostaten (Firma GAMRY Instruments, *Interface 1010E*), der über die mitgelieferte Software Gamry Framework 7.8.2^[106] bedient wurde.

Bei elektrochemischen Messungen an Presslingen wurde ein modifizierter Messaufbau verwendet. Diese wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jaegermann (FG Oberflächenforschung, TU Darmstadt) durchgeführt. Abweichend von dem oben genannten Aufbau wurde eine Messzelle verwendet, bei dem der Pressling eingespannt wird und vom Elektrolyten umspült wird.

2.3.2.2 Messmethoden

2.3.2.2.1 Cyclovoltammetrie

Zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode wird während der Messung mittels Funktionsgenerator eine variable Sollspannung angelegt. Diese Spannung folgt von einem Startpotential ausgehend einem periodischen Dreiecksprofil.^[107] Zwischen den Umkehrpotentialen wird die Spannung linear mit der Zeit variiert, wobei die zeitliche Änderung als Vorschubgeschwindigkeit bezeichnet wird.^[107,108] Die Methode wird als Cyclovoltammetrie bezeichnet. Dabei hängt die maximale Ober- und Untergrenze der Dreiecksspannung von der Stabilität des verwendeten Elektrolyten ab. Als Potentialgrenzen der Dreiecksspannung werden im Rahmen dieser Arbeit die Potentiale der Sauerstoff- bzw. der Wasserstoffentwicklungsreaktionen in wässrigen Elektrolyten gewählt.

Zum Spannungsausgleich zwischen Soll- und Ist-Spannung erfolgt ein Stromfluss j von der Gegenelektrode zur Arbeitselektrode, der in einem Strom-Spannungs-Diagramm aufgetragen wird.^[93] Die Ströme resultieren dabei aus dem Stoffumsatz an der Arbeitselektrode. Findet in dem gewählten Potentialbereich eine elektrochemische Reaktion statt, resultiert dies somit in einem erhöhten Stromfluss, der in der Auftragung zu erkennen ist. Der charakteristische Verlauf

des Potentials in Abhängigkeit von der Zeit sowie eines Cyclovoltammogramms wird in Abbildung 10 dargestellt.

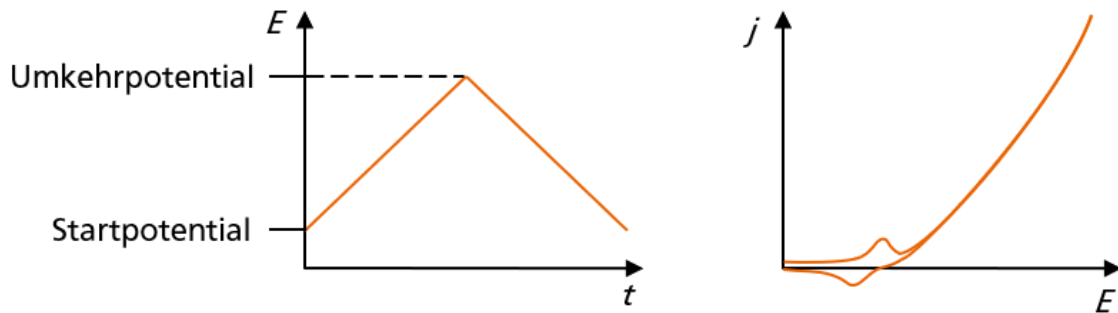


Abbildung 10: Potential-Zeit-Verlauf an der Messelektrode bei der Dreieckspannungsmethode (links) und charakteristischer Kurvenverlauf eines Cyclovoltammogramms (rechts).

Die Form dieser Strom-Spannungs-Kurve wird durch verschiedene Einflüsse bestimmt und setzt sich aus der Veränderung des Stroms zusammen, die während dem Auf- bzw. Abbau der Adsorptionsschichten an der Elektrode auftreten.^[83] Dadurch können die Oxidations- und Reduktionsprozesse untersucht werden. Der Potentialverlauf in positive Richtung wird als Hinlauf oder anodischer Potentialverlauf bezeichnet, ein solcher in negative Richtung wird Rücklauf oder kathodischer Potentiallauf genannt.

Zum Vergleich von cyclovoltammetrischen Messungen werden oft die Höhe der Spitzenströme sowie die Differenz der Peakpotentiale herangezogen. Anhand der charakteristischen Kurvenverläufe lassen sich zudem Elektrodenprozesse wie Oxidation, Reduktion, Metallauflösung, Adsorption oder Desorption näher bestimmen.^[83] Die Reproduzierbarkeit von Cyclovoltammogrammen hängt von der Reinheit des Elektrolyten, der Art und Morphologie der Elektroden, der Wahl der Umkehrpotentiale und der Vorschubgeschwindigkeit ab. Daher ist bei der Durchführung auf eine gute Reinheit und Sorgfalt zu achten.

2.3.2.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Das Gesamtpotential einer Elektrolysereaktion setzt sich, wie in Abschnitt 2.3.1.3 beschrieben, aus verschiedenen Anteilen zusammen.^[95] Der Widerstand einer Zelle ergibt sich dabei aus Transportwiderständen für Elektronen oder Ionen sowie intrinsischem Widerstand des Katalysators.^[17,62,95,109] Daraus ergibt sich für das Gesamtpotential:

$$\Delta U = \Delta E^0 + \eta_{Kathode} + \eta_{Anode} + R_z * I_z \quad (12)$$

Der Zellwiderstand R_z ergibt sich zu:^[95]

$$R_z = \left(\frac{1}{\chi}\right) * \frac{d}{A} \quad (13)$$

Dabei sind χ ($1/\Omega \cdot \text{cm}$) die Leitfähigkeit der Flüssigkeit, d der Elektrodenabstand (cm) und A die Elektrodenfläche (cm^2).^[95]

In den Messungen soll die inhärente katalytische Aktivität eines Elektrokatalysators ohne Zellwiderstand ermittelt werden, weshalb die gemessene Überspannung um diesen Beitrag korrigiert werden muss.^[109] Diese Korrektur wird als iR -Korrektur bezeichnet, wobei dem Ohm'schen Gesetz gefolgt wird:^[17]

$$\eta_{OER} = \eta_{\text{Messung}} - R_{\Omega} \cdot I \quad (14)$$

R stellt dabei den Widerstand und I die Stromstärke dar.

Der Widerstand wird mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt. Sie zählt zu den Wechselstrommethoden, wobei Wechselspannung oder Wechselstrom über einen gewissen Frequenzbereich angelegt und die Antwort der Probe untersucht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine sinusförmige, oszillierende Wechselspannung vorgegeben und der resultierende Strom und seine Phase aufgezeichnet. Die Impedanzmessung wird meist vor der eigentlichen Aktivitätsmessung durchgeführt.^[95] Dabei werden nur kleine Amplituden (kleiner 10 mV) und Frequenzen oberhalb 1 kHz verwendet, sodass an der Elektrode keine Reaktionen auftreten, die die Messung verfälschen würden.^[102]

Für die Auswertung wird das elektrochemische System mittels eines Ersatzschaltbildes aus Ohm'schen Widerständen und Kondensatoren dargestellt.^[17] In Abbildung 11 ist das Schema eines Ersatzschaltbildes und eines Nyquist-Diagramms dargestellt.

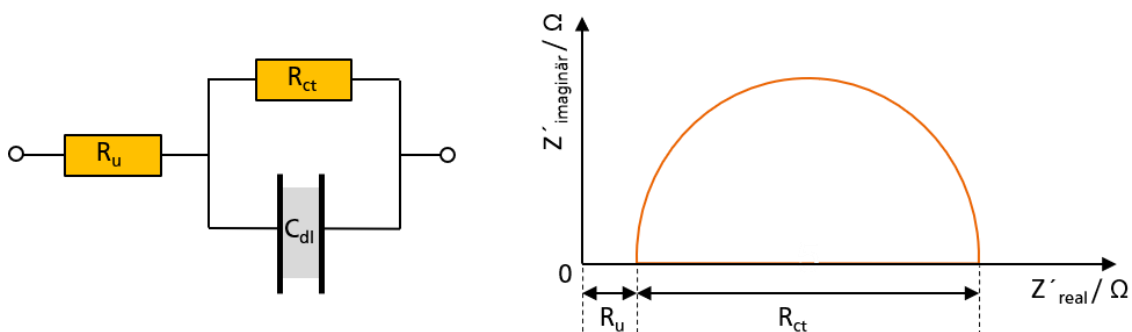


Abbildung 11: Ersatzschaltbild (links) und Nyquist-Diagramm (rechts).

Bei Auftragung des Imaginärteils der Impedanz über ihren Realteil in der Gauß'schen Ebene werden die vermessenen Frequenzen abgebildet.^[17] Erhalten wird dabei das Nyquist-Diagramm, aus dem der gesuchte Widerstand abgelesen werden kann. Der reine Ohm'sche Widerstand befindet sich im Nyquist-Diagramm auf der horizontalen Achse, der Imaginärteil ist dabei Null.

2.3.2.2.3 Differenzkapazitätsmessung

Wie in Abschnitt 2.3.1.3 beschrieben wird die Stromdichte oft auf die geometrische Oberfläche der Elektrode (in $\text{mA cm}_{\text{Geo}}^{-2}$) bezogen.^[3,9,17] Die Aktivität hängt allerdings von der Anzahl der zu Verfügung stehenden aktiven Zentren ab, die bei jeder Probe unterschiedlich sein können. Die Anzahl ist beispielsweise von der Morphologie, Homogenität, Kristallinität, Dispersion und Zersetzung des aktiven Materials abhängig.^[3,28,110] Insofern spiegelt die geometrische Oberfläche nicht die reale katalytisch aktive Oberfläche eines Katalysators wieder.^[3] Die oberflächenbezogene Aktivität ist der Strom in Bezug auf die reale Oberfläche des Katalysators (in $\text{mA cm}_{\text{Kat}}^{-2}$) und ist vergleichbarer als die geometrische Oberfläche.^[3,17]

Eine der gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (*electrochemically active surface area*, ECSA) ist die Bestimmung der nicht faradayschen Doppelschichtkapazität.^[3,9,17,28,93] Diese kann als quantitativer Indikator für die ionenzugängliche Oberfläche angesehen werden. Die Kapazität kann mittels Differenzkapazitätsmessung (DCM) oder Impedanzspektroskopie bestimmt werden.^[3,9,17,93] Die dadurch erhaltenen Werte sind vergleichbar.^[9] Im Weiteren wird nur auf die Differenzkapazitätsmessung eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit angewendet wurde.

Zunächst wird ein enger Potentialbereich bestimmt, indem keine Faraday'sche Reaktion stattfindet. Hier werden cyclovoltammetrische Messungen mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt.^[3,9,32,39,93] Der Ladungsstrom I_c ergibt sich dann aus dem Produkt der Doppelschichtkapazität C_{DL} und der Vorschubgeschwindigkeit v .^[32,93]

$$I_c = v \cdot C_{DL} \quad (15)$$

Wenn I_c als Funktion von v aufgetragen wird, ergibt sich für einen idealen Kondensator eine Gerade mit einer Steigung, die gleich der Doppelschichtkapazität C_{DL} ist. Wird die Doppelschichtkapazität C_{DL} durch die materialabhängige Kapazität einer ideal flachen Oberfläche eines Katalysators C_S geteilt erhält man die elektrochemisch aktive Oberfläche (Gl. 16). Für einige Substanzen kann die materialabhängige Kapazität C_S der Literatur entnommen werden.^{[9,32][3,9,32,93]}

$$ECSA = \frac{C_{DL}}{C_S} \quad (16)$$

Üblicherweise wird aber für die spezifische Kapazität ein allgemeiner Wert von $0,04 \text{ mF cm}^{-2}$ in 1M KOH angenommen.^[32] Nachteilig an dieser Methode ist, dass Nebenreaktionen an der Grenzfläche, wie Korrosion und spezifische Adsorption, die Doppelschichtkapazität beeinflussen können.^[3]

2.3.2.2.4 Stabilitätsmessungen

Ein guter Elektrokatalysator muss neben einer guten Aktivität auch eine hohe Langzeitstabilität aufweisen.^[17,111] Zur Evaluierung der Stabilität werden wiederholte Polarisationskurven und die galvanostatische Elektrolyse eingesetzt.^[16,39,104] Bei der Durchführung von Polarisationskurven werden 1 000 bis 10 000 cyclovoltammetrische Messungen hintereinander aufgenommen.^[16,111] Um die Degradation eines Katalysators zu beobachten, werden höhere Vorschubgeschwindigkeiten verwendet.^[16,17,111] Anschließend werden die Überspannung vor und nach der Zyklisierung miteinander verglichen.^[16] Für den galvanostatischen Weg wird eine Stromdichte von 10 mA cm⁻² oder höher über zwölf Stunden gehalten und gegen die Zeit aufgetragen.^[16,17,39,104] Bleibt die Antwort gleich, ist der Katalysator stabil.^[16,39,104]

2.3.2.3 Messroutine

Im Folgenden wird die Standard-Messroutine beschrieben, die, wenn nicht anders angegeben, im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Die Arbeitselektrode wurde vor der Verwendung mit einem Poliertuch (MicroCloth, Buehler) und einer Aluminiumoxid-Suspension (0,05 µm, Buehler) behandelt. Anschließend wurde die Elektrode im Ultraschallbad in ultrareinem Wasser ($R = 18,2 \pm 0,1 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) für 10 Minuten gereinigt.

Zur Präparation des Katalysators auf der Elektrode wurde im Vorfeld eine Dispersion in Anlehnung an Zieschang *et al.*^[112] hergestellt. Dazu wurden 5 mg der pulverförmigen Probensubstanz in 1 mL einer Lösung aus 45 % ultrareinem Wasser ($R = 18,2 \pm 0,1 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), 45 % 2-Propanol ($\geq 99,95 \%$, Carl Roth) und 10 % einer Nafion-Lösung (5 %-ig in 2-Propanol, Quintech) gegeben und 20 Minuten lang im Ultraschallbad dispergiert. 5 µL der daraus resultierenden Suspension wurden anschließend auf eine Elektrode aufgebracht, welche an Luft trocknete. Daraus ergab sich eine theoretische Beladung der Elektrode von 0,1274 mg cm⁻². Hierbei wurde darauf geachtet, dass nach dem Trocknen eine einheitliche Beschichtung vorlag und keine Risse oder Blasenbildung auftraten.

Die elektrochemische Untersuchung wurde mit einer Drei-Elektroden-Anordnung mit einer rotierenden Scheibenelektrode bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 U min⁻¹ in 1 M KOH-Lösung (85 %, Merck, Analysenqualität) durchgeführt. Vor der eigentlichen Messung wurde der Elektrolyt für 20 Minuten mit Argon 4.6 (Firma Air Liquide, Reinheit 99,996 Vol.-%) gespült, um den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff zu entfernen.

Zur besseren Übersicht wird das Messprotokoll zusätzlich in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Messprotokoll für elektrochemische Untersuchungen (mit „*“ markierte Schritte wurden nur bei ausgewählten Proben durchgeführt).

Nr.	Methode	Zyklen	Details
1	EIS	1	100 kHz - 0,1 Hz
2	CV	10	0,98 - 1,2 V; 10 mVs ⁻¹
3	CV	10	0,98 - 1,2 V; 20 mVs ⁻¹
4	CV	10	0,98 - 1,2 V; 30 mVs ⁻¹
5	CV	10	0,98 - 1,2 V; 40 mVs ⁻¹
6	CV	10	0,98 - 1,2 V; 50 mVs ⁻¹
7	CV	2	1,0 - 1,9 V; 50 mVs ⁻¹
8	CV	50	1,0 - 1,5 V; 100 mVs ⁻¹
9	CV	5	1,0 - 1,9 V; 50 mVs ⁻¹
10	CV	2	1,0 - 1,9 V; 100 mVs ⁻¹
11	CV	1	-0,5 - 1,9 V; 100 mVs ⁻¹
12	EIS	1	100 kHz - 0,1 Hz
13*	Galv.	1	10 mA cm ⁻² ; 16 h
14*	CV	1	1,0 - 1,9 V; 100 mVs ⁻¹

Zunächst wurde eine elektrochemische Impedanzspektroskopie (100 kHz – 0,1 Hz) durchgeführt. Dies diente der iR-Korrektur der Cyclovoltammogramme. Dann erfolgten die cyclovoltametrischen Messungen zwischen 0,98 und 1,2 V bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (10, 20, 30, 40 und 50 mVs⁻¹). Die Konditionierung des Katalysators wurde durch Zyklisierung zwischen 1,0 und 1,5 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mVs⁻¹ erreicht (50 Zyklen). Diese Zyklisierung kann ebenfalls zur Säuberung der Elektrodenoberfläche dienen. Anschließend erfolgten cyclovoltametrische Messungen zwischen 1,0 und 1,9 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mVs⁻¹, die der Aktivitätsbestimmung dient. Die Stabilitätsmessung (13) wurde nur bei ausgewählten Proben durchgeführt. Sie erfolgte galvanostatisch 16 Stunden bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻². Die Auswertung erfolgt mit der mitgelieferten Software Gamry Echem Analyst 7.8.2^[113] und Origin 9^[114].

3 Spezieller Teil

3.1 Übergangsmetallboride

3.1.1 Stand der Literatur

Bor ist ein besonderes Element, das für Komplexibilität, Elektronenmangel, ungewöhnliche Bindungssituationen und Verbindungsreichtum bekannt ist.^[115] Es kristallisiert unter Standardbedingungen rhomboedrisch, leitet den elektrischen Strom schlecht und besitzt einen Schmelzpunkt von 2250 °C sowie einen Siedepunkt von 3660 °C.^[60] Kristallines Bor weist zudem eine hohe Härte auf.^[60] Bor besitzt die Fähigkeit mit zahlreichen Elementen Verbindungen einzugehen, sodass eine Vielzahl an Strukturen möglich sind. Mit Übergangsmetallen reagiert es zu Boriden. Sie können mit sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen auftreten und verschiedene Bindungszustände aufweisen. Unterschieden wird zwischen metallischen, ionischen und kovalenten Bindungen, welche abhängig von dem Verhältnis von Bor zu Metall und von der Art des Metalls auftreten. Daraus resultieren verschiedene intrinsische Eigenschaften.^[116] Übergangsmetallboride weisen meist hohe Härten und Schmelzpunkte auf, sowie thermische Stabilität, Hitzebeständigkeit und Korrosionsresistenz und sie können katalytisch aktiv sein und über magnetische Eigenschaften verfügen.^[66,116,117] Die elektrischen Leitfähigkeiten und hohen Schmelzpunkte liegen meist höher als die der entsprechenden Metalle.^[61] Vorteilhaft für Elektrolyseanwendungen ist, dass viele Metallboride in alkalischen Lösungen stabil sind.^[36,40,96,118]

Ein Verhältnis von $B:M < 4$ bedingt im allgemeinen metallischen Charakter. Diese metallreichen Verbindungen haben Metall-Metall-Netzwerke, aber keine Bor-Bor-Bindungen.^[119] Mit zunehmender Konzentration an Boratomen nimmt auch die Vernetzung der Boratome zu. Metallarme Boride mit $B:M > 4$ weisen auch kovalente Bindungen mit bis zu dreidimensionalen Netzwerken von Boratomen auf, aber auch Bor-Ketten, -Schichten und -Hanteln.^[116,119] Die Anordnung der Boratome in der Kristallstruktur spielt eine wichtige Rolle für die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Boriden.^[120] Borreiche Nickelboride sind vorwiegend paramagnetisch, wobei nickelreiche Boride meist schwache Ferromagneten sind.^[121] Boride haben häufig Zusammensetzungen wie M_2B , MB , MB_2 , MB_4 und MB_6 .^[61]

Zu den Eisenboriden zählen die Phasen Fe_2B (tetragonal), FeB (orthorhombisch) und Fe_3B (orthorhombisch). Das Ni-B-System hat Modifikationen von Ni_3B (orthorhombisch), Ni_2B (tetragonal), Ni_4B_3 (orthorhombisch, monoklin) und NiB (orthorhombisch).^[122] Fe_2B und Co_2B weisen ferromagnetisches Verhalten auf, Ni_2B ist paramagnetisch.^[123,124]

Co₂B, Fe₂B und Ni₂B sind isotyp. In M₂B liegen die Boratome isoliert vor. M₂B (M = Co, Fe, Ni) kristallisieren im tetragonalen CuAl₂-Strukturtyp in der Raumgruppe *I4/mcm*.^[117,125,126] Dabei befinden sich die Boratome auf den Cu-Plätzen und sind quadratisch antiprismatisch von acht Metallatomen umgeben.^[117] Die M₈-Antiprismen liegen entlang der *c*-Achse flächenverknüpft vor und bilden Ketten, welche in der *a-b*-Ebene mit anderen Ketten kantenverknüpft vorliegen. Daraus resultiert in Richtung der *c*-Achse eine Röhrenstruktur, in der sich die einzelnen Boratome befinden.^[66] Die Elementarzelle von M₂B ist in Abbildung 12 dargestellt.

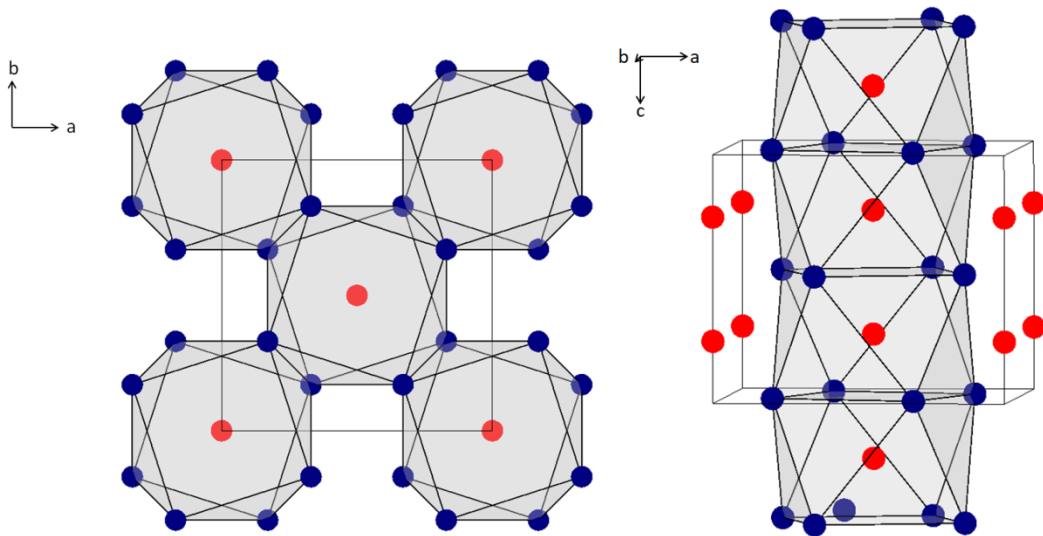


Abbildung 12: Kristallstruktur von M₂B (M = Co, Fe, Ni). Links: Darstellung der Boratome (rot), die von M₈-Antiprismen der M-Atome (blau) umgeben sind. Die M₈-Antiprismen sind kantenverknüpft mit weiteren Antiprismen. Rechts: Darstellung der Flächenverknüpfung der M₈-Antiprismen zu einer Kette.^[126]

Ni₃B weist die Raumgruppe *Pnma* auf und kristallisiert orthorhombisch im Zementit-Strukturtyp (Fe₃C).^[127,128] Die Boratome liegen isoliert vor und sind von dreifach überdachten trigonalen M₆-Prismen umgeben.^[66,120,127,128] Die Kristallstruktur ist in Abbildung 13 dargestellt.

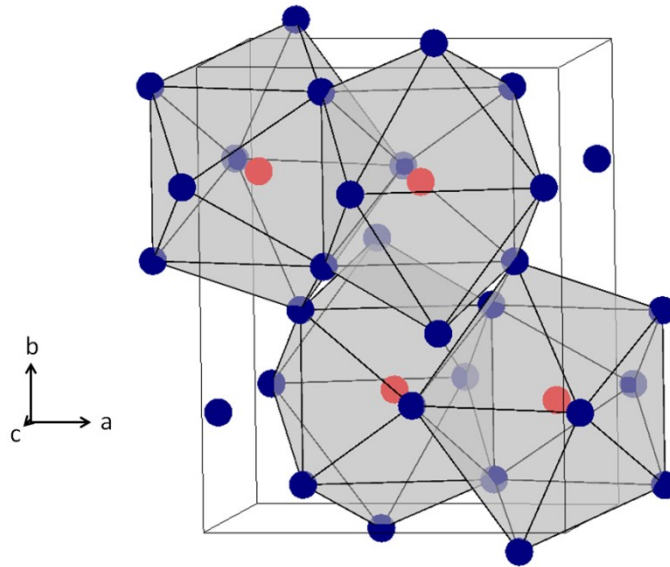


Abbildung 13: Kristallstruktur von Ni_3B , wobei Boratome (rot) von Nickelatomen (blau) von dreifach-überdachten trigonalen Prismen umgeben sind.^[127]

Fe_3B ist metastabil und weist verschiedene Kristallmodifikationen auf.^[129] Tetragonales Fe_3B (isotyp zu Fe_3P) besitzt unterschiedliche Eisenatom-Positionen.^[130]

OER wird bevorzugt unter alkalischen Bedingungen durchgeführt. Daher ist die Stabilität der Katalysatoren in alkalischen Medien eine Grundvoraussetzung. Wie bereits oben erwähnt, erfüllen viele Übergangsmetallboride diese Bedingung.^[28,40] Besonders vielversprechend macht sie, dass sie geringe Kosten, geringe Überspannungen, und Bifunktionalität für die HER und OER vereinen.^[13,131] Auch durch ihre vielfältigen Strukturen stellen die Übergangsmetallboride insgesamt ein interessantes Forschungsfeld dar und wurden bereits in einigen Arbeiten untersucht und als aktive Katalysatoren beschrieben.^[13,36,40,72,96,118,131] Masa *et al.*^[100] synthetisierten mittels Reduktion amorphes Co_2B , welches hohe Aktivität in der OER aufwies. In 1 M KOH-Lösung wurde bei 10 mA cm^{-2} eine Überspannung von 380 mV erhalten. Dabei wurde als aktive Form des Katalysators $\text{CoOOH/Co}_2\text{B}$ identifiziert.^[100] Amorphe Metallborid-Partikel reagieren spontan, wenn sie an Luft oder Wasser ausgesetzt werden, und oxidieren oberflächlich.^[13,36] Es zeigt sich bei solchen Partikeln, dass die oxidierte Schicht einen positiven Einfluss auf die Aktivität hat.^[13] Dies bestätigt Klemenz *et al.*^[36] mittels XPS-Untersuchungen an nanopartikulärem Co_2B . Nach der Konditionierung des Katalysators wurde auf der Oberfläche CoOOH und Co(OH)_2 nachgewiesen.^[36] Neben den Cobaltboriden wurden auch Nickelboride auf ihre elektrokatalytischen Eigenschaften hin untersucht.^[96] So zeigten Masa *et al.*^[132], dass amorphes Ni_xB eine Überspannung von 380 mV bei 10 mA cm^{-2} hatte. Ni_xB

stellte einen guten Katalysator bei hohen pH-Werten dar, wobei NiOOH als aktive Phase angenommen wurde.^[132] Ni₂B wies sogar eine Überspannung von nur 350 mV bei 10 mA cm⁻² auf.^[96] Die oberflächenoxidierten Ni₃B Katalysatoren wiesen bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻² die höchste Aktivität mit einer Überspannung von 267 mV auf.^[13] Es wurde beobachtet, dass ein hoher Borgehalt in Ni_xB eine Verbesserung der katalytischen Aktivität bewirkte. Der Oxidationszustand der Oberfläche soll dabei die OER- und HER-Aktivität auf unterschiedliche Weise beeinflussen. Die erhöhte OER-Aktivität wurde auf die Bildung von Ni²⁺-Spezies zurückgeführt.^[13]

In Bezug auf das Co-B-System und Ni-B-System wurde beobachtet, dass durch die Substitution von Cobalt oder Nickel durch Eisen ein aktivitätssteigernder Effekt bei der OER auftrat. Die Substitution mit Fe(III) erniedrigte den Valenzzustand des Nickel in NiOOH und erhöhte dadurch die Zahl der Elektronen für die Ni-Oxidation, was die Energiebarriere erniedrigt und Nickel für die Wasseroxidation aktiver machte.^[1] Hierzu beschreiben Klemenz *et al.*^[36], dass die höchste Aktivität von (Co_{0,7}Fe_{0,3})₂B mit einem Überpotential von 330 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻² in 1 M KOH-Lösung erreicht wurde. Amorphe NiFeB-Nanopartikel mit einem Eisenanteil von 20 % wurden als sehr aktiv in der OER mit einem Überpotential von 216 mV in 1M KOH beschrieben.^[72] Untersucht wurden außerdem NiB, FeB und Ni_xFe_{1-x}B mit verschiedenen Eisenanteilen. Sie wiesen hohe Aktivitäten in HER und OER auf.^[133] Die höheren Aktivitäten von amorphen Substanzen im Gegensatz zu kristallinen wurden auf Oberflächendefekte, intrinsische und strukturelle Charakteristika zurückgeführt. Für amorphe Boride wurde beschrieben, dass die Metallatome als aktive Zentren fungieren, während Bor die Elektronen zur Verfügung stellt und zusätzlich die Oxidation von Metallatomen in tieferen Schichten hindert.^[28] Die genaue Rollenverteilung der Verbindungspartner in Katalysatoren ist aber noch unklar und der Mechanismus nicht vollständig aufgeklärt.

Neben der Optimierung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Katalysatoren, durch Veränderungen von Zusammensetzung und Struktur, ist eine weitere Möglichkeit zur Katalysatormodifikation die Veränderung der Oberfläche.^[31,37] Durch Reduzierung der Partikelgröße kommt es zu einer Erhöhung der massenspezifischen Oberfläche.^[65] Die Zahl der aktiven Zentren kann so erhöht werden. Die Synthese beeinflusst sowohl die Partikelgröße, als auch die Morphologie.^[4,24,65,97] So spielen auch die Größe und Form der Partikel eine entscheidende Rolle für Elektrokatalysatoren. Im Vergleich zum Volumen zeigen Nanopartikel oft andere optische, mechanische, elektronische und magnetische Eigenschaften. Daher ist es wichtig, Kenntnis über die Partikelgröße zu haben. Eine enge Partikelgrößenverteilung ist in vielen Fällen von Vorteil.^[16,40]

3.1.2 Eisennickelboride

3.1.2.1 Hochtemperatursynthese von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$

Die Synthese der Übergangsmetallboride der Zusammensetzung $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ wurde in elektrischen Lichtbogenofen durchgeführt. Als Ausgangsstoffe wurden hierzu die Elemente eingesetzt, weitere Informationen zu den Chemikalien sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Ausgangsstoffe zur Synthese von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit	Abkürzung
Bor (amorph)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)
Eisen	chemPUR	Granulat	99,97 %	Fe
Nickel	Alfa Aesar	Draht	99,7 %	Ni

Am Beispiel von Ni_2B wurden verschiedene Verhältnisse der Ausgangsstoffe erprobt, um einphasige M_xB_y -Phasen zu erhalten. Das Aufschmelzen erfolgte zunächst bei kleiner und anschließend bei maximaler Stromstärke (70 A, 90 A, 120 A, 160 A). Die Ansätze für die Versuche, Ni_2B herzustellen, sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die erhaltenen Produkte wurden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.

Tabelle 3: Ansätze für die Synthese von Ni_2B .

Ansatz	Äquivalente B:Ni	$m(\text{Ni})/\text{g}$	$m(\text{B})/\text{g}$
1	1:1,2	0,3257	0,0500
2	1:1,5	0,4071	0,0500
3	1:1,6	0,4343	0,0500
4	1:2,0	0,5428	0,0500
5	1:2,5	0,6786	0,0500

Abbildung 14 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Produkte im Vergleich mit Literaturwerten von Ni_2B ^[126], Ni_3B ^[128] und Ni_4B_3 ^[128].

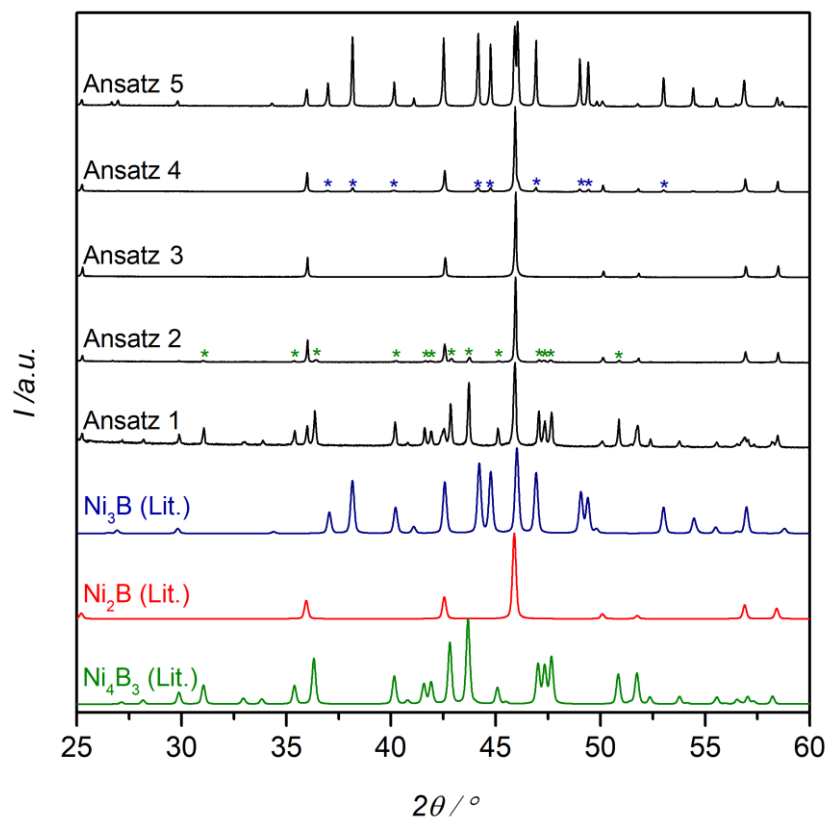


Abbildung 14: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte verschiedener Ansätze zur Synthese von Ni₂B im Vergleich mit den Literaturdaten von Ni₃B^[128] (blau), Ni₂B^[126] (rot) und Ni₄B₃^[128] (grün). Schwache Reflexe von Ni₄B₃ bzw. Ni₃B sind zusätzlich mit * markiert.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Ansatz 1 und 2 mit einem Verhältnis von Metall zu Bor von 1,2 bzw. 1,5:1 zeigen, dass Ni₂B als Hauptphase und Ni₄B₃ als Nebenphase vorlag. Ansatz 3 lieferte das gewünschte Produkt Ni₂B in reiner Form. Es wurde bei einem Verhältnis von Metall zu Bor 1,6:1 erhalten. Ein 25%iger Überschuss von Bor war nötig, um dessen Verlust durch Verdampfen während des Aufschmelzvorgangs auszugleichen. Bei längeren Versuchszeiten im Lichtbogenofen und nach mehrfachem Aufschmelzen wurden mit diesen Ausgangsstoffverhältnissen Mischungen von Ni₂B und Ni₃B erhalten. Für Ansatz 4 und 5 mit höherem Nickelüberschuss wurde, neben der Hauptphase Ni₂B, Ni₃B als nickelreichere Nebenphase im Produkt identifiziert.

Nach erfolgreicher Synthese von Ni₂B wurde die Synthese der gesamten Vertreter der Mischkristallreihe (Ni_{1-x}Fe_x)₂B mit $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$ analog synthetisiert. Die Einwaagen hierzu sind in Tabelle 4 aufgeführt, wobei das Verhältnis von Metall zu Bor jeweils 1,6:1 betrug.

Tabelle 4: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Ni:Fe:B	$m(\text{Fe})/\text{g}$	$m(\text{Ni})/\text{g}$	$m(\text{B})/\text{g}$
Ni_2B	1,6:0:1	-	0,4343	0,05
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	1,44:0,16:1	0,0413	0,3909	0,05
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	1,28:0,32:1	0,0826	0,3474	0,05
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	1,12:0,48:1	0,1239	0,3040	0,05
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	0,96:0,64:1	0,1033	0,2606	0,05
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	0,80:0,80:1	0,2066	0,2171	0,05
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	0,64:0,96:1	0,2479	0,1737	0,05
$(\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	0,48:1,12:1	0,2892	0,1302	0,05
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	0,32:1,28:1	0,3306	0,0869	0,05
$(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	0,16:1,44:1	0,3719	0,0434	0,05
Fe_2B	0:1,6:1	0,4519	-	0,05

Neben $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ wurde ebenfalls die Synthese von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ mit $x = 0,1$ und $0,2$ durchgeführt. Für die Synthese dieser Proben wurde das gleiche molare Verhältnis wie zur Synthese von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ verwendet (Tabelle 5). Im Gegensatz zur vorher beschriebenen Synthese wurden die Proben einer längeren thermischen Behandlung bei maximaler Stromstärke (160 A) im Lichtbogenofen unterzogen.

Tabelle 5: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Ni:Fe:B	$m(\text{Fe})/\text{g}$	$m(\text{Ni})/\text{g}$	$m(\text{B})/\text{g}$
Ni_3B	1,6:0:1	-	0,4343	0,05
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$	1,44:0,16:1	0,0413	0,3909	0,05
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$	1,28:0,32:1	0,0826	0,3474	0,05

Zur Synthese von FeB wurden die Elemente im Verhältnis von 1,2:1 (Fe:B) im Lichtbogenofen aufgeschmolzen (Tabelle 6), um auch hier den Verlust durch Verdampfen auszugleichen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des erhaltenen Produktes ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Reflexlagen stimmen mit denen aus der Literatur bekannten überein.^[117]

Tabelle 6: Einwaage und molares Verhältnis für die Synthese von FeB.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Fe:B	$m(\text{Fe})/\text{g}$	$m(\text{B})/\text{g}$
FeB	1,2:1	0,3099	0,05

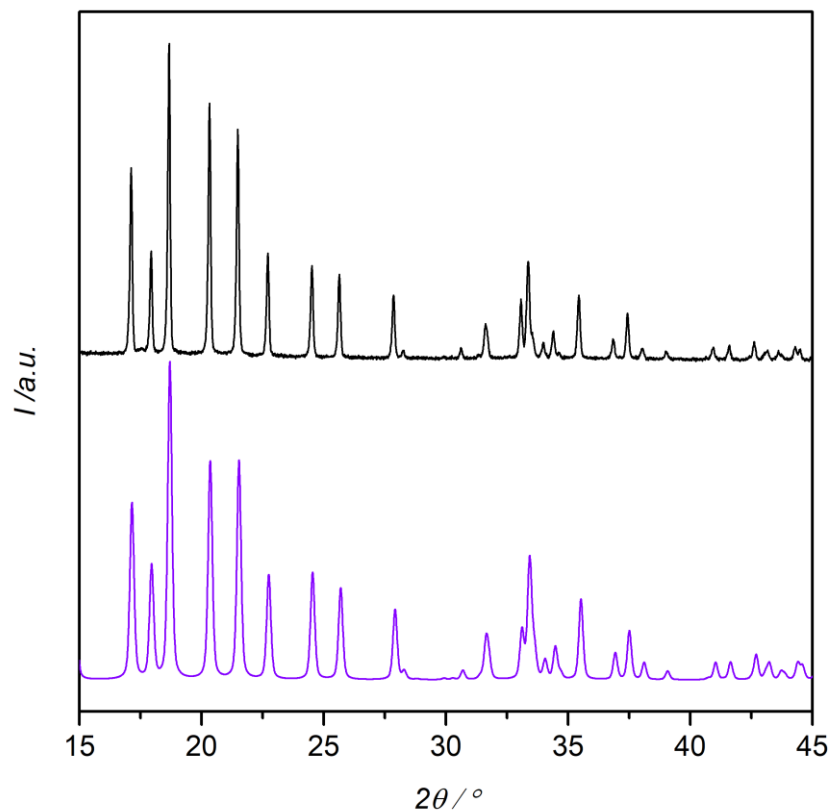


Abbildung 15: Röntgenpulverdiffraktogramm von FeB (schwarz) im Vergleich mit den Literaturdaten (violett)^[117].

3.1.2.2 Synthese von nanopartikulärem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$

Die nasschemische Synthese von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ wurde in Anlehnung an Kapfenberger *et al.*^[70] durchgeführt. Es wurde unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet. Die Synthesen erfolgten in Argonatmosphäre in einem entgastem Ethanol-Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 1:1). Die pulverförmigen Edukte der Metallsalze und NaBH_4 wurden im molaren Verhältnis 0,58:1 eingesetzt. Als Metallsalze wurden FeBr_2 bzw. NiBr_2 verwendet. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 7 aufgelistet, die entsprechenden Einwaagen sind Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 7: Ausgangsstoffe zur nasschemischen Synthese von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$.

Chemikalien	Hersteller	Reinheit/ %
FeBr_2	Aldrich	> 99
NaBH_4	Alfa Aesar	> 97
NiBr_2	Aldrich	98
Ethanol	Aldrich	99,5

Tabelle 8: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von nanopartikulärem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis $\text{NiBr}_2: \text{FeBr}_2: \text{NaBH}_4$	$m(\text{NiBr}_2)/ \text{g}$	$m(\text{FeBr}_2)/ \text{g}$	$m(\text{NaBH}_4)/ \text{g}$
Ni_3B	0,58:0:1	2,8730	-	0,8603
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$	0,52:0,06:1	2,5861	0,2889	0,8603
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$	0,47:0,11:1	2,3408	0,5696	0,8607

Die Metallsalze wurden in 20 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden anschließend unter Rühren NaBH_4 in 20 mL Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) langsam dazu getropft. Bei der Zugabe der NaBH_4 -Lösung wurde eine heftige Gasentwicklung und Wärme unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages beobachtet. Die Reaktionslösung wurde insgesamt eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasbildung mehr zu beobachten war. Nach der Reaktion lag der pH-Wert im Bereich von 9 bis 11. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zehn Minuten bei 4300 U min^{-1} unter Argon zentrifugiert und jeweils zweimal mit 20 mL Ethanol (Aldrich, 99,5 %) und 20 mL Wasser gewaschen. Das schwarze, feinkristalline Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und anschließend eine Stunde bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum thermisch behandelt.

3.1.2.3 Verdichtung und Polieren von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$

Aus pulverförmigem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1$) wurden verdichtete Presslinge erzeugt. Hierzu wurden die im Lichtbogenofen hergestellten Boride durch Spark Plasma-Sintern mittels einem Temperatur-Druck-Programm (30 MPa, zehn Minuten auf 1150 °C erhitzt, Haltetemperatur zehn Minuten) verdichtet. 1,5 mm dicke Presslinge wurden erhalten. In Abbildung 16 sind beispielhaft für den Pressvorgang von Ni_2B die charakteristischen Parameter (Temperatur, Kraft und Stempelweg) gegen die Zeit aufgetragen.

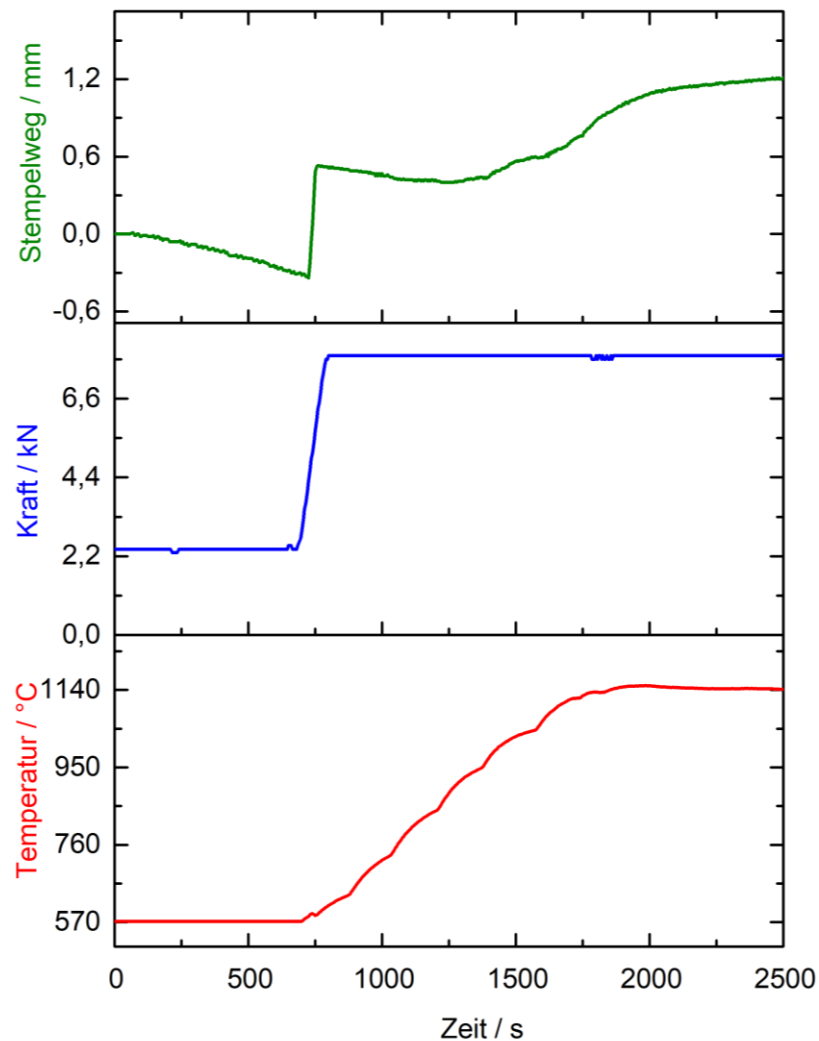


Abbildung 16: Pressvorgang für Ni_2B , gezeigt sind die Temperatur (rot), die Kraft (blau) und der Stempelweg (grün) gegen die Zeit.

Die Presslinge wurden auf einer Diamantschleifplatte (Körnung 400, 1000; Kochling) poliert, um Graphitrückstände von der Oberfläche zu entfernen und röntgendiffraktometrisch untersucht. Nach dem Sintern wurden in allen Fällen die gleichen Phasen in den Produkten

nachgewiesen, die bereits vor dem Sintern vorgelegen hatten. In Abbildung 17 sind exemplarisch die Röntgendiffraktogramme der verdichteten Proben $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0; 0,5; 1$) dargestellt.

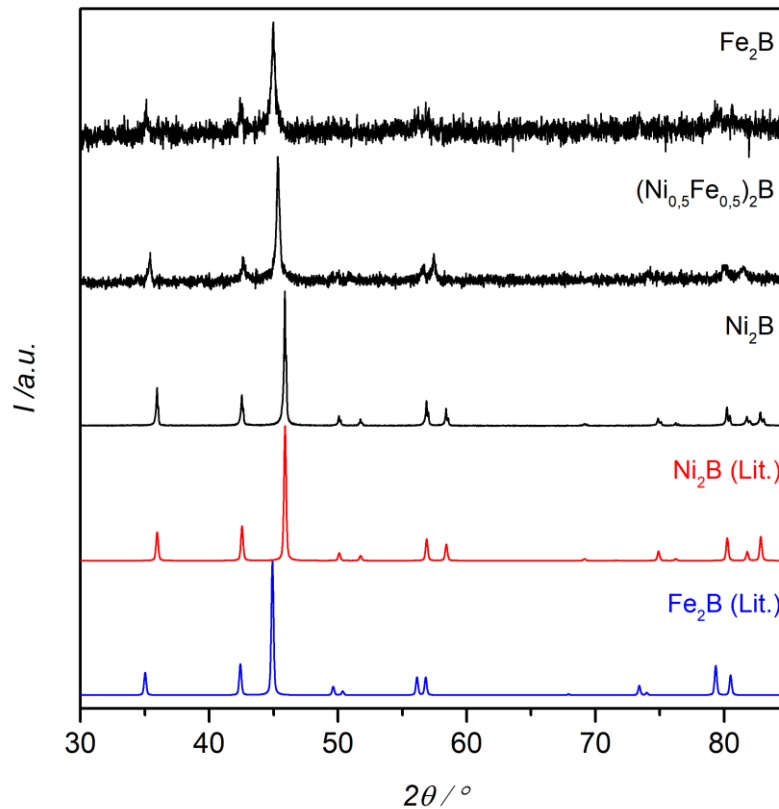


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme der Presslinge von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0; 0,5; 1$) nach der Verdichtung im Vergleich zu den Literaturdaten von Ni_2B ^[126] und Fe_2B ^[117].

Da für die anschließenden elektrochemischen Untersuchungen und Charakterisierungen eine möglichst homogene Oberfläche benötigt wird, wurden die Presslinge erneut poliert. Der jeweilige Pressling wurde dabei in Crystalbond (509 Clear, Aremco Products Inc.), einem thermoplastischen Polymer, auf einem Probenträger eingebettet. Die Presslinge wurden mittels Schleifpapier (TexMet C, Buehler) und Diamantpaste (Metadi II, 6 und 1 micron, Buehler) poliert. Zuletzt erfolgte die Behandlung mit Al_2O_3 -Paste ($0,05 \mu\text{m}$, Buehler) auf Schleifpapier (MicroCloth, Buehler). Zwischen den Polierschritten wurden die Presslinge in entmineralisiertem Wasser im Ultraschallbad von Rückständen befreit. Zum Lösen der Presslinge von Crystalbond wurden sie in Aceton im Ultraschallbad behandelt und gereinigt. Erhalten wurden glatte, spiegelnde Oberflächen.

3.1.2.4 Charakterisierung

3.1.2.4.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$

Die Diffraktogramme von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) sind in Abbildung 18 im Vergleich mit den Literaturdaten von Ni_2B ^[126] und Fe_2B ^[117] aufgetragen.

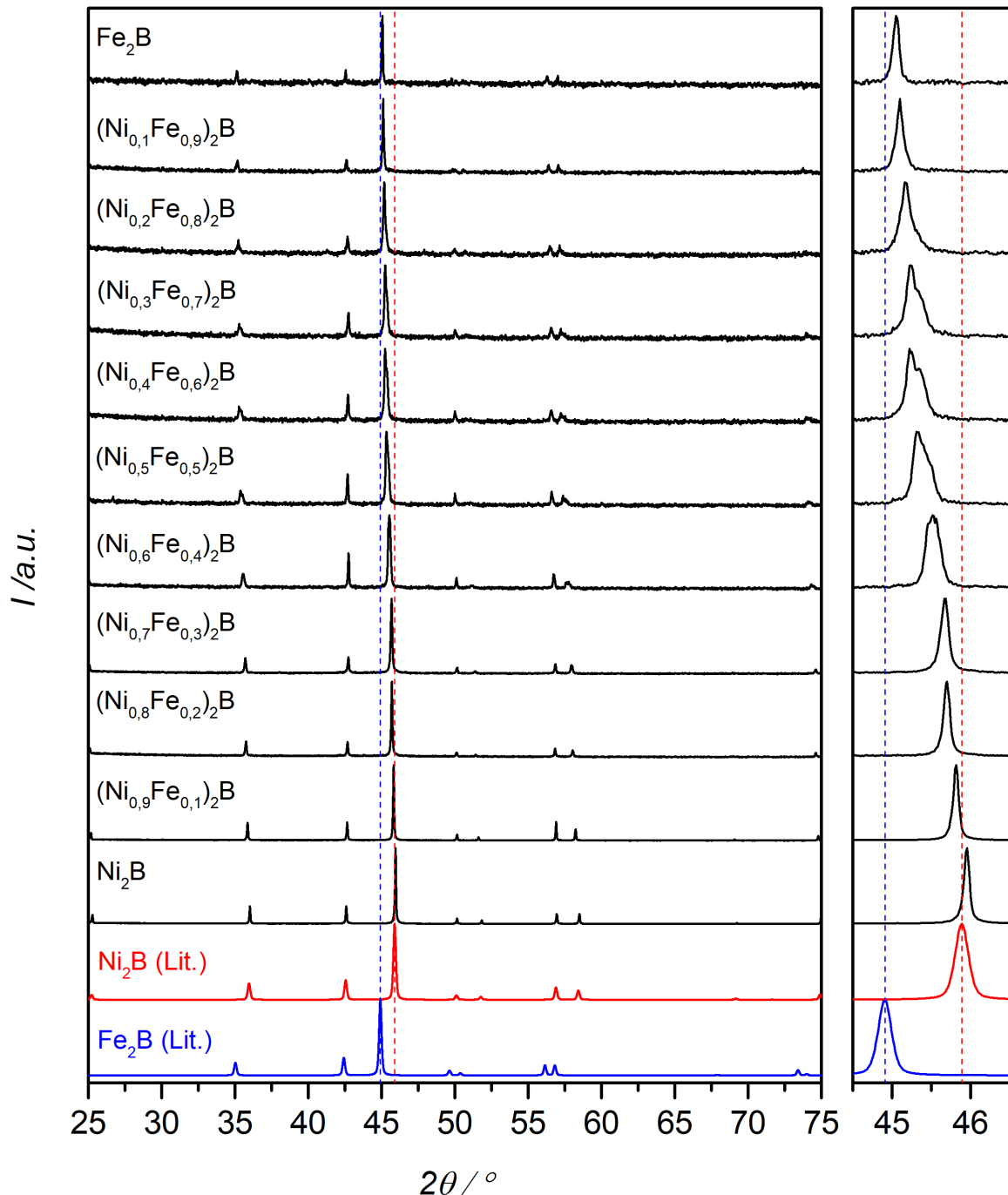


Abbildung 18: Links: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ (schwarz) im Vergleich mit den Literaturdaten von Ni_2B ^[126] (Rot) und Fe_2B ^[117] (blau). Die Summenformeln beziehen sich auf die erwartete Zusammensetzung gemäß Einwaage. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme zwischen $44,5$ und $46,5^\circ 2\theta$.

Die Verbindungen Ni₂B und Fe₂B kristallisieren isotyp. Mit dem Einbau von Eisen in Ni₂B wird eine Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2θ -Werten beobachtet. Zudem ist an dem Ausschnitt zwischen 44,5 und 46,5 ° 2θ erkennbar, dass bei (Ni_{1-x}Fe_x)₂B mit $0,3 \leq x \leq 0,8$ zwei Phasen nebeneinander vorlagen. Die Positionen der intensivsten Reflexe sind in Abbildung 19 gegen den Eisenanteil (gemäß Einwaage) aufgetragen.

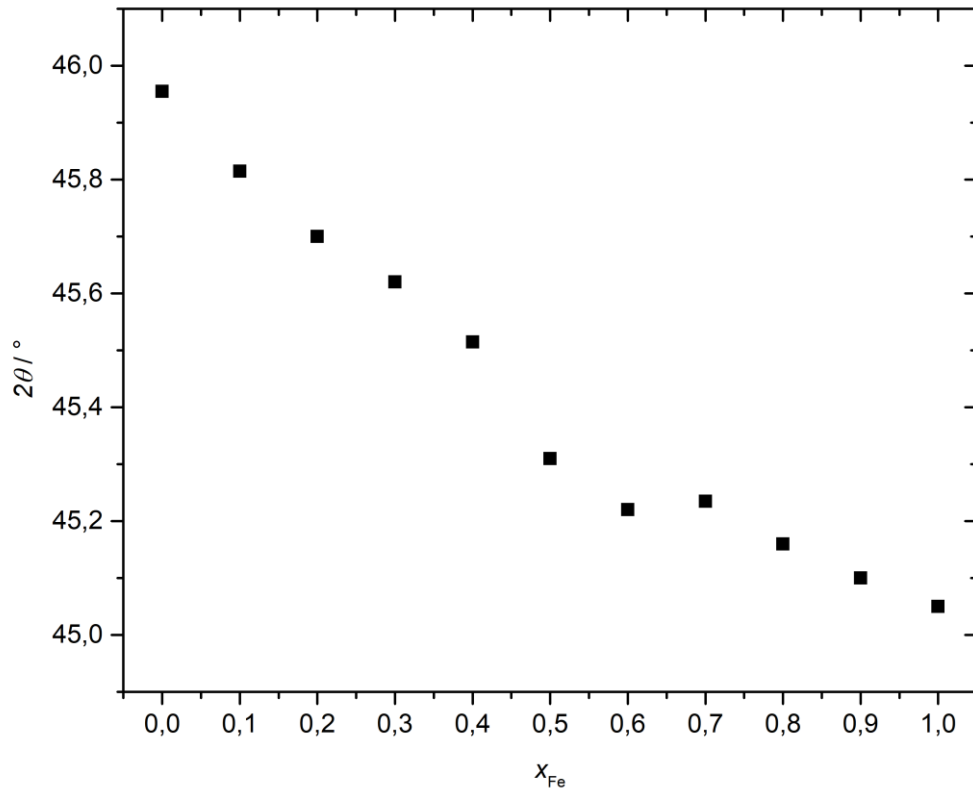


Abbildung 19: Auftragung der Position des stärksten Reflexes gegen den Eisenanteil x_{Fe} (Einwaage) in (Ni_{1-x}Fe_x)₂B.

Es zeigt sich eine lineare Abnahme der 2θ -Winkel mit Zunahme des Eisenanteils. Die Ausreißer bei $x = 0,5$ bzw. $0,6$ lassen sich auf die Überlagerung zweier Reflexe im Pulverdiffraktogramm zurückführen. Die Verschiebung der Reflexe resultiert aus den unterschiedlichen interatomaren Abständen. Der größere Ionenradius des Eisens im Vergleich zu dem von Nickel führt zu kleineren Winkeln im Diffraktogramm.

Um dies zu quantifizieren wurden Rietveld-Anpassungen der Diffraktogramme durchgeführt (siehe Anhang). Die erhaltenen Gitterparameter und die Eisenanteile sind in Tabelle 9 und in Abbildung 20 angegeben.

Tabelle 9: Gitterparameter a und c von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Nominelle Zusammensetzung	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
Ni_2B	4,9908(1)	4,2470(2)
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	5,0099(1)	4,2406(2)
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	5,0222(4)	4,2351(7)
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	5,0329(6)	4,2301(9)
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	5,0512(3)	4,2322(3)
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	5,0702(5)	4,2376(4)
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	5,0825(5)	4,2351(4)
$(\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	5,0871(4)	4,2343(4)
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	5,0962(5)	4,2368(4)
$(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	5,1044(3)	4,2440(3)
Fe_2B	5,1131(1)	4,2503(2)

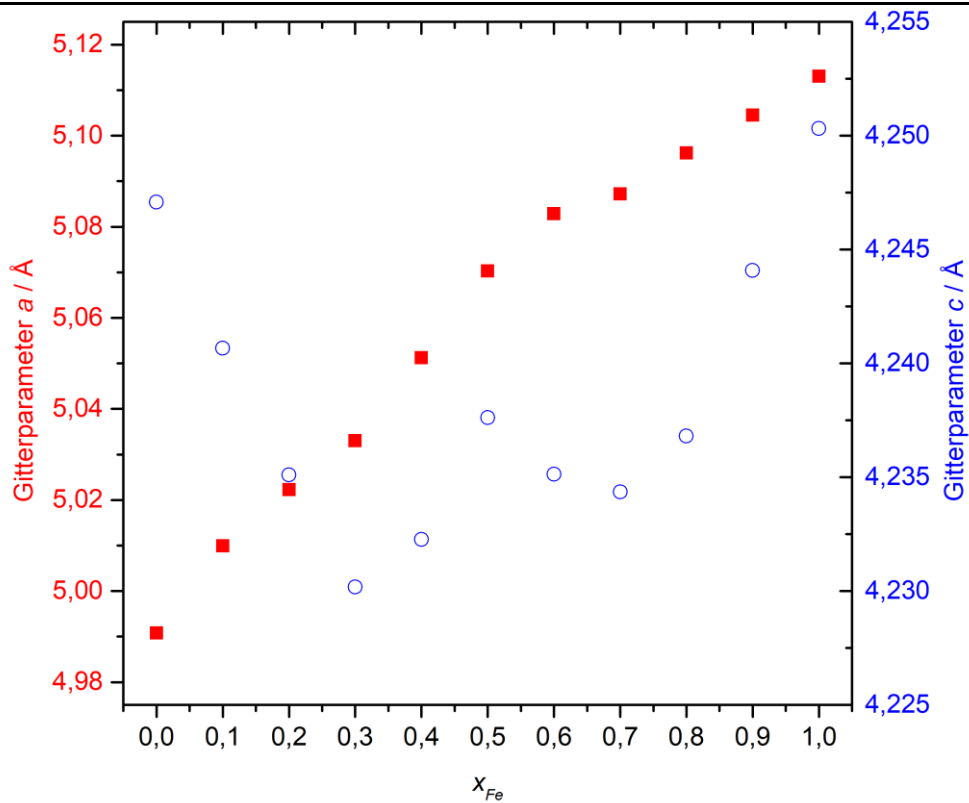


Abbildung 20: Auftragung der Gitterparameter a (rot) und c (blau) gegen Eisenanteil x_{Fe} in $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter a mit zunehmenden Eisenanteil in $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$. Der Gitterparameter c weist einen parabelförmigen Verlauf auf. Die abweichenden Werte bei $x = 0,5$ bzw. $0,6$ lassen sich auf die inhomogenen Proben zurückführen.

In Abbildung 21 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme von Ni_3B und seiner Substitutionsvarianten mit 10 % und 20 % Fe (bezogen auf den Metallanteil, gemäß Einwaage) gezeigt. Am vergrößerten Ausschnitt zwischen $44,5$ und $47,5$ $^\circ 2\theta$ wird die Verschiebung der Reflexlagen von $(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$ und $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$ zu kleineren Winkeln gezeigt. Tabelle 10 listet die Gitterparameter a , b und c von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ auf.

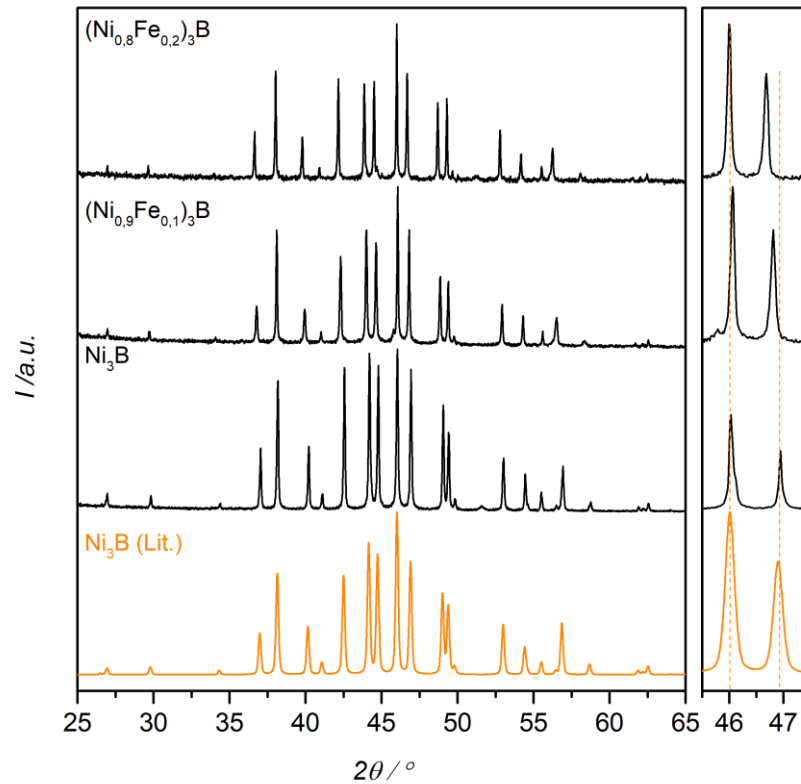


Abbildung 21: Links: Röntgenpulverdiffraktogramme von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) (schwarz) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_3\text{B}^{[134]}$ (orange). Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme zwischen $45,5$ und $47,5$ $^\circ 2\theta$.

Tabelle 10: Gitterparameter a , b und c von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$.

Nominelle Zusammensetzung	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$
Ni_3B	5,2146(8)	6,6144(1)	4,3890(8)
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$	5,2583(3)	6,6104(5)	4,4004(7)
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$	5,2748(7)	6,6174(6)	4,4103(2)

Nanopartikuläres Ni_3B , welches durch Reduktion mit NaBH_4 synthetisiert wurde, konnte phasenrein erhalten werden. Das Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abbildung 22 dargestellt.

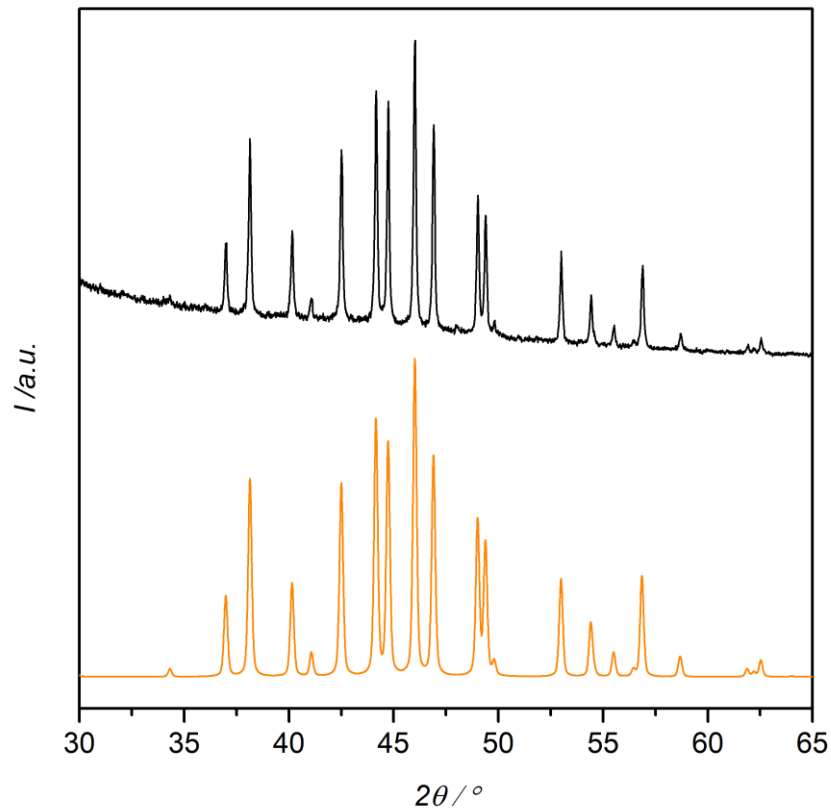


Abbildung 22: Röntgenpulverdiffraktogramm von nanopartikulärem Ni_3B (schwarz) im Vergleich mit Literaturangaben^[134] (orange).

Bei Syntheseversuchen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0,1; 0,2$) im Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) konnten keine phasenreinen Produkte erhalten werden. Elementares Nickel lag als Nebenphase vor. Zusätzlich gab es eine weitere Nebenphase, die im Pulverdiffraktogramm des Zielproduktes „ $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$ “ als $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_3\text{B}_6$ identifiziert wurde. Zur Quantifizierung der Phasenanteile wurden Rietveld-Anpassungen vorgenommen. Die auf Basis der Strukturmodelle von Ni_3B ^[128], Ni ^[135] sowie $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_3\text{B}_6$ ^[136] berechneten Kurven wurden an das gemessene Diffraktogramm angepasst. Hierbei wurden erst die Gitterparameter verfeinert, die Profil- und Untergrundfunktionen freigegeben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 und 24 dargestellt und in Tabelle 11 und 12 aufgeführt.

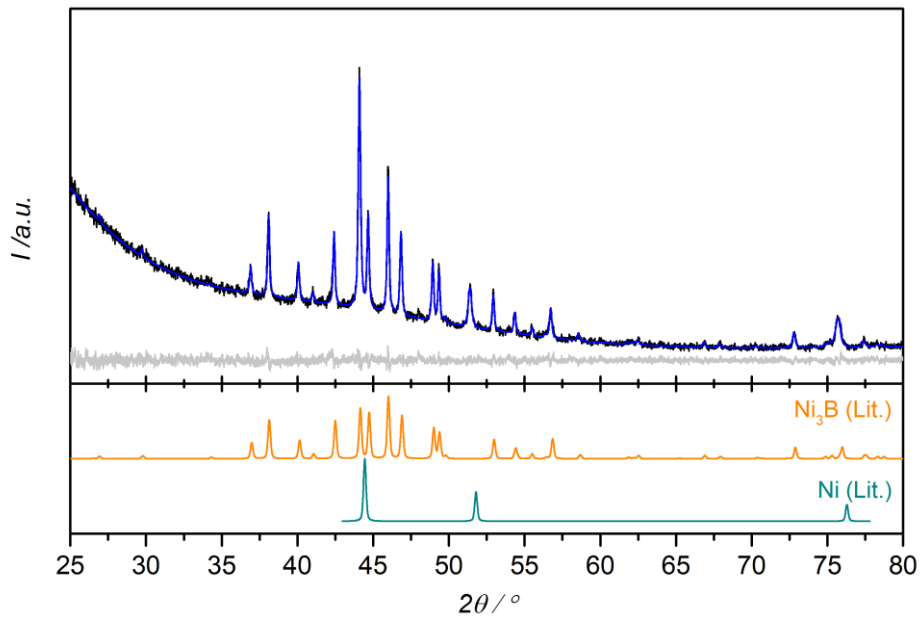


Abbildung 23: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von nanopartikulärem Zielprodukt „(Ni_{0,9}Fe_{0,1})₃B“ (schwarz) mit berechneter Kurve (blau) und Differenzkurve (grau), darunter Ni₃B^[134] (orange) und Ni^[137] (türkis).

Tabelle 11: Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von nanopartikulärem Zielprodukt „(Ni_{0,9}Fe_{0,1})₃B“ auf Basis der Literaturdaten von Ni₃B^[128] und Ni^[137].

Strukturmodell	(Ni/Fe) ₃ B	Ni/Fe
Phasenanteil/ Gew.-%	79,6(6)	20,4(6)
Kristallsystem	orthorhombisch	kubisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Fm-3m</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	152,03(6)	44,78(4)
Gitterparameter/ Å	<i>a</i> = 5,2303(5) <i>b</i> = 6,6145(6) <i>c</i> = 4,3945(6)	<i>a</i> = 3,5511(2)
Kristallographische Dichte/ g cm ⁻³	8,1645(5)	8,7052(1)
Nullpunktverschiebung/ °2θ	0,032(8)	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10	
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8	
Verfeinerungsbereich/ °2θ	30,00 - 95,77	
Anzahl verfeinerter Parameter	47	
<i>R</i> _{exp}	2,41	
<i>R</i> _{wp}	3,15	
<i>R</i> _p	2,48	

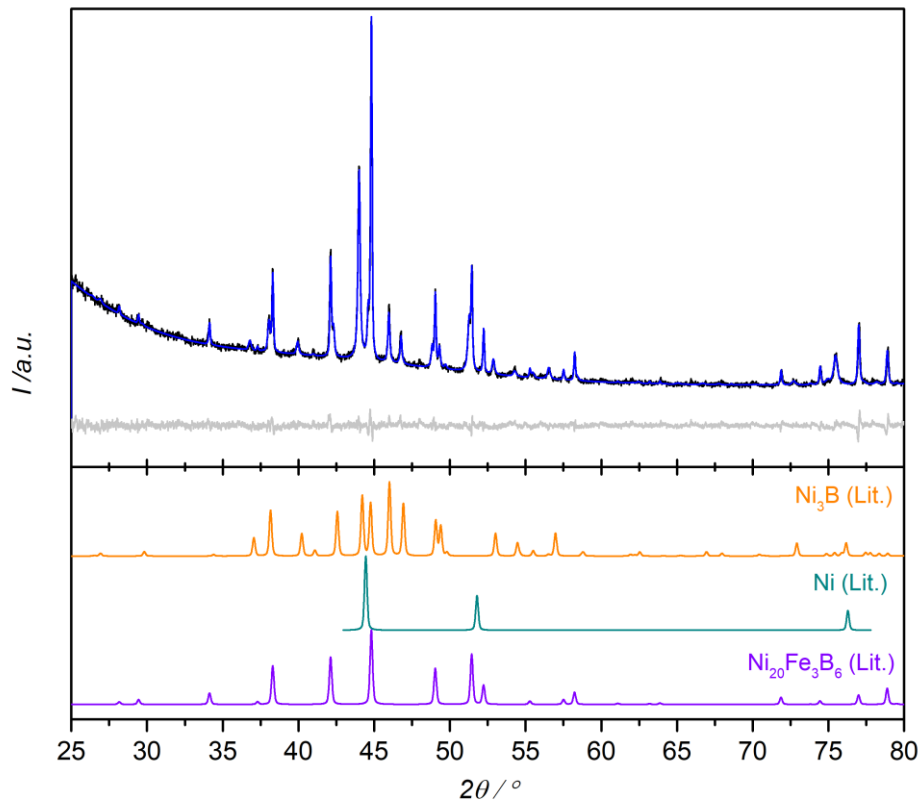


Abbildung 24: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von nanopartikulärem Zielprodukt „(Ni_{0,8}Fe_{0,2})₃B“ (schwarz) mit berechneter Kurve (blau) und Differenzkurve (grau), darunter Ni₃B^[134] (orange), Ni^[137] (türkis) und Ni₂₀Fe₃B₆^[136] (violett).

Tabelle 12: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von nanopartikulärem Zielprodukt „(Ni_{0,8}Fe_{0,2})₃B“ auf Basis der Literaturdaten von Ni₃B^[128], Ni₂₀Fe₃B₆^[136] und Ni^[137].

Strukturmodell	(Ni/Fe) ₃ B	Ni/Fe	Ni ₂₀ Fe ₃ B ₆
Phasenanteil/ Gew.-%	33,7(2)	19,3(1)	47,0(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	152,70(2)	45,13(6)	1157,41(7)
Gitterparameter/ Å	<i>a</i> = 5,2512(9) <i>b</i> = 6,6196(5) <i>c</i> = 4,4008(1)	<i>a</i> = 3,5604(9)	<i>a</i> = 10,4993(7)
Kristallographische Dichte/ g cm ⁻³	8,1140(1)	8,6370(1)	8,0700(1)
Nullpunktverschiebung/ °2θ		0,003(5)	
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev		10	
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics		8	
Verfeinerungsbereich/ °2θ		25 - 95,77	
Anzahl verfeinerter Parameter		29	
<i>R</i> _{exp}		1,49	
<i>R</i> _{wp}		3,56	
<i>R</i> _p		2,66	
GOF		2,39	

Das Produkt mit der nominellen Zusammensetzung (Ni_{0,9}Fe_{0,1})₃B enthielt demnach 20 % Nickel als Nebenphase. Die Verbindung der nominellen Zusammensetzung (Ni_{0,8}Fe_{0,2})₃B wies nur einen Anteil von 33 % von der gewünschten Phase (Ni/Fe)₃B auf. Zu welchem Anteil Eisen in die Ni₃B-Phase eingebaut wurde konnte nicht bestimmt werden. Die Hauptphase (47 %) war Ni₂₀Fe₃B₆. Die Synthese phasenreiner ternärer Übergangsmetallboride mit M₃B-Struktur konnte in Lösungsmitteln nicht realisiert werden.

3.1.2.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Das Eisen zu Nickel Verhältnis der Proben von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ wurde röntgenspektroskopisch bestimmt und in Tabelle 13 mit dem aus der Einwaage verglichen. Hierbei wurde eine gute Übereinstimmung gefunden.

Tabelle 13: Mittels EDX bestimmter Eisenanteil x der Proben von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Nominelle Zusammensetzung	x (Einwaage)	x (EDX)
Ni_2B	0	-
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	0,1	$0,1106 \pm 0,0258$
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	0,2	$0,1980 \pm 0,0263$
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	0,3	$0,3027 \pm 0,0299$
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	0,4	$0,4267 \pm 0,0192$
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	0,5	$0,5283 \pm 0,0189$
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	0,6	$0,6715 \pm 0,0251$
$(\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	0,7	$0,7645 \pm 0,0285$
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	0,8	$0,8458 \pm 0,0231$
$(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	0,9	$0,9291 \pm 0,0224$
Fe_2B	1	-

Analog wurde das Eisen zu Nickel Verhältnis der Proben von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ bestimmt. Tabelle 14 zeigt eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 14: Mittels EDX bestimmter Eisenanteil x der mikrokristallinen Proben von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$.

Nominelle Zusammensetzung	x (Einwaage)	x (EDX)
Ni_3B	0	-
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$	0,1	$0,0999 \pm 0,0772$
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$	0,2	$0,1894 \pm 0,0791$

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden die mittleren Partikelgrößen sowie die Partikelgrößenverteilungen der Produkte bestimmt, nachdem die Proben in der Wolframcarbid-Kugelmühle 15 Minuten bei einer Frequenz von 20 Hz zermahlen worden waren. Es wurden hierzu jeweils 200 Partikel pro Probe vermessen. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 15: Durchschnittliche Partikelgrößen der mikrokristallinen Proben $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$).

Nominelle Zusammensetzung	Partikelgröße/ μm	Nominelle Zusammensetzung	Partikelgröße/ μm
Ni_2B	$34,97 \pm 33,26$	Ni_3B	$26,55 \pm 24,98$
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	$23,28 \pm 27,29$	$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$	$32,97 \pm 30,09$
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	$31,91 \pm 24,36$	$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$	$13,51 \pm 9,57$
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	$21,49 \pm 13,75$		
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	$29,97 \pm 24,63$		
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	$5,65 \pm 3,78$		
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	$29,11 \pm 29,33$		
$(\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	$25,69 \pm 25,06$		
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	$29,95 \pm 25,95$		
$(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	$27,41 \pm 25,66$		
Fe_2B	$16,31 \pm 12,68$		

Die durchschnittlichen Partikelgrößen erwiesen sich für alle Proben ähnlich und lagen im Bereich von $30 \mu\text{m}$. Die Probe mit der nominellen Zusammensetzung von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ zeigte hierbei eine signifikante Abweichung in der Partikelgröße, weshalb diese hier näher betrachtet wird. Hierzu wurden einzelne Partikel röntgenspektroskopisch untersucht und in Abbildung 25 gezeigt. Hier sind einzelne Partikel markiert, deren Zuordnung zu den jeweiligen Atomverhältnissen in Tabelle 16 erfolgt.

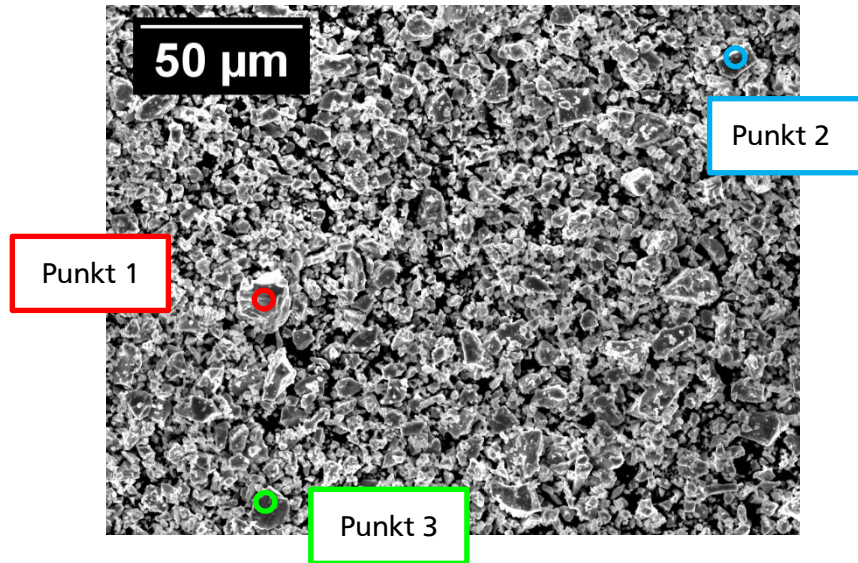


Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ mit drei Punkten, an denen EDX-Messungen durchgeführt wurden.

Tabelle 16: Atomprozent der EDX-Messungen von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$.

Punkt	Atom% (Ni)	Atom% (Fe)
1	$32,55 \pm 6,59$	$67,45 \pm 3,61$
2	$51,66 \pm 5,10$	$48,34 \pm 4,28$
3	$40,32 \pm 6,83$	$59,68 \pm 4,09$

Anhand der EDX-Messungen wird deutlich, dass es sich bei $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ nicht um eine homogene Probe handelt. Die einzelnen Partikel wiesen Abweichungen von der Bereichsmessung auf, bei der in diesem Ausschnitt 52,82 Atom% Eisen erhalten wurde. Im Mittel wird damit die Produktzusammensetzung beschrieben. Die Punktmessungen ergeben eine Abweichung des Eisenanteils von etwa 10 - 20 %. Hierbei handelt es sich folglich um ein Phasengemisch. Dies deckt sich mit dem Auftreten von Doppelreflexen im Röntgenpulverdiffraktogramm. Im Folgenden wird diese Probe dennoch als $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ benannt. Alle Proben der Zusammensetzung $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ mit $0,3 \leq x \leq 0,8$ weisen dieses Verhalten auf.

Ausgewählte Proben von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ wurden zu Presslingen verdichtet und ihre Oberflächen poliert. Die Oberflächenbeschaffenheit wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie überprüft. In Abbildung 26 sind Aufnahmen von Ni_2B , $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ und Fe_2B gezeigt. Es sind flache Oberflächen erkennbar, in denen nur kleine Unebenheiten vorhanden sind.

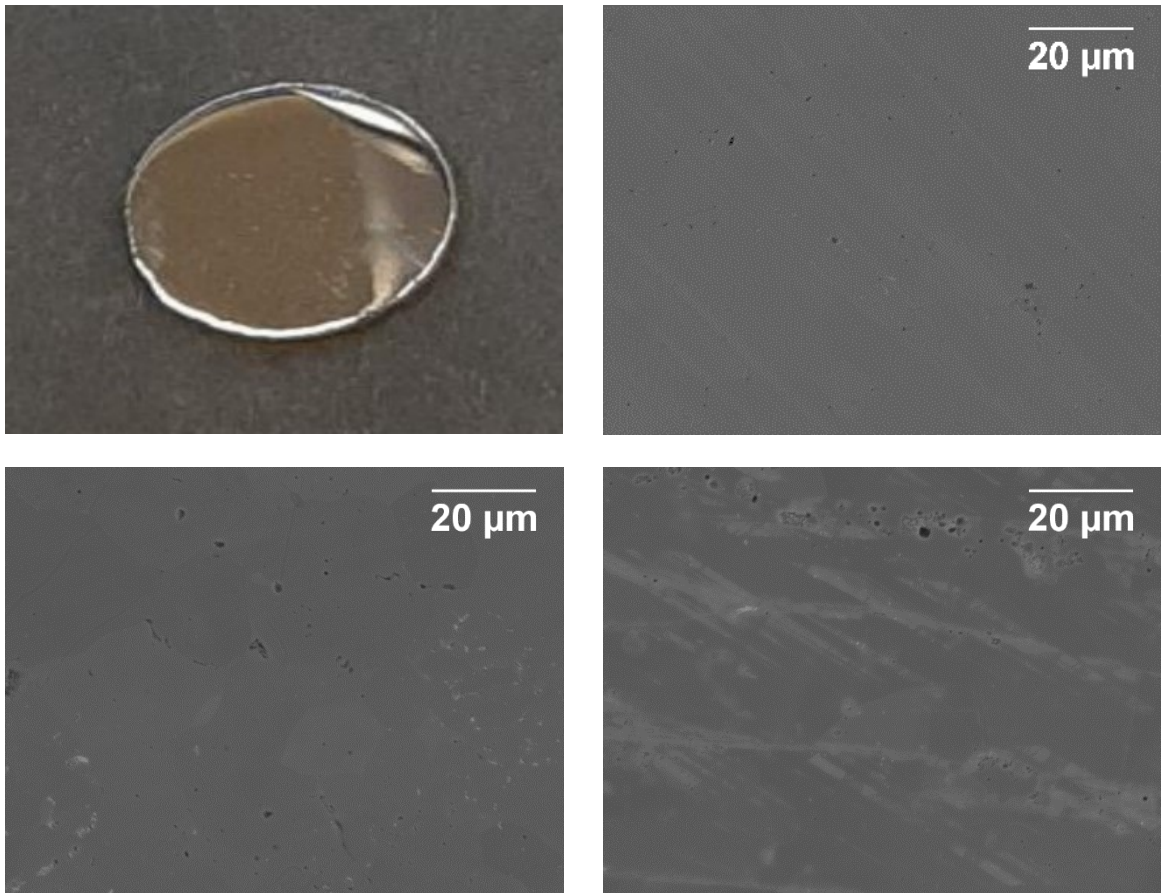


Abbildung 26: Bild von Ni_2B -Pressling (links oben) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von verdichteten Proben von Ni_2B (rechts oben), $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ (links unten) und Fe_2B (rechts unten).

Für $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ -Presslinge wurden wiederum EDX-Messungen an verschiedenen Punkten durchgeführt. Die einzelnen Punkte sind in Abbildung 27 dargestellt, die Zuordnung erfolgt in Tabelle 17.

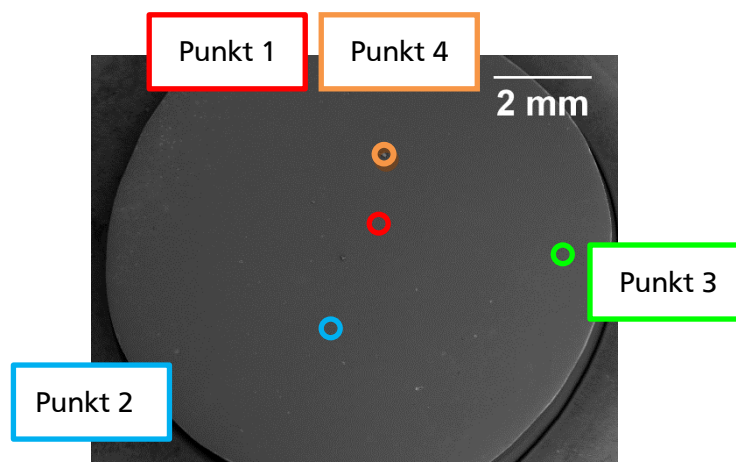


Abbildung 27: Rasterelektronische Aufnahme von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ -Pressling mit Punkten, an denen EDX-Messungen durchgeführt wurden.

Tabelle 17: Atomprozent der EDX-Messungen am $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ -Pressling.

Punkt	Atom% (Ni)	Atom% (Fe)
1	$54,27 \pm 3,53$	$45,73 \pm 2,66$
2	$50,83 \pm 4,44$	$49,17 \pm 3,22$
3	$51,05 \pm 3,85$	$48,95 \pm 2,88$
Punkt	Atom% (O)	Atom% (Si)
4	$72,47 \pm 8,44$	$27,53 \pm 3,92$

Die EDX-Messung am Punkt 4 wies auf SiO_2 hin, das von Verunreinigungen des Polierens herrühren kann. Am Pressling wiesen die einzelnen Punktmessungen eine Abweichung von 5 Atom% Eisen auf, die in der Größenordnung des Messfehlers der Methode lagen. Die Probe war somit homogen.

Die Verhältnisse von Eisen zu Nickel in $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ -Pulvern mit $x = 0,1$ oder $0,2$ wurden anhand von EDX-Bereichsmessungen bestimmt. Die erhaltenen Atomverhältnisse sind in Tabelle 18 gelistet, sie lagen im erwarteten Bereich. Eine Ausnahme stellte mikrokristallines $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$ dar, hier war nur etwa 15 Atom% Eisen vorhanden.

Tabelle 18: Mittels EDX bestimmter Eisenanteil x der Proben von nanopartikulärem und mikrokristallinem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0,1; 0,2$).

Nominelle Zusammensetzung	x (EDX)	x (EDX)
	nanopartikulär	mikrokristallin
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$	$0,0999 \pm 0,0772$	$0,0805 \pm 0,0282$
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$	$0,1894 \pm 0,0253$	$0,1540 \pm 0,0232$

3.1.2.4.3 Mößbauerspektroskopische Untersuchung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$

Es wurden mößbauerspektroskopische Untersuchungen an kristallinen Pulvern der nominellen Zusammensetzung $(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ und $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 28 dargestellt. Die zugehörige Isomerieverschiebung δ_{iso} , *second order Doppler shift* δ_{SOD} , magnetisches Hyperfeinfeld H und Signalfäche A der jeweiligen Probe werden in Tabelle 19 und 20 aufgelistet.

$(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ zeigt ein Signal in Form eines Sextettes, wie von Cooper *et al.*^[138] beschrieben. Der Literatur zufolge handelt es sich demnach um die tetragonale Modifikation mit Fe_2B -Struktur. Die als $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ bezeichnete Probe zeigt eine Dublett-Aufspaltung, welches für ein Monoborid typisch wäre. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.2.4.1) zeigen jedoch, dass es sich auch hier um die tetragonale Modifikation mit Fe_2B -Struktur handelt. Die Dublett-Aufspaltung ist stattdessen auf einen Übergang von ferromagnetischem zu paramagnetischem Verhalten zurückzuführen. Für $(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ zeigten DeYoung *et al.*^[139] ferromagnetisches Verhalten und eine Curie-Temperatur von 345 K^[140]. Mit abnehmendem Eisengehalt nimmt die Curie-Temperatur ab.^[140] Ni_2B zeigt bei Raumtemperatur paramagnetisches Verhalten.^[124] Für $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ ist daher anzunehmen, dass die Curie-Temperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt und daher paramagnetisches Verhalten zeigt.

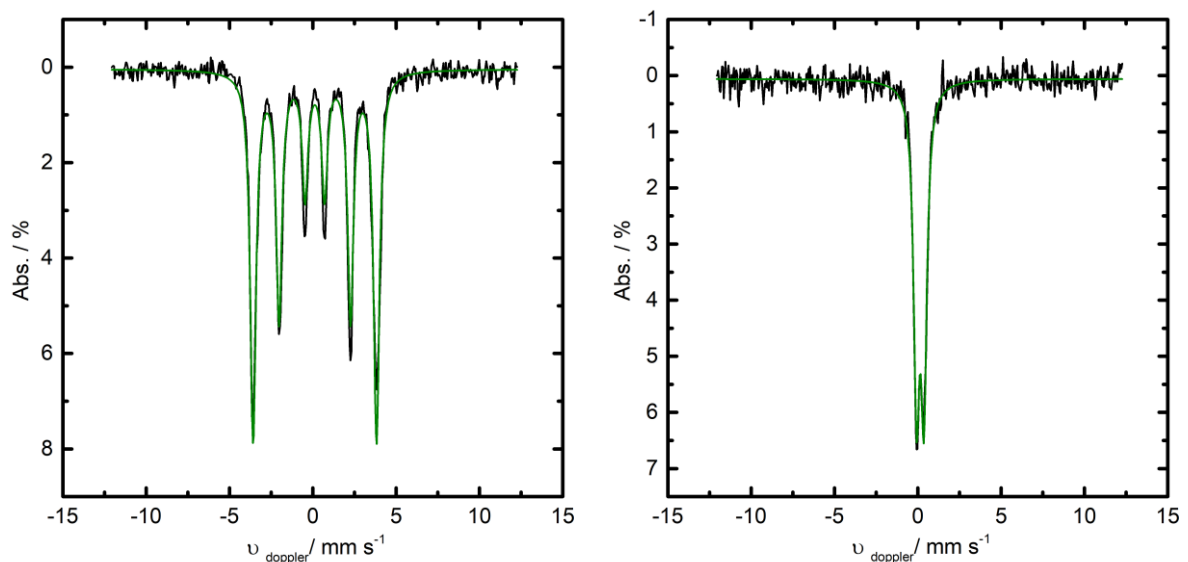


Abbildung 28: Gemessene (schwarz) und angepasste (grün) Mößbauerspektren von Proben der nominellen Zusammensetzungen $(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ (links) und $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ (rechts).

Tabelle 19: Isomerieverschiebung δ_{iso} , *second order Doppler shift* δ_{SOD} und Signalfäche A der Fe⁵⁷-Möbbauserspektroskopie von (Ni_{0,7}Fe_{0,3})₂B.

$\delta_{iso}/\text{mm s}^{-1}$	$\delta_{SOD}/\text{mm s}^{-1}$	A/ counts*mm s ⁻¹
0,1415(71)	0,442(11)	15390(330)

Tabelle 20: Isomerieverschiebung δ_{iso} , *second order Doppler shift* δ_{SOD} , magnetisches Hyperfeinfeld H und Signalfäche A der Fe⁵⁷-Möbbauserspektroskopie von (Ni_{0,1}Fe_{0,9})₂B.

$\delta_{iso}/\text{mm s}^{-1}$	$\delta_{SOD}/\text{mm s}^{-1}$	H/ T	A/ counts*mm s ⁻¹
0,1163(24)	0	22,967(16)	69970(870)

3.1.2.4.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Nickeleisenborid-Presslingen

Mittels XPS-Messungen wurden (Ni_{1-x}Fe_x)₂B-Presslinge ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1$) analysiert. Der Pressling wurde vor und nach den elektrochemischen Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.2.5.1) analysiert. Abbildung 29 zeigt die gemessenen Spektren exemplarisch für die Probe (Ni_{0,5}Fe_{0,5})₂B.

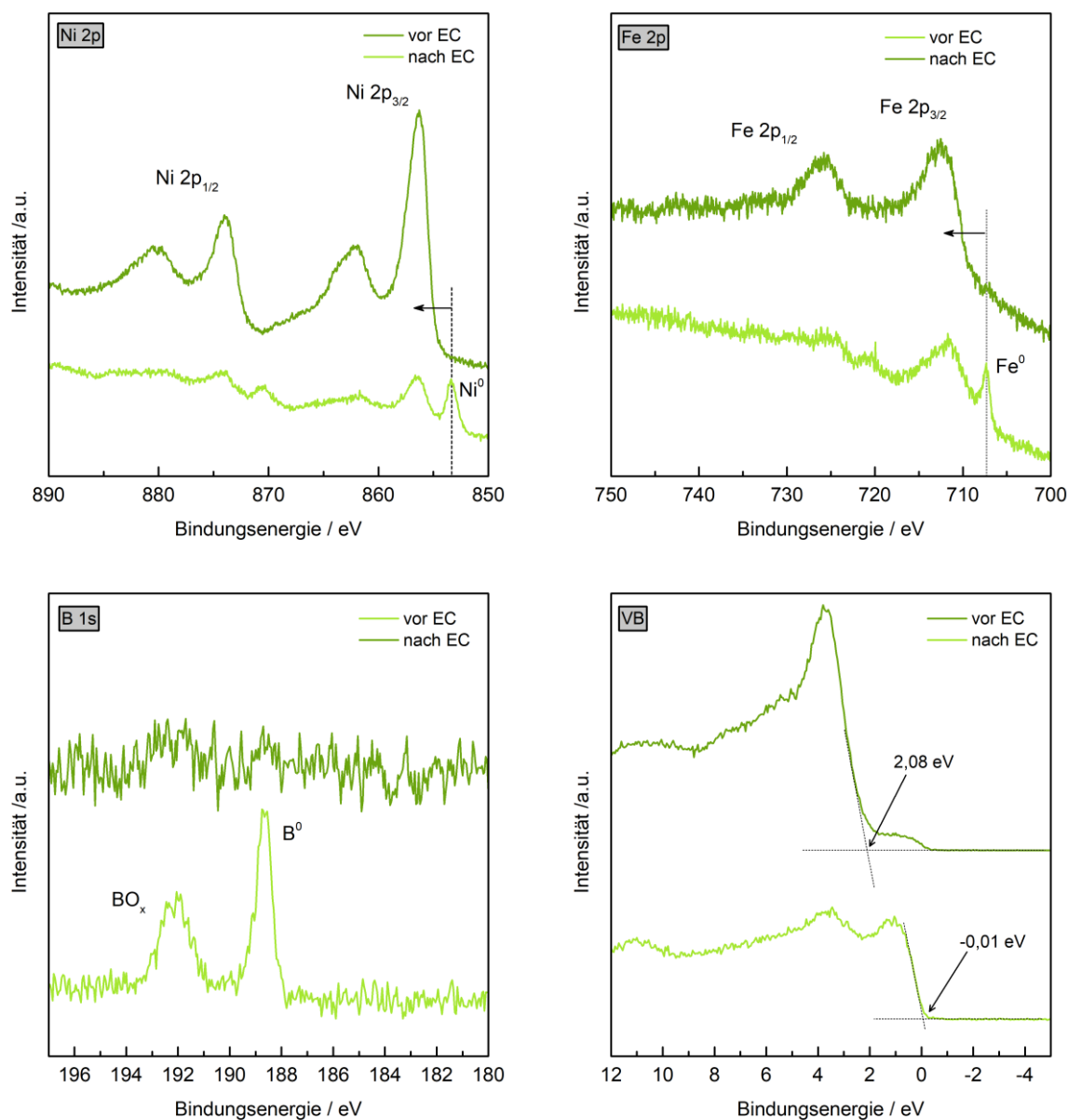


Abbildung 29: XP-Spektren von Ni 2p, Fe 2p, B 1s und dem Valenzband (VB) von $(\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{B}$ vor und nach der elektrochemischen Charakterisierung (EC). Als Referenz ist in den Spektren jeweils das Signal der nicht oxidierten Spezies markiert. Für das Valenzband ist zusätzlich die Bestimmung des Onsets der Valenzbandkante gezeigt.

Für Ni in $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ wird die Oxidationsstufe Null erwartet.^[132,141] Für alle Proben zeigten die Ni 2p (850 bis 890 eV) Signale der erwarteten Oxidationsstufe. Masa *et al.*^[132] wies für die Nickelborid-Katalysatoren Ni_xB die Existenz von Ni(OH)₂ und NiOOH nach, bei denen Nickel im Oxidationszustand Ni^{+II} bzw. Ni^{+III} vorlag. In den hier aufgenommenen Spektren wurden ebenfalls Signale von Ni^{+II} detektiert. Ni^{+III} konnte in den Spektren nicht nachgewiesen werden, da sich dieses nur während der elektrochemischen Untersuchung reversibel aus Ni^{+II} bildet und

daher nur mittels *in operando*-Methoden nachgewiesen werden kann. Für die nachfolgende Quantifizierung werden diese Zuordnungen angenommen.

Zur Quantifizierung der Oxidationszustände werden Messungen vor der elektrochemischen Charakterisierung verwendet. Nach Abzug des Untergrundes nach Shirley werden jeweils Referenzkurven angepasst. Abbildung 30 zeigt die gemessenen Spektren der Ni 2p-Kanten, sowie die angepassten Kurven der Proben. Die der Anpassung an Ni⁰ zugrundeliegende Referenzkurve (rot) wurde mit elementarem Nickel, dessen Oberfläche zuvor durch Argon-Sputtern im Vakuum (10 Minuten bei 3 keV und 10 mA) gereinigt wurde, aufgenommen. Die Referenzkurve für Ni^{+II} (grün) wurde an einer elektrochemisch vollständig in Ni(OH)₂ umgewandelten Probe bestimmt. Die dargestellten Differenzkurven zeigen, dass die resultierenden Anpassungen nur geringe Unterschiede zwischen Messung und Anpassung aufweisen. Analog wurde dies für die B- und Fe-Kanten durchgeführt.

Die Integrale der Nickel- bzw. Eisen-Kanten und Bor-Kanten ergeben nach Anwendung spezifischer Korrekturfaktoren (nach Scofield^[142,143] für Ni 2p 22,18 bzw. für Fe 2p 16,42 und für B 1s 0,486) und unter Verwendung der energieabhängigen Transmissionsfunktion des Analysators das Eisen zu Nickel Verhältnis sowie Verhältnisse der Nickel-Oxidationszustände und das Metall zu Bor Verhältnis, die in Tabelle 21 angegeben sind.

Tabelle 21: Mittels XPS bestimmtes Eisen zu Nickel Verhältnis der (Ni_{1-x}Fe_x)₂B-Presslinge, Verhältnis der Oxidationszustände des Nickels, sowie das Verhältnis von Metall zu Bor.

Nominelle Zusammen- setzung	Verhältnis		Verhältnis		Verhältnis M:B
	Ni/ %	Fe/ %	Ni ⁰ / %	Ni ^{+II} / %	
Ni ₂ B	100	-	51,1	48,9	59,5:40,5
(Ni _{0,9} Fe _{0,1}) ₂ B	81,5	18,5	72,3	27,7	67,6:32,4
(Ni _{0,8} Fe _{0,2}) ₂ B	72,6	27,4	41,0	59,0	63,5:36,5
(Ni _{0,7} Fe _{0,3}) ₂ B	50,0	50,0	21,8	78,2	67,0:33,0
(Ni _{0,6} Fe _{0,4}) ₂ B	44,8	55,2	18,0	82,0	65,7:34,3
(Ni _{0,5} Fe _{0,5}) ₂ B	44,4	55,6	43,9	56,1	64,2:35,8
Fe ₂ B	-	100	-	-	61,3:38,7

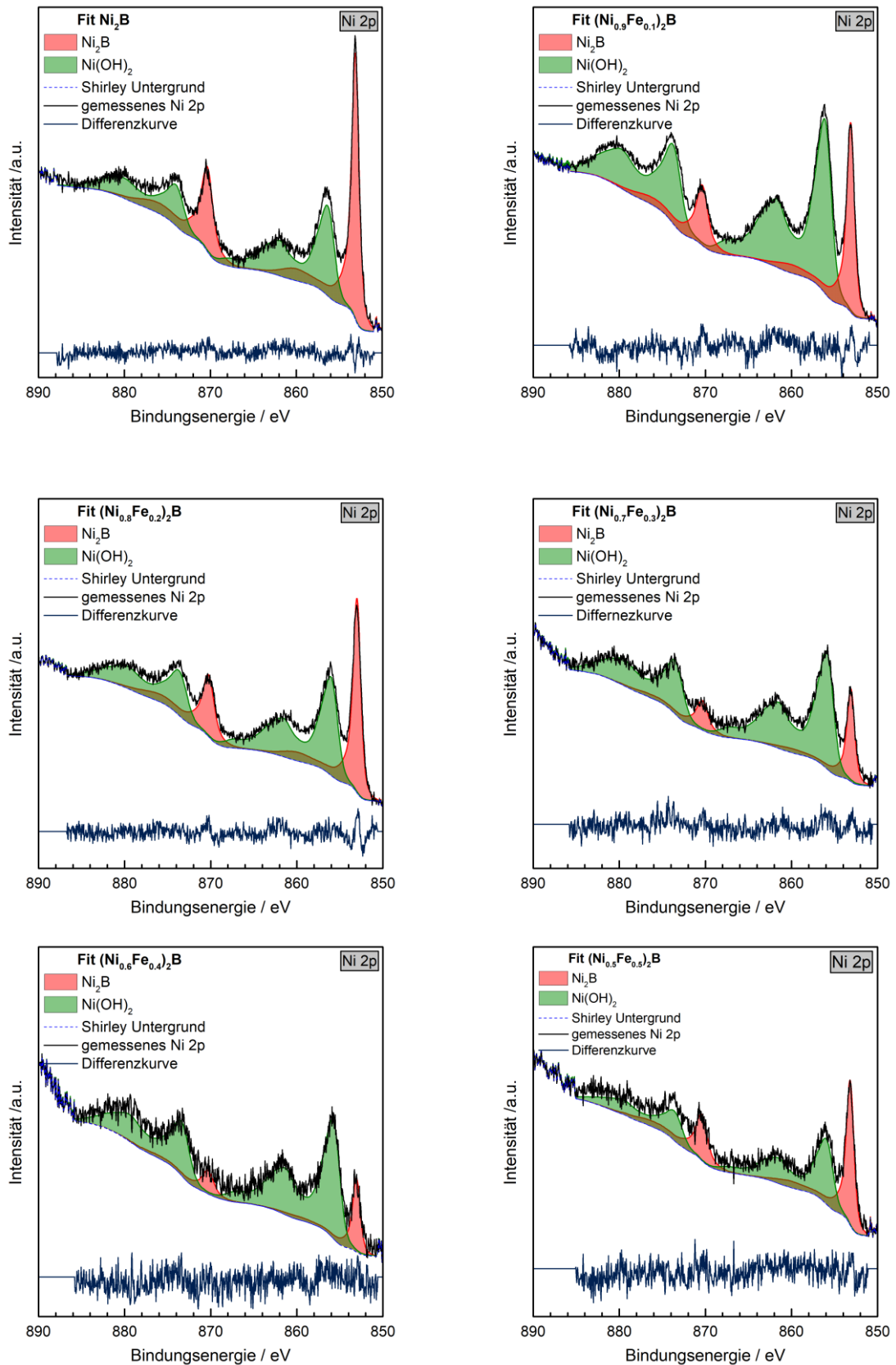


Abbildung 30: Ni 2p-Kanten (850 bis 890 eV) von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Presslingen ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). Zusätzlich gezeigt ist der Shirley-Untergrund sowie die angepassten Integrale für Ni^0 (rot) bzw. Ni^{2+} (grün).^[94] Die Differenzkurven zeigen den Unterschied der gemessenen und berechneten Kurve.

Die mit XPS-Messungen ermittelten Eisenanteile stimmen für Proben mit Fe-Gehalten bis $x = 0,2$ mit den auf Basis der Einwaagen erwarteten überein. Im Bereich von $x = 0,3$ bis $0,5$ werden hingegen etwa gleiche Anteile von Nickel und Eisen mit XPS ermittelt, sodass sich somit die Zusammensetzung der Oberfläche vom Volumenmaterial bei den Proben von $x = 0,3$ und $0,4$ unterscheiden. Das Verhältnis von Metall zu Bor entspricht bei allen Proben etwa dem erwarteten Verhältnis von 2:1.

Wie oben erwähnt wurde Nickel in den Oxidationsstufen +2 und null gefunden. Die Verhältnisse von Ni^{+II} und Ni^0 variieren stark und waren wahrscheinlich auf die Oxidation der Oberflächen durch Luftsauerstoff zurückzuführen.

Beim Vergleich der XP-Spektren vor und nach der elektrochemischen Untersuchung der Probe (siehe Abbildung 29) wurde bei den 2p-Kanten von Nickel und Eisen nach den elektrochemischen Untersuchungen eine Verschiebung der Signale zu größeren Bindungsenergien beobachtet. Dies weist auf die Oxidation dieser Metalle hin. Das B 1s-Spektrum zeigt zudem, dass nach der elektrochemischen Untersuchung kein Bor auf der Oberfläche detektiert werden konnte. Die XPS-Analyseergebnisse weisen darauf hin, dass die Oberfläche der Katalysatoren von einer oxidierten, eisen- und nickelhaltigen Schicht bedeckt war. Diese Vermutung wird ebenfalls durch den Vergleich des Valenzband-Spektrums vor und nach der elektrochemischen Untersuchung gestützt. Hier wurde vorher der Onset bei $-0,01$ eV beobachtet, der auf metallisches Verhalten von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ zurückzuführen ist. Nach der elektrochemischen Untersuchung war der Onset bei $2,08$ eV, wie es typischer Weise für nichtleitende Oxide zu erwarten ist.

3.1.2.5 Elektrochemische Untersuchungen

3.1.2.5.1 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$

Für die Untersuchung der elektrokatalytischen Aktivität bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion im basischen Elektrolyten wurden die Eisennickelboride wie in Kapitel 2.3.2.3 beschrieben vermessen. Zusätzlich wurde direkt im Anschluss der Durchführung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ein Cyclovoltammogramm zwischen 1,0 und 1,9 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} aufgezeichnet. In Abbildung 31 sind die Cyclovoltammogramme (Messzyklus Nr.10, Kapitel 2.3.2.3) von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) nach der Konditionierung dargestellt. Anhand der Kurvenverläufe ist erkennbar, dass mit zunehmendem Eisenanteil bis $x \approx 0,5$ höhere Stromdichten erreicht wurden. Die maximale Stromdichte von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ lag bei 122 mA cm^{-2} . Bei Eisenanteilen $x > 0,5$ wurden geringere Stromdichten erreicht. Fe_2B hatte die niedrigste Stromdichte, was bedeutet, dass diese Phase die geringste katalytische Aktivität der untersuchten Reihe zeigt.

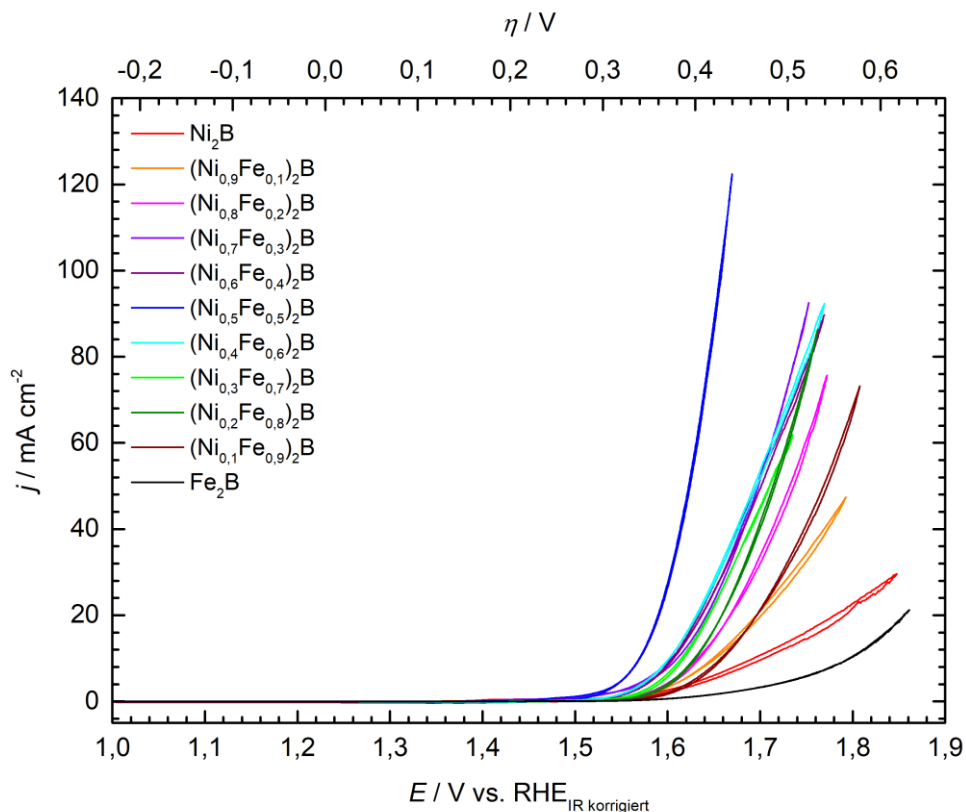


Abbildung 31: Cyclovoltammogramme von mikrokristallinen $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Dieser Verlauf lässt sich deutlicher zeigen, wenn die Überspannungen η_{10} für die feste Lösung $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ bei einer Referenzstromdichte von 10 mA cm^{-2} verglichen werden. Dies ist in Abbildung 32 dargestellt.

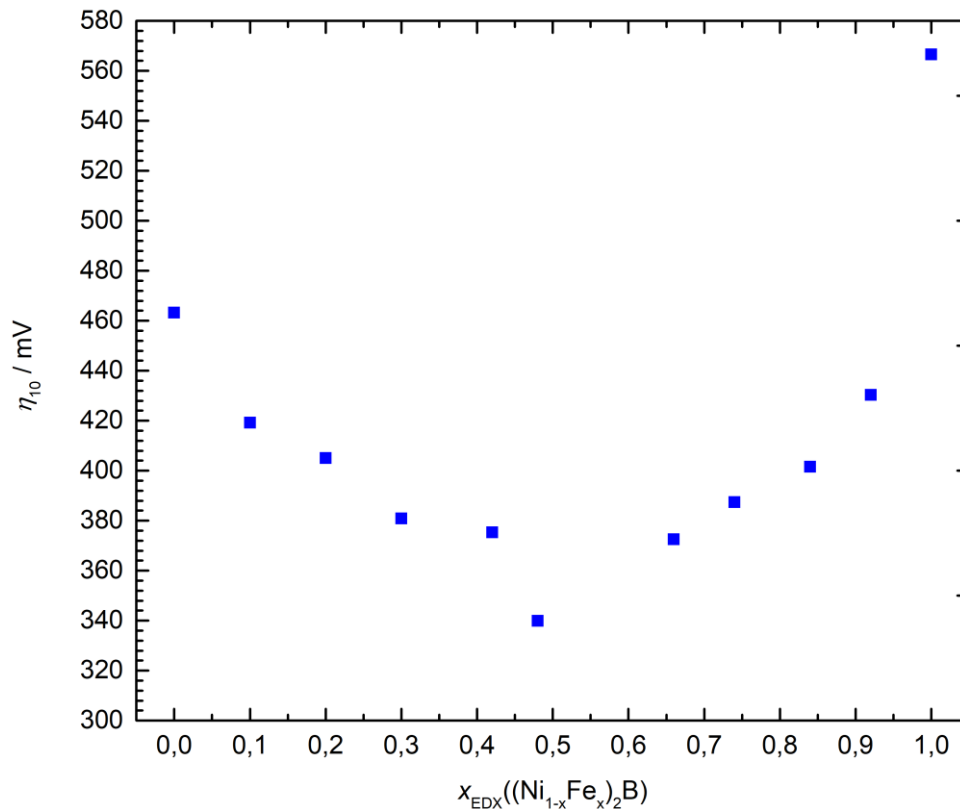


Abbildung 32: Überspannung η_{10} für $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben aufgetragen gegen den mittels EDX bestimmten Eisenanteil x_{EDX} .

Mit einem Eisenanteil von $x = 0,5$ (gemäß Einwaage) wurden für $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ mit 339 mV die geringste Überspannung erreicht. Mit zunehmenden bzw. abnehmendem Eisenanteil wurden höhere Überspannungen gemessen. Fe_2B wies mit 566 mV die höchste Überspannung auf, gefolgt von Ni_2B mit 463 mV.

Um die Aktivität von Eisenboriden besser einschätzen zu können, wurde auch das Monoborid FeB elektrochemisch untersucht und mit Fe_2B verglichen. Die Cyclovoltammogramme von Fe_2B und FeB werden in Abbildung 33 verglichen.

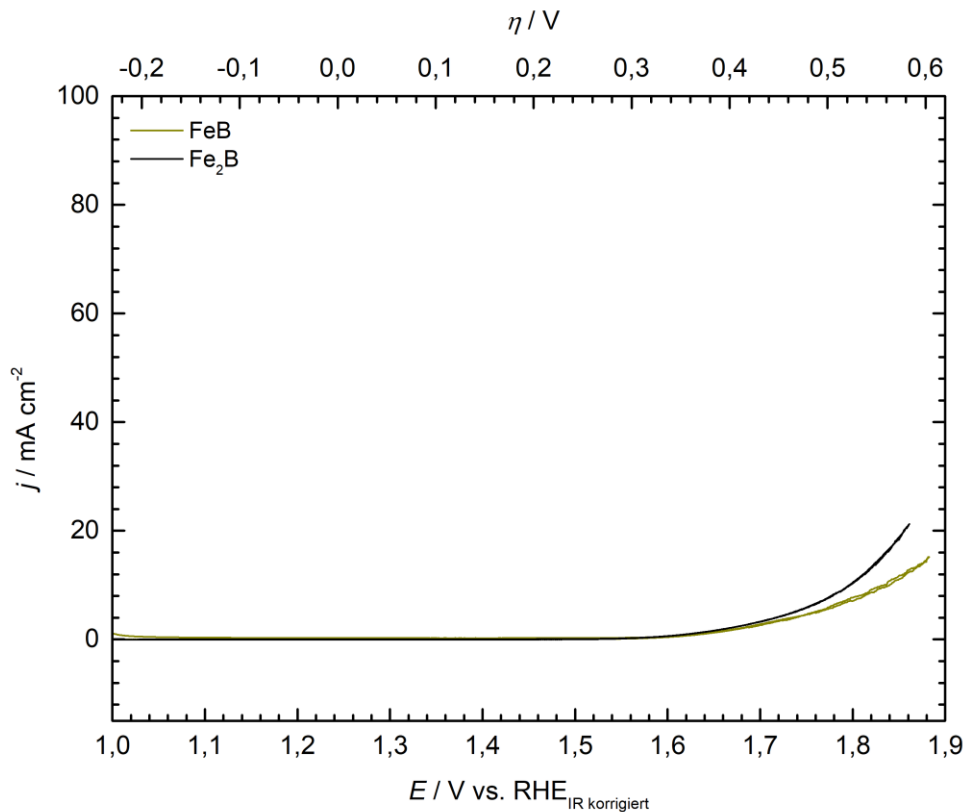


Abbildung 33: Cyclovoltammogramme von mikrokristallinen FeB- und Fe₂B-Proben im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ und einer Rotation von 1600 U min⁻¹. Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Fe₂B weist mit $\eta_{10} = 566$ mV eine geringfügig niedrigere Überspannung im Vergleich zu FeB mit $\eta_{10} = 604$ mV auf. Die selbst bei hohen Überspannungen geringe Stromdichte zeigt, dass die katalytische Aktivität dieser Eisenboride sehr gering war.

Die oben diskutierten Ergebnisse sind abhängig von der geometrischen Oberfläche der Elektrode. Durch die Präparationsweise wird jedoch keine einheitliche, planare Oberfläche des Katalysators auf der Arbeitselektrode erhalten. Das Katalysatormaterial wies unterschiedliche Partikelgrößen auf und lag unterschiedlich verteilt vor. Um die aktive Oberfläche besser zu quantifizieren, wurden die Doppelschichtkapazitäten bestimmt. Die Auftragung der Stromdichten j gegen die Vorschubgeschwindigkeiten ist in Abbildung 34 dargestellt. Die Steigungen der Geraden, entsprechen den Helmholtz-Doppelschichtkapazitäten in μF . Die erhaltenen Doppelschichtkapazitäten sowie die Überspannungen bei 10 mA cm⁻² sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

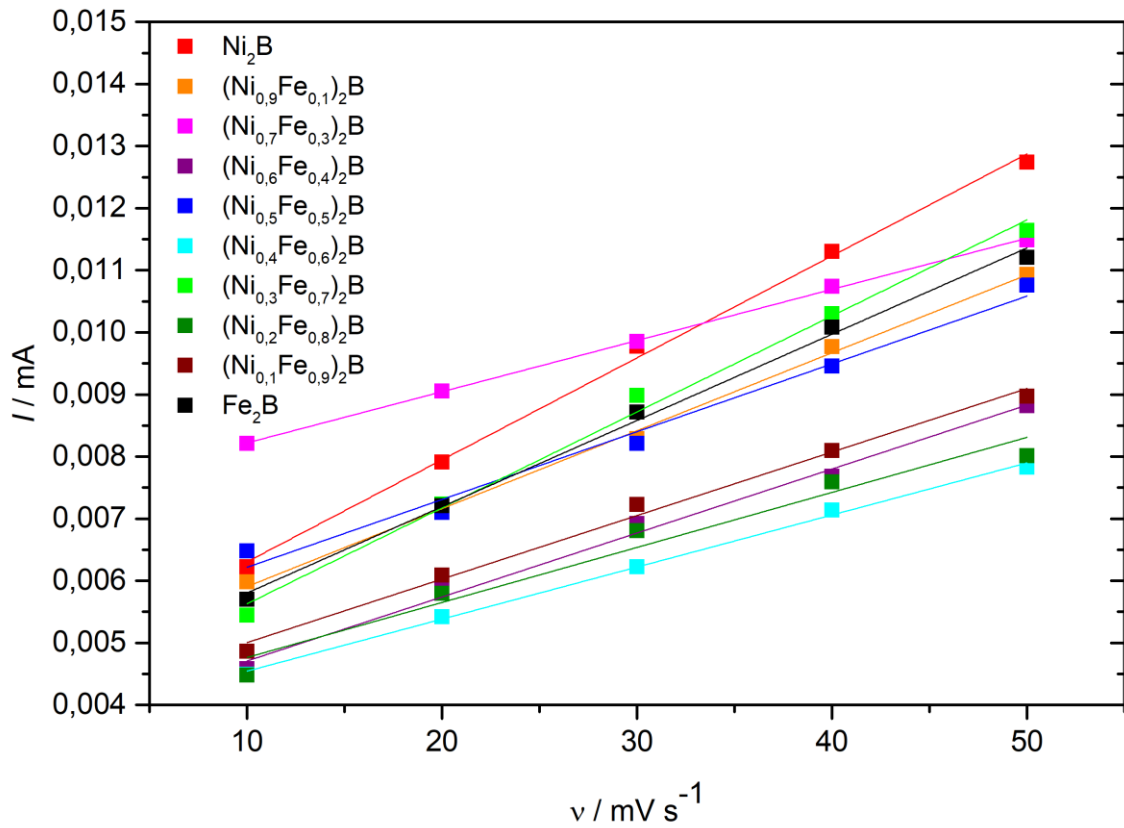


Abbildung 34: Auftragung der Stromstärke I gegen die Vorschubgeschwindigkeit, die Steigungen der Geraden ergeben die Doppelschichtkapazitäten von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Tabelle 22: Gibbs-Helmholz-Doppelschichtkapazitäten und Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} für $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Nominelle Zusammensetzung	Gibbs-Helmholz Kapazität/ μF	η_{10}/ mV
Ni_2B	164,22	463
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	125,51	419
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	90,39	405
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	82,42	380
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	103,05	375
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	109,19	339
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	83,84	372
$(\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	154,57	387
$(\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	88,64	401
$(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	102,30	430
Fe_2B	138,92	566

Die kleinste Kapazität mit $82,42 \mu\text{F}$ und damit auch Oberfläche hatte $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$. Die gemessenen Cyclovoltammogramme wurden mit diesem Wert normiert, um ihre Vergleichbarkeit zu verbessern. Die normierten Cyclovoltammogramme sowie die Auftragung der kapazitätskorrigierten Überspannungen gegen den Eisenanteil x sind in Abbildung 35 dargestellt.

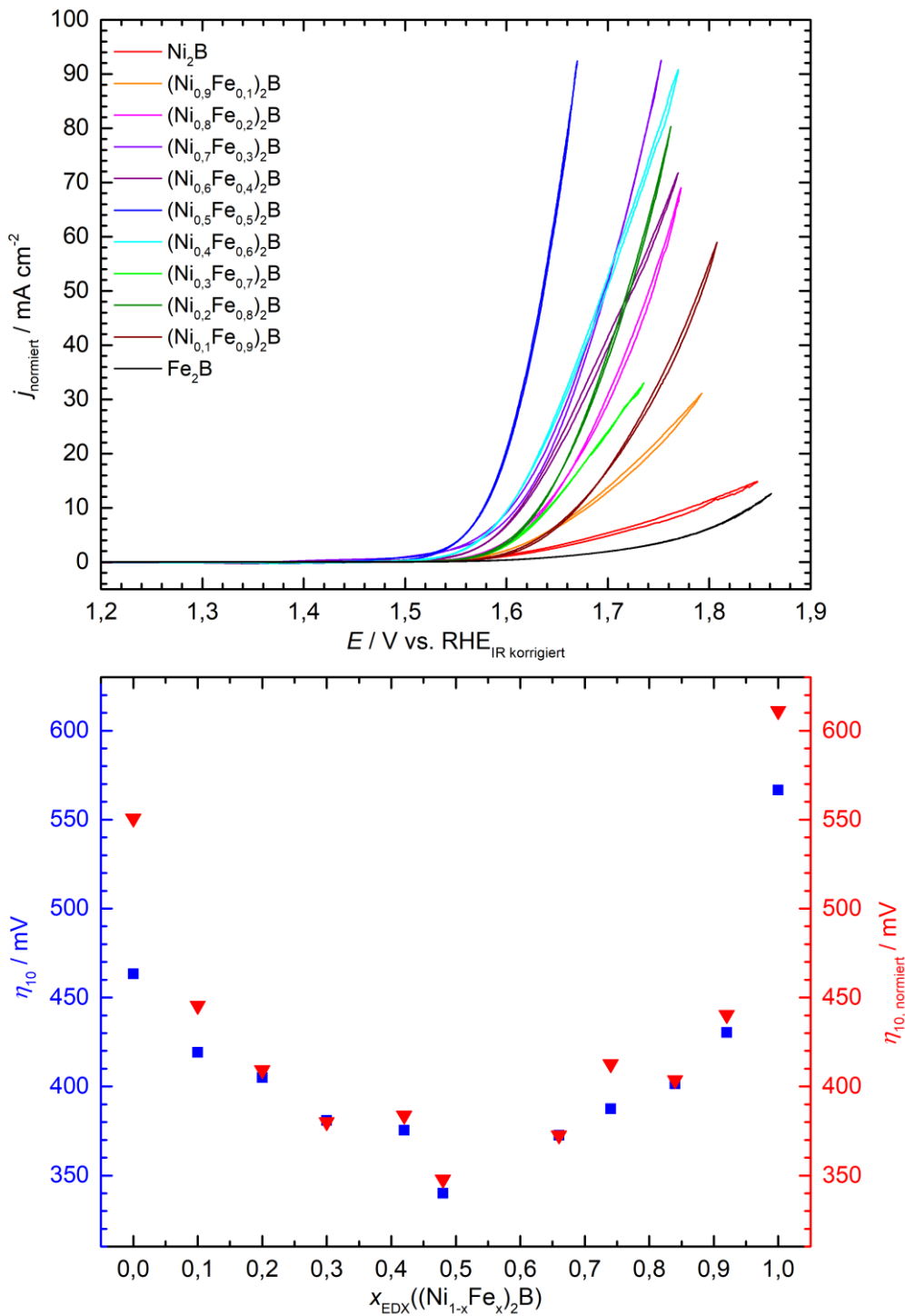


Abbildung 35: Oben: Normierte Cyclovoltammogramme von mikrokristallinen $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die normierte Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert. Unten: Auftragung der Überspannungen η_{10} und der normierten Überspannungen $\eta_{10, \text{normiert}}$ von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ gegen den mittels EDX bestimmten Eisenanteil x_{EDX} .

Die geringen Unterschiede zwischen den Auftragungen der Überspannung und der normierten Überspannung in Abbildung 35 zeigten, dass die aktive Oberfläche der Proben in den hier diskutierten Untersuchungen keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hatte. Somit wurde bestätigt, dass $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ der aktivste Katalysator der untersuchten festen Lösung $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ für die Sauerstoffentwicklungsreaktion war.

Die $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Presslinge wurden ebenfalls elektrochemisch vermessen. Die Cyclovoltammogramme bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion sind in Abbildung 36 dargestellt.

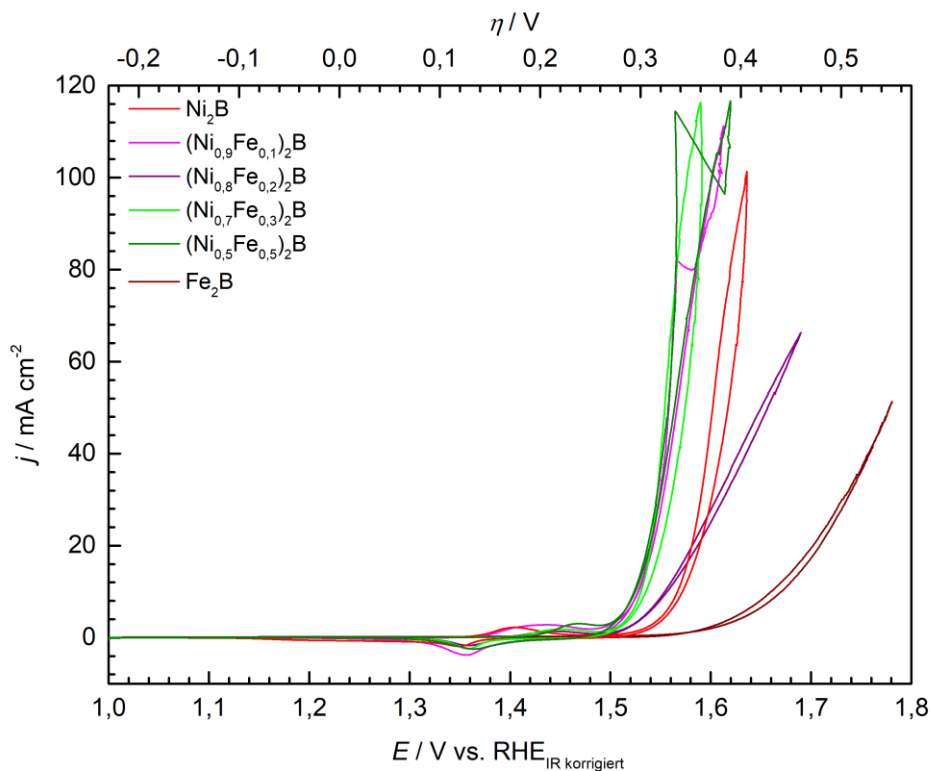


Abbildung 36: Cyclovoltammogramme der $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Presslinge ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1$) im Potentialbereich von 1,0 bis 1,8 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Wie für die pulverförmigen Proben beobachtet nahm bei den Untersuchungen der Presslinge die Spitzenstromdichte mit zunehmendem Eisenanteil bis $x = 0,5$ zu. Die Überspannungen η_{10} betragen etwa 300 mV (Tabelle 23). Die geringste Stromdichte wurde wiederum für Fe_2B gemessen.

Tabelle 23: Überspannungen η_{10} bei 10 mA cm^{-2} , gemessen an $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Presslingen.

Nominelle Zusammensetzung	η_{10}/ mV
Ni_2B	336
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	297
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	324
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	300
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	293
Fe_2B	429

Ein weiteres wichtiges Kriterium für einen elektrochemischen Katalysator ist wie zuvor erwähnt die Stabilität. Für $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$, dem aktivsten Katalysator, wurde exemplarisch mittels einer galvanostatischen Messung die Stabilität untersucht. Dazu wurde die Überspannung bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} 16 Stunden aufgezeichnet. Anschließend wurde eine cyclovoltammetrische Messung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} durchgeführt und mit der Aktivitätsmessung sowie einer Messung vor der Katalysatorkonditionierung verglichen (Abbildung 37).

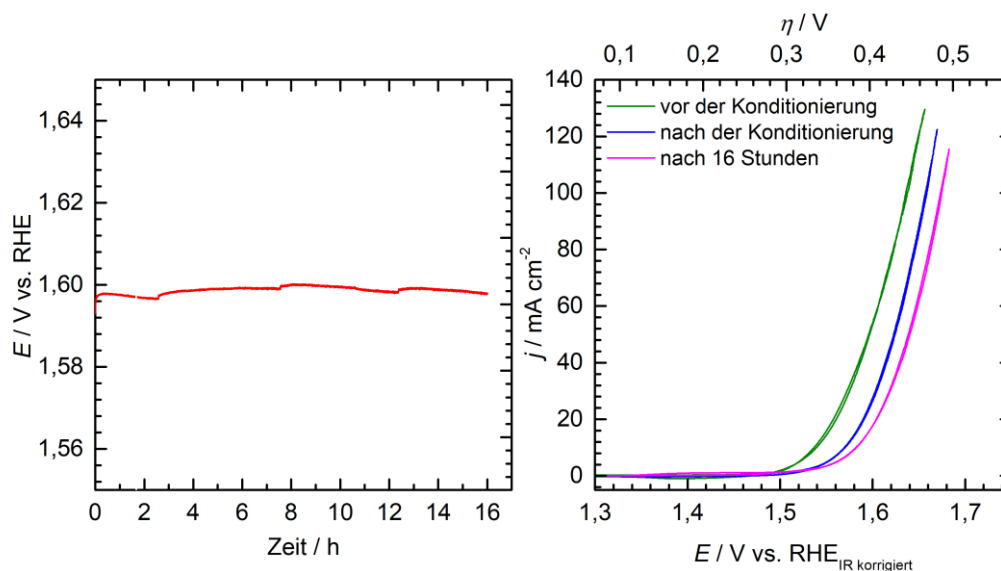


Abbildung 37: Links: Auftragung des elektrochemischen Potentials bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} gegen die Zeit von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$. Rechts: Cyclovoltammetrische Messungen von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ vor und nach der Konditionierung sowie nach der galvanostatischen Messung nach 16 Stunden. Gemessen im Potentialbereich von $1,0$ bis $1,8 \text{ V}$ in 1 M KOH -Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1}

bei einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Die Auftragung der Spannung gegen die Zeit liefert annähernd konstante Werte. $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ wies demnach nur geringen Aktivitätsverlust auf. Die Überspannung η_{10} nahm innerhalb von 16 Stunden von 339 mV auf 352 mV zu. Der Katalysator zeigte somit eine geringe Erhöhung der Überspannung.

3.1.2.5.2 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$

In den Kapiteln 3.1.2.1 und 3.1.2.2 wurde beschrieben, wie nanopartikuläre und mikrokristalline Proben der nominellen Zusammensetzung $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) erhalten wurden. Diese Proben wurden wie in Kapitel 2.3.2.3 beschrieben konditioniert, bevor Cyclovoltammogramme (Abbildung 38 und 39) bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion aufgenommen wurden ($1-1,9 \text{ V}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

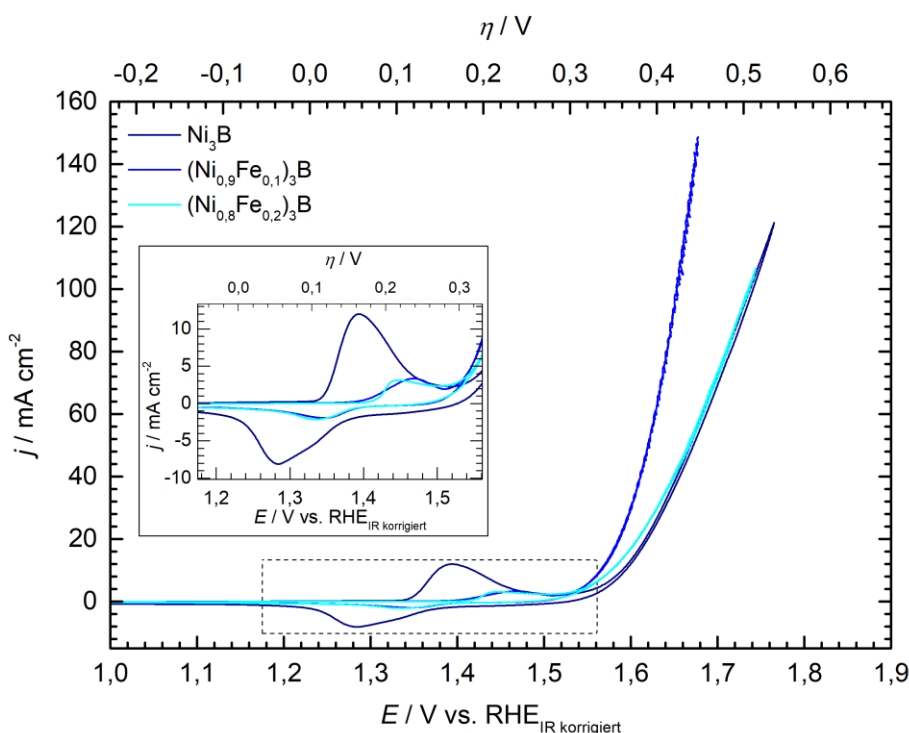


Abbildung 38: Cyclovoltammogramme von nanopartikulärem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Die Kurvenverläufe wiesen für die nanopartikulären Proben im Bereich zwischen 1,2 bis 1,5 V vs. RHE hohe Oxidations- und Reduktionspeaks auf. Ni_3B zeigte bei einer Stromdichte von

10 mA cm⁻² eine Überspannung η_{10} von 447 mV. Die Überspannung von (Ni_{0,9}Fe_{0,1})₃B betrug 337 mV, die von (Ni_{0,8}Fe_{0,2})₃B 348 mV. Die Cyclovoltammogramme der mikrokristallinen (Ni_{1-x}Fe_x)₃B sind in Abbildung 39 gezeigt.

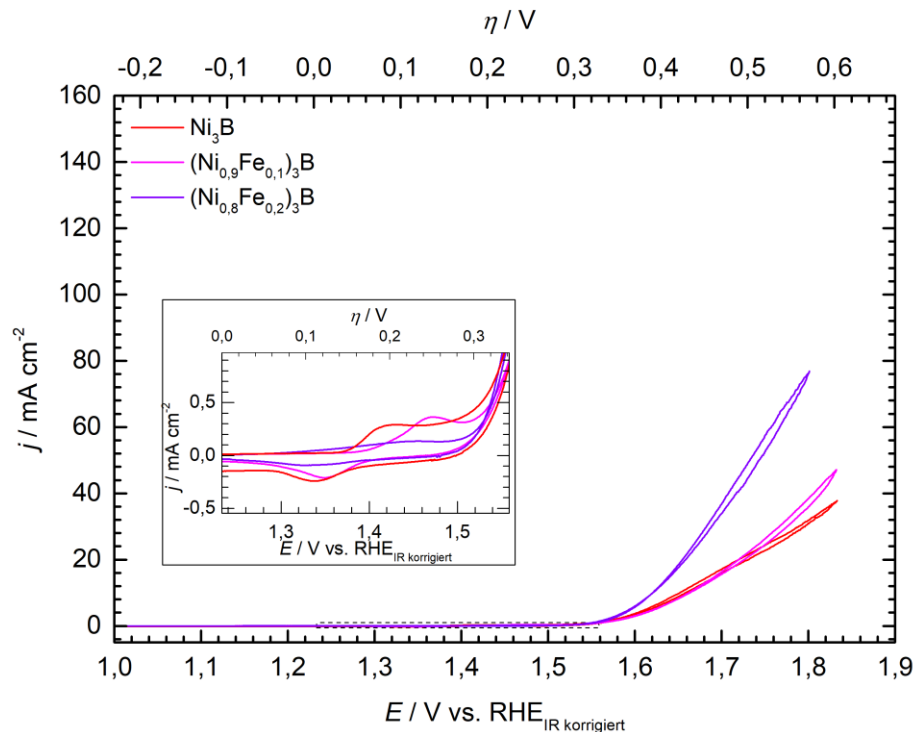


Abbildung 39: Cyclovoltammogramme von mikrokristallinem (Ni_{1-x}Fe_x)₃B ($x = 0; 0,1; 0,2$) im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ und einer Rotation von 1600 U min⁻¹. Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Für die mikrokristallinen Proben konnte beobachtet werden, dass sich mit zunehmendem Eisenanteil die Überspannung verringert. Auffällig war zudem, dass die Reduktions- und Oxidationspeaks im Bereich zwischen 1,2 bis 1,5 V vs. RHE für Fe-haltige Proben deutlich geringere Intensitäten aufwiesen. Dies deutet darauf hin, dass an den Oberflächen Oxidation und Reduktion stattfand. Die nanopartikulären Proben wurden stärker oxidiert bzw. reduziert. Die niedrigste Überspannung η_{10} liegt hier bei 348 mV von (Ni_{0,8}Fe_{0,2})₃B. Im Vergleich zu den Nanopartikeln wurden insgesamt niedrigere Spitzenstromdichten und höhere Überspannungen erreicht. Bei Ni₃B wird der umgekehrte Fall beobachtet, hier hat das nanopartikuläre Borid eine höhere Überspannung (Tabelle 24).

Tabelle 24: Überspannungen η_{10} an nanopartikulärem und mikrokristallinem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) bei 10 mA cm^{-2} .

Nominelle Zusammensetzung	η_{10}/ mV nanopartikulär	η_{10}/ mV mikrokristallin
Ni_3B	447	422
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$	336	432
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$	348	390

Zur Bestimmung der Katalysatoroberflächen auf der Elektrode, wurden die Doppelschichtkapazitäten bestimmt, um den Einfluss der Oberfläche beurteilen zu können. Die Stromdichten gegen die Vorschubgeschwindigkeiten sind in Abbildung 40 aufgetragen. Erhalten wurden dabei Geraden, deren Steigung die Gibbs-Helmholz-Doppelschichtkapazität ergibt, diese sind in Tabelle 25 aufgelistet.

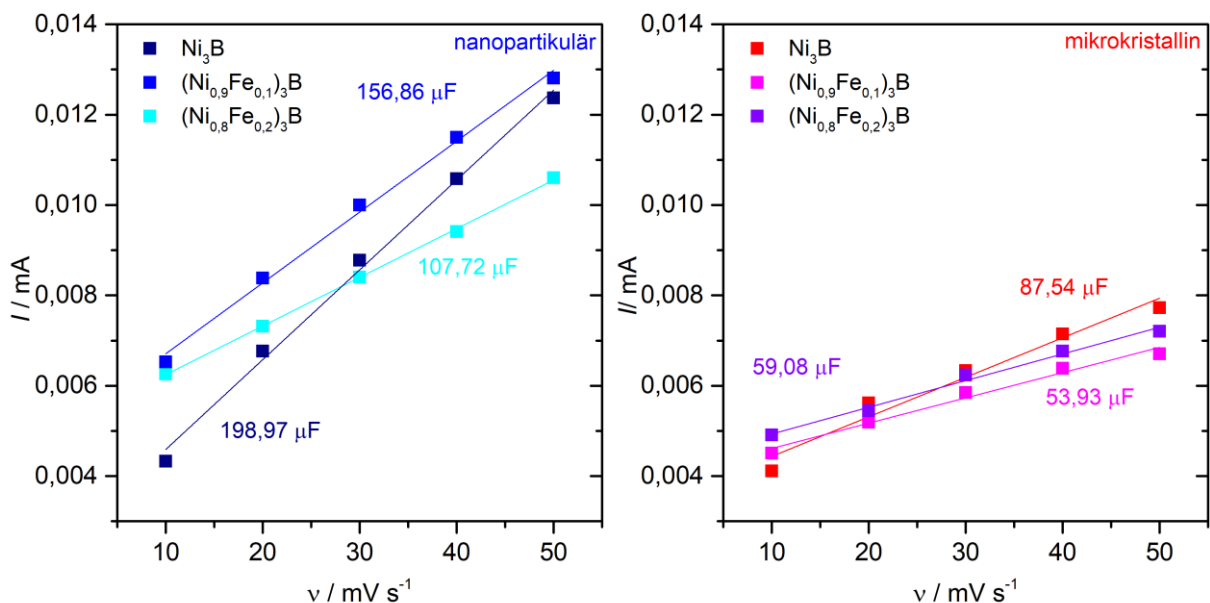


Abbildung 40: Auftragung der Stromstärken I gegen die Vorschubgeschwindigkeit v von nanopartikulärem (links) und mikrokristallinem (rechts) $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$), die Steigungen der Geraden ergeben die Doppelschichtkapazitäten.

Tabelle 25: Gibbs-Helmholz-Doppelschichtkapazität von nanopartikulärem und mikrokristallinem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$).

Nominelle Zusammensetzung	Gibbs-Helmholz Kapazität in μF nanopartikulär	Helmholz Kapazität in μF mikrokristallin
Ni_3B	198,97	87,54
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$	156,86	53,93
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$	107,72	59,08

Die Kapazitäten der nanopartikulären Eisennickelboride lagen bis zu 3x höher als die der mikrokristallinen Proben. Die nanopartikulären Proben unterscheiden sich auch untereinander in ihren Kapazitäten deutlich. Für den Vergleich wurden die cyclovoltammetrischen Messungen auf den Wert, der für die Probe mit der kleinsten Oberfläche erhalten wurde ($53,95 \mu\text{F}$), normiert. Die erhaltenen Grafiken sind in Abbildung 41 dargestellt.

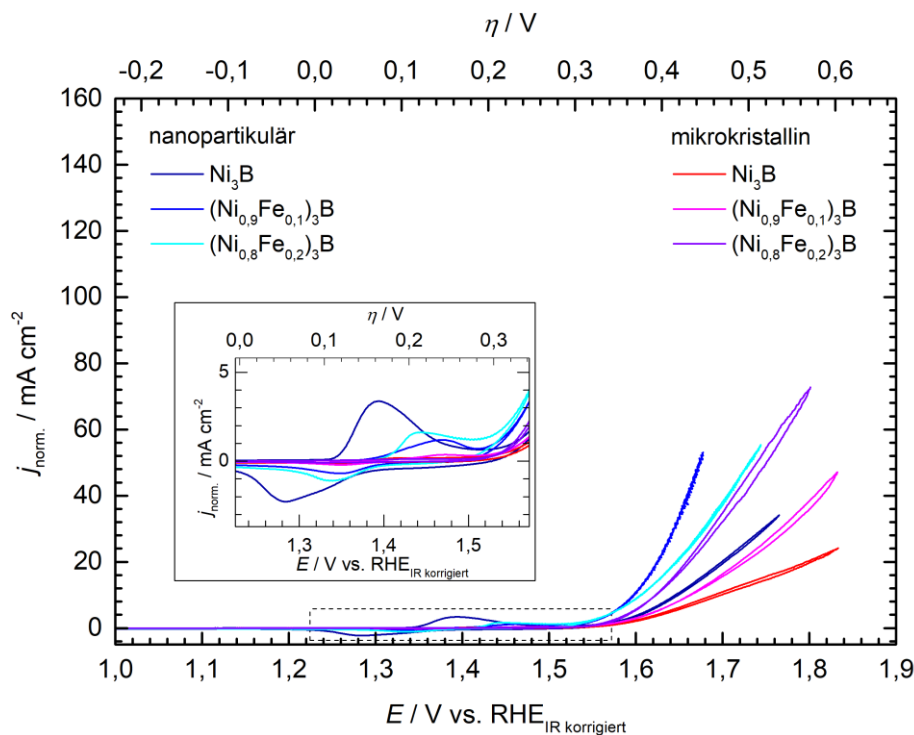


Abbildung 41: Normierte Cyclovoltammogramme von nanopartikulärem und mikrokristallinem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die normierte Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR -korrigiert.

In Abbildung 42 sind die Überspannungen, sowie die normierten Überspannungen gegen die Eisenanteile aufgetragen. Für die mikrokristallinen Pulver ergaben sich nur geringfügige Änderungen durch die Normierung, da die Kapazitäten von $(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$ und $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$ sehr ähnlich sind. Nanopartikuläres Ni_3B wies größere Kapazitäten auf, was auf eine größere Oberfläche schließen lässt. Nach der Normierung war die Überspannung höher als die der mikrokristallinen Probe von Ni_3B . Ein höherer Eisenanteil führte generell zu niedrigeren Überspannungen und somit höheren Aktivitäten.

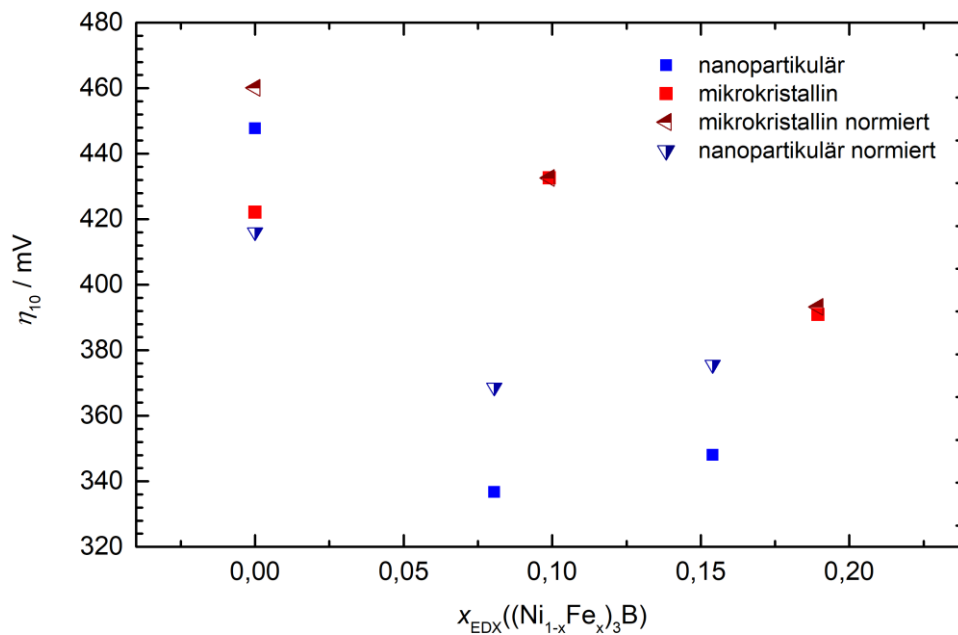


Abbildung 42: Überspannungen η_{10} , und normierte Überspannungen $\eta_{10, \text{normiert}}$ von nanopartikulärem und mikrokristallinem $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ bei 10 mA cm^{-2} vs. RHE, aufgetragen gegen die mittels EDX bestimmten Eisenanteile x_{EDX} .

Die Stabilität der beiden Ni_3B Proben wurde vergleichend untersucht (10 h, Abbildung 43).

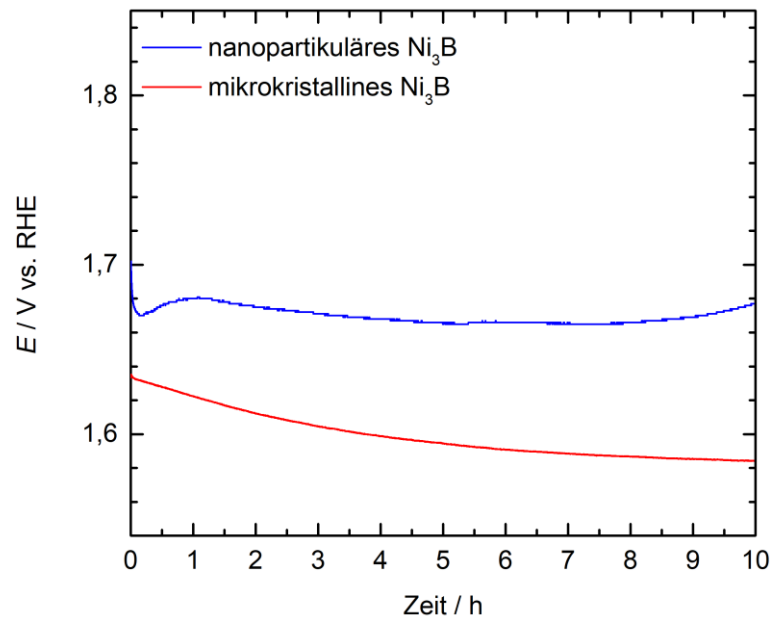


Abbildung 43: Auftragung des elektrochemischen Potentials bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} gegen die Zeit von nanopartikulärem und mikrokristallinem Ni_3B .

Mikrokristallines Ni_3B zeigt eine Verminderung der Überspannung mit der Zeit, nanopartikuläres Ni_3B blieb annähernd stabil. Die Überspannung der Nanopartikel liegt deutlich über der mikrokristallinen Probe.

3.1.2.6 Diskussion der Ergebnisse

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich mittels Hochtemperatursynthese im Lichtbogenofen eisensubstituierte Nickelboride sowohl im Ni_2B -System als auch im Ni_3B -System erfolgreich synthetisieren lassen.

Die $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben der Mischkristallreihe konnte erfolgreich reproduzierbar und phasenrein synthetisiert werden. Mittels röntgendiffraktometrischen Untersuchungen konnte ein linearer Zusammenhang des Gitterparameters a und ein parabelförmiger Verlauf des Gitterparameters c mit zunehmenden Eisenanteil in Produkten der nominellen Zusammensetzung $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ gezeigt werden. Dieses Verhalten wurde ebenfalls von Gianoglio *et al.*^[144] beschrieben und bestätigt die Substitution des Nickels durch Eisen. Die Reflexverbreiterung der Röntgenpulverdiffraktogramme zeigt allerdings bei $0,3 \leq x \leq 0,8$ deutlich, dass eine inhomogene Verteilung von Mischkristallen vorlag. EDX-Analysen von einzelnen Partikeln bestätigen, dass die Zusammensetzung dieser Partikel um etwa 10 % schwankte.

Mittels Spark Plasma-Sintern der pulverförmigen Proben konnten verdichtete Proben von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1$) hergestellt werden. Nach dem Sintern zeigten die Proben bessere Homogenitäten. Der Eisenanteil in den verdichteten Proben schwankte EDX-Messungen zufolge nur noch um 5 %.

Für mikrokristalline Proben der nominellen Zusammensetzung $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ließen sich nur bis $x = 0,2$ Proben mit dem ternären Borid als Hauptphase darstellen. Die Synthese von nanopartikulären $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ per Fällung brachte keine phasenreinen Proben. Die Übereinstimmung der nominellen mit der tatsächlichen Zusammensetzung konnte bei den erfolgreichen Synthesen per EDX-Messung zusätzlich verifiziert werden.

Für den Einsatz als Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion konnte für die untersuchten ternären Boride eine deutliche Abhängigkeit der Überspannungen η_{10} von der Zusammensetzung sowohl im Ni_2B -System als auch im Ni_3B -System gezeigt werden. Durch die Substitution von Nickel durch Eisen konnte die Überspannung deutlich gesenkt werden. Dabei zeigten die mikrokristallinen $(\text{Ni}_{0,81}\text{Fe}_{0,19})_3\text{B}$ - und $(\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_{0,53})_2\text{B}$ -Proben ($\eta_{10} = 390$ mV bzw. 339 mV) die höchsten Aktivitäten. Die Probe der nominellen Zusammensetzung $(\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_{0,53})_2\text{B}$ kann mit den edelmetallbasierten Katalysatoren konkurrieren, welche derzeit Überspannungen im Bereich von 300 bis 400 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erreichen.^[24,104] Zur Übersicht werden die erhaltenen Überspannungen der Eisennickelboride in Abbildung 44 dargestellt.

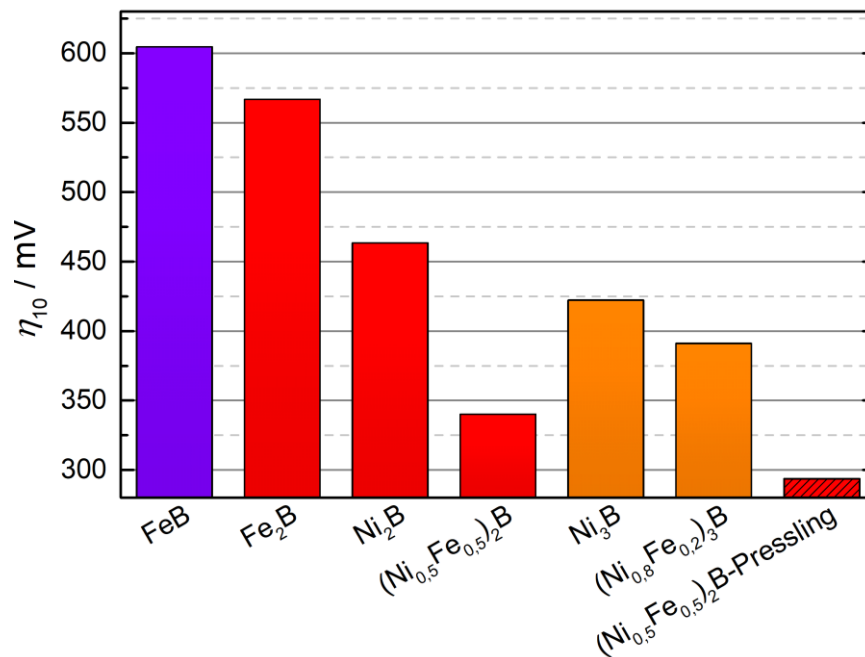


Abbildung 44: Auftragung der Überspannungen η_{10} während der OER ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, 1 M KOH-Lösung, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) von Eisennickelboriden.

Für $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben zeigte sich ein parabelähnlicher Verlauf der Überspannungen η_{10} in Abhängigkeit vom Eisenanteil. Das Minimum lag in diesem System im Bereich von $x \approx 0,5$. Ein Einfluss der Morphologie der Proben konnte mittels Bestimmung der Helmholtzkapazitäten ausgeschlossen werden.

Anhand von XPS-Messungen von oberflächenpolierten $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Presslingen vor und nach elektrochemischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass nach der elektrochemischen Untersuchung nur noch oxidierte Eisen- und Nickelspezies an den Oberflächen vorlag und sich kein Bor mehr nachweisen ließ. Die Oberflächenschicht zeigte nichtmetallisches Verhalten, jedoch deuteten schwache Signale in den Valenzbandmessungen auf die Anwesenheit der metallisch leitenden Mischmetallboride in tieferen Schichten hin. Die in den XPS-Messungen beobachteten Veränderungen waren somit auf eine Schichtdicke von wenigen Nanometern beschränkt und das Innere des Presslings bestand weiterhin aus leitfähigen Metallboriden. Diese hüllenartige Struktur ist vorteilhaft für Elektrodenmaterialien, da die guten katalytischen Eigenschaften der oxidischen Spezies mit den hohen Leitfähigkeiten der Boride verknüpft werden. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Masa *et al.*^[132], die vermuten, dass die oxidierten Nickelzustände die in der OER katalytisch aktiven Spezies sind. Die oxidierten Zustände in dieser hüllenartigen Struktur seien an der elektrokatalytisch relevanten Phasengrenze präsent.^[132] Da die Messungen allerdings *ex-situ* durchgeführt wurden, lässt sich dies aus diesen Experimenten nicht zweifelsfrei belegen und erfordern weitere

Untersuchungen. Für $(\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_{0,53})_2\text{B}$, das sich als aktivster OER-Katalysator der untersuchten Proben gezeigt hatte, wurde nach 16 Stunden Betriebszeit bei 10 mA cm^{-2} nur ein geringer Aktivitätsverlust beobachtet. Das macht $(\text{Ni}_{0,47}\text{Fe}_{0,53})_2\text{B}$ zu einem sehr interessanten Elektrodenmaterial für den Einsatz als Katalysator in der OER.

Neben XPS wurden ausgewählte Proben ebenfalls mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Zusammensetzung Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat und ein Übergang von ferro- zu paramagnetischen Verhalten stattfindet. In den elektrochemischen Untersuchungen dieser Arbeit konnte jedoch keine Korrelation mit der katalytischen Aktivität nachgewiesen werden. Allerdings lässt sich durch die Halbwertsbreiten und Signalformen des Mößbauerspektrums sagen, dass neben der Fe_2B -Struktur keine weitere eisenhaltige Nebenphase vorhanden war.

3.1.3 Cobalteisenboride

3.1.3.1 Hochtemperatursynthese von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$

Die Synthese der Cobalteisenboride erfolgte analog zu den Eisennickelboriden (Kapitel 3.1.2.1) im elektrischen Lichtbogenofen. Als Ausgangsstoffe wurden die in Tabelle 26 aufgeführten Elemente eingesetzt.

Tabelle 26: Chemikalien zur Synthese der Cobalteisenboride.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit	Abkürzung
Bor (amorph)	H. C. Starck	Pulver	P1	B (P1)
Cobalt	Merck	Pulver	98,5 %	Co
Eisen	chemPUR	Granulat	99,97 %	Fe

Die Einwaagen zur Synthese der Vertreter der Mischkristallreihe $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) sind in Tabelle 27 aufgeführt. Die Elemente wurden im Metall zu Bor Verhältnis von 1,6:1 und unter Verwendung der maximalen Leistung (160 A) zur Reaktion gebracht.

Tabelle 27: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Co:Fe:B	$m(\text{Fe})/\text{g}$	$m(\text{Co})/\text{g}$	$m(\text{B})/\text{g}$
$(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	1,44:0,16:1	0,0413	0,3924	0,05
$(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	1,28:0,32:1	0,0826	0,3488	0,05
$(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	1,12:0,48:1	0,1239	0,3053	0,05
$(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	0,96:0,64:1	0,1653	0,2617	0,05
$(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	0,80:0,80:1	0,2066	0,2180	0,05
$(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	0,64:0,96:1	0,2479	0,1744	0,05
$(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	0,48:1,12:1	0,2893	0,1308	0,05
$(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	0,32:1,28:1	0,3306	0,0872	0,05
$(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	0,16:1,44:1	0,3719	0,0436	0,05
Fe_2B	0:1,6:1	0,4519	-	0,05

Die erhaltenen Schmelzperlen wurden im Wolframcarbidge-Mörser zerkleinert und homogenisiert. Anschließend wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie die Phasenreinheit der Produkte überprüft.

3.1.3.2 Charakterisierung

3.1.3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$

In Abbildung 45 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) im Vergleich zu den berechneten Diffraktogrammen von Co_2B ^[126] und Fe_2B ^[117] dargestellt. Durch den Einbau von Cobalt in Fe_2B findet eine Verschiebung der Reflexe zu größerem 2θ -Werten statt. Es sind Reflexe von kleinen Mengen an Verunreinigungen vorhanden, welche in den Röntgenpulverdiffraktogrammen mit „*“ markiert sind. Phasenreines Co_2B konnte mit dieser Methode nicht synthetisiert werden.

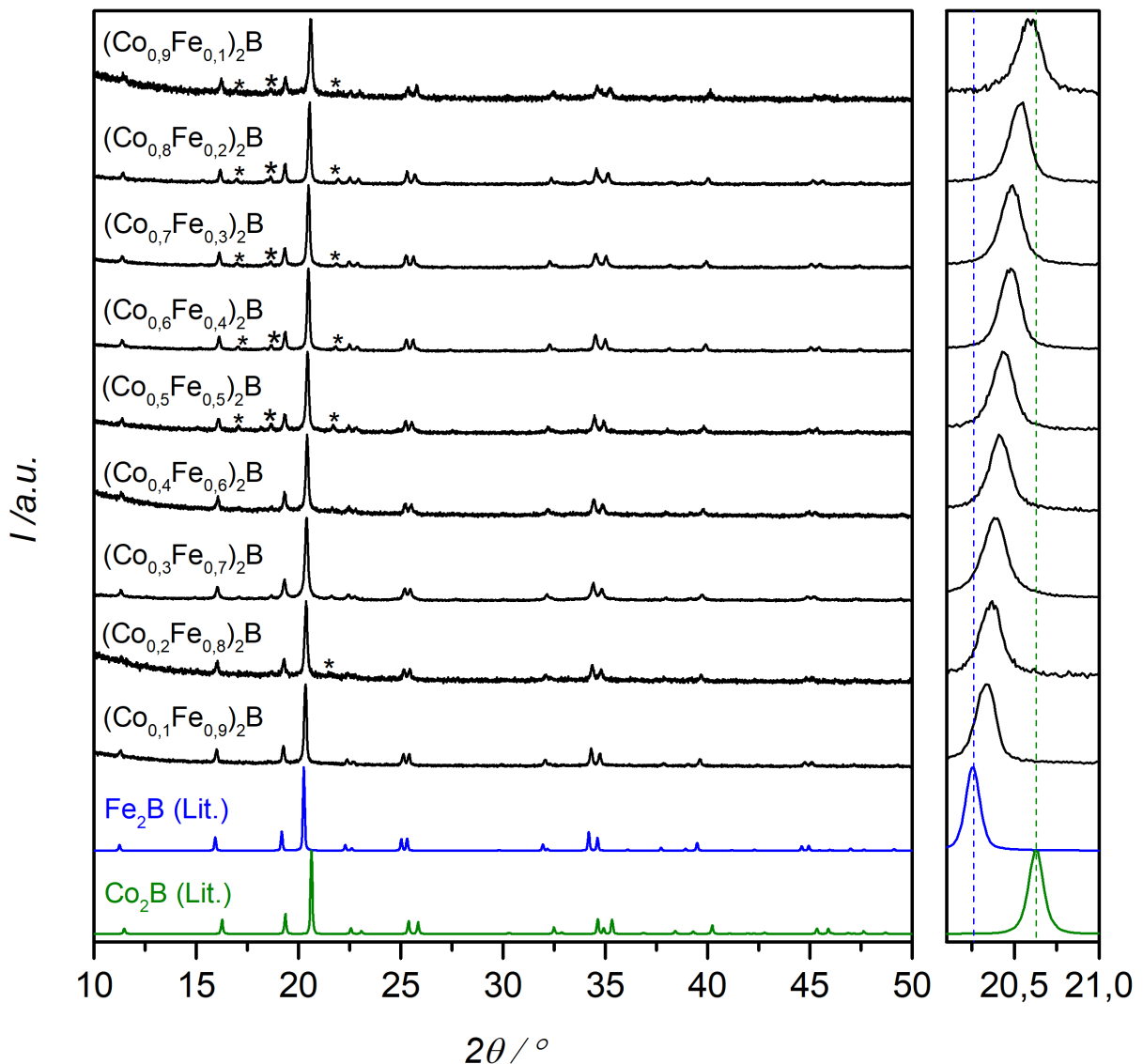


Abbildung 45: Links: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ (schwarz) im Vergleich mit den Literaturdaten von Co_2B ^[126] (grün) und Fe_2B ^[117] (blau). Die Summenformeln beziehen sich auf die erwartete Zusammensetzung gemäß Einwaage. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme zwischen $20,1$ und $21,0$ 2θ .

Die Positionen der intensivsten Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen ist in Abbildung 46 gegen den Eisenanteil (gemäß Einwaage) aufgetragen.

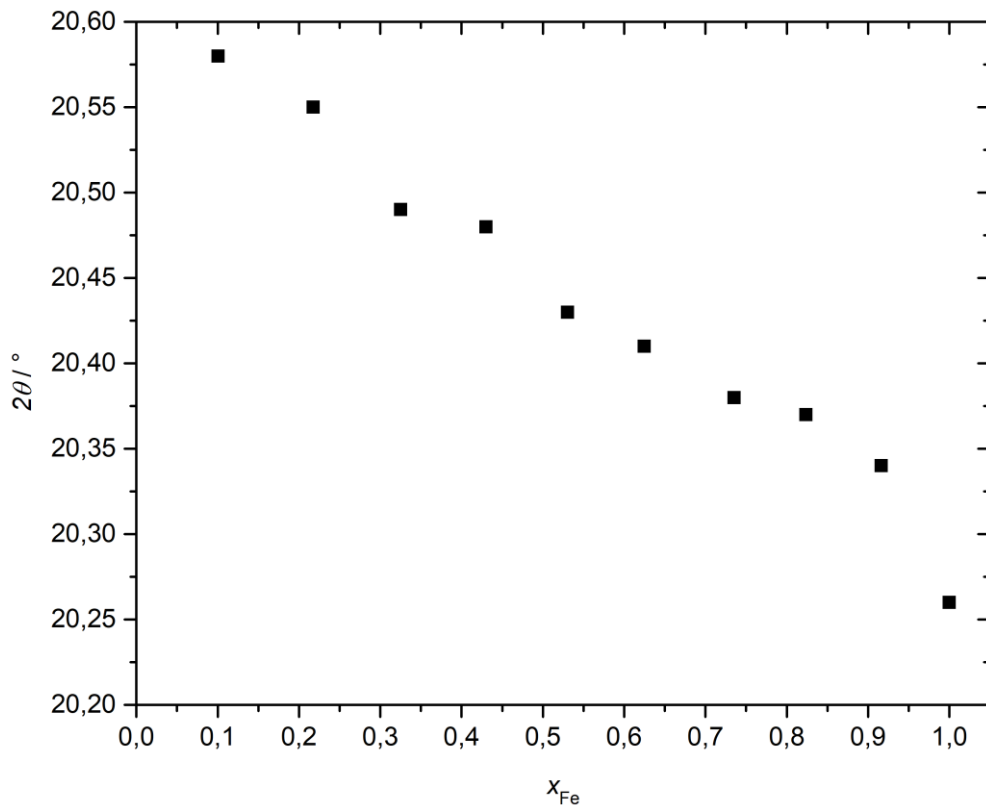


Abbildung 46: Auftragung der Position des stärksten Reflexes gegen den Eisenanteil x_{Fe} in $(Co_{1-x}Fe_x)_2B$.

Mit Zunahme des Eisenanteils nahmen die 2θ -Winkel linear ab. Der größere Atomradius von Eisen im Vergleich mit Cobalt führte zu größeren Netzebenenabständen. Wie für $(Ni_{1-x}Fe_x)_2B$ beobachtet, ließ sich beliebig viel Cobalt in Fe_2B einbauen. Zur weiteren Charakterisierung der festen Lösungen wurden die Gitterparameter bestimmt (Tabelle 28, Abbildung 47). Die Vegard'sche Regel wird im Bereich von $0,1 \geq x \geq 1$ für $(Co_{1-x}Fe_x)_2B$ erfüllt.

Tabelle 28: Gitterparameter a und c von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Nominelle Zusammensetzung	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
$(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	5,0323(8)	4,2229(4)
$(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	5,0457(7)	4,2239(5)
$(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	5,0600(5)	4,2275(1)
$(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	5,0677(8)	4,2271(3)
$(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	5,0794(9)	4,2308(7)
$(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	5,0874(5)	4,2333(6)
$(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	5,0933(7)	4,2348(1)
$(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	5,0993(2)	4,2404(4)
$(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	5,1063(6)	4,2454(7)
Fe_2B	5,1131(0)	4,2503(2)

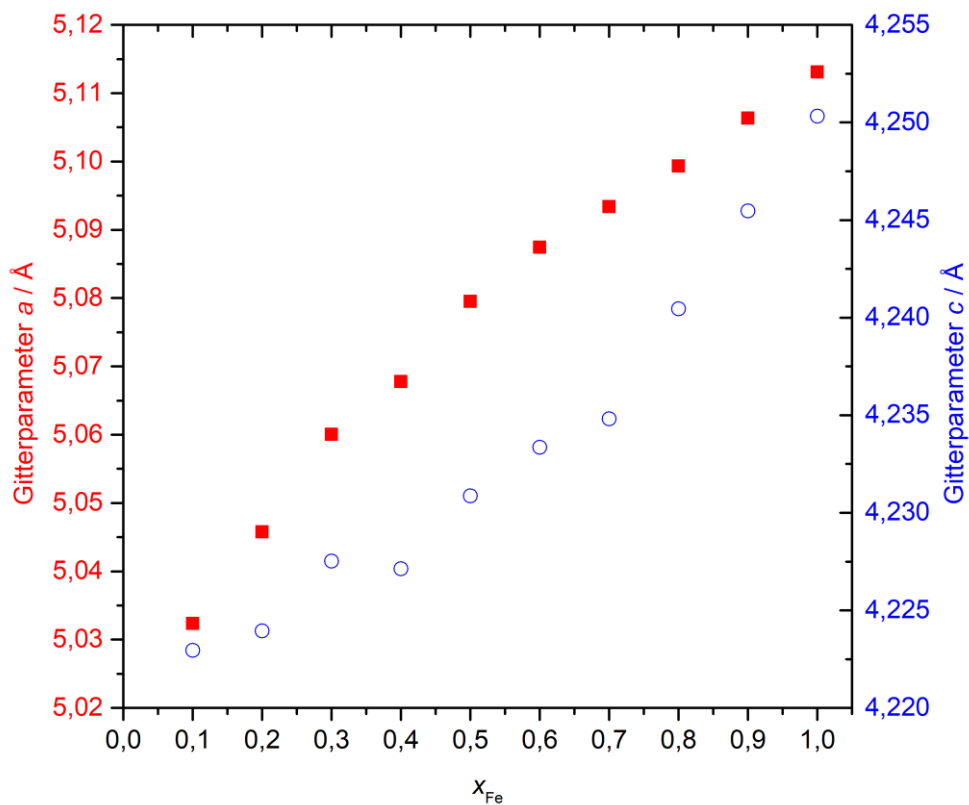


Abbildung 47: Auftragung der Gitterparameter a (rot) und c (blau) gegen den Eisenanteil x_{Fe} in $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

3.1.3.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Das Cobaltisenverhältnis der Proben von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ wurde röntgenspektroskopisch bestimmt und in Tabelle 29 mit dem aus der Einwaage verglichen. Hierbei wurde eine gute Übereinstimmung gefunden.

Tabelle 29: Mittels EDX bestimmter Eisenanteil x der Proben von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$.

Zielverbindung	x (Einwaage)	x (EDX)
$(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	0,1	$0,1080 \pm 0,0834$
$(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	0,2	$0,2176 \pm 0,0515$
$(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	0,3	$0,3251 \pm 0,0351$
$(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	0,4	$0,4301 \pm 0,0306$
$(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	0,5	$0,5306 \pm 0,0299$
$(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	0,6	$0,6247 \pm 0,0245$
$(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	0,7	$0,7355 \pm 0,0243$
$(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	0,8	$0,8236 \pm 0,0213$
$(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	0,9	$0,9161 \pm 0,0209$
Fe_2B	1	-

Für die spätere elektrochemische Charakterisierung müssen die Pulver möglichst fein verrieben werden. Sie wurden deshalb in einer Wolframcarbid-Kugelmühle zehn Minuten bei einer Frequenz von 20 Hz homogenisiert. Die durchschnittliche Partikelgröße der jeweiligen Proben wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 48 ist beispielhaft eine röntgenspektroskopische Aufnahme von $(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ (gemäß Einwaage) dargestellt.

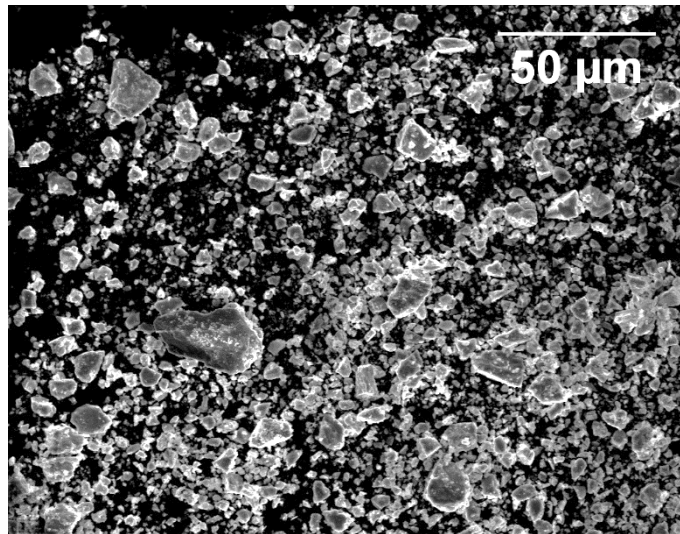


Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ (gemäß Einwaage).

Es wurden jeweils 200 Partikel vermessen und die durchschnittliche Partikelgröße bestimmt. Die durchschnittlichen Partikelgrößen sind in Tabelle 39 aufgeführt. Die Partikelgrößen lagen im Bereich von 4 - 23 μm und unterschieden sich voneinander.

Tabelle 30: Durchschnittliche Partikelgrößen von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$).

Nominelle Zusammensetzung	Partikelgröße/ μm
$(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$	$13,36 \pm 14,15$
$(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$	$23,70 \pm 19,74$
$(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$	$10,41 \pm 10,84$
$(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$	$7,18 \pm 11,07$
$(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$	$9,14 \pm 12,94$
$(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	$5,16 \pm 4,39$
$(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$	$4,15 \pm 3,44$
$(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$	$4,37 \pm 4,15$
$(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$	$3,99 \pm 3,31$
Fe_2B	$16,31 \pm 12,68$

3.1.3.3 Elektrochemische Untersuchungen

Die Proben der nominellen Zusammensetzung $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) wurden wie in Kapitel 2.3.2.3 beschrieben vermessen und ihre elektrokatalytischen Aktivitäten bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion im basischen Elektrolyten bestimmt. In Abbildung 49 sind die erhaltenen Cyclovoltammogramme von $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ nach der Konditionierung dargestellt.

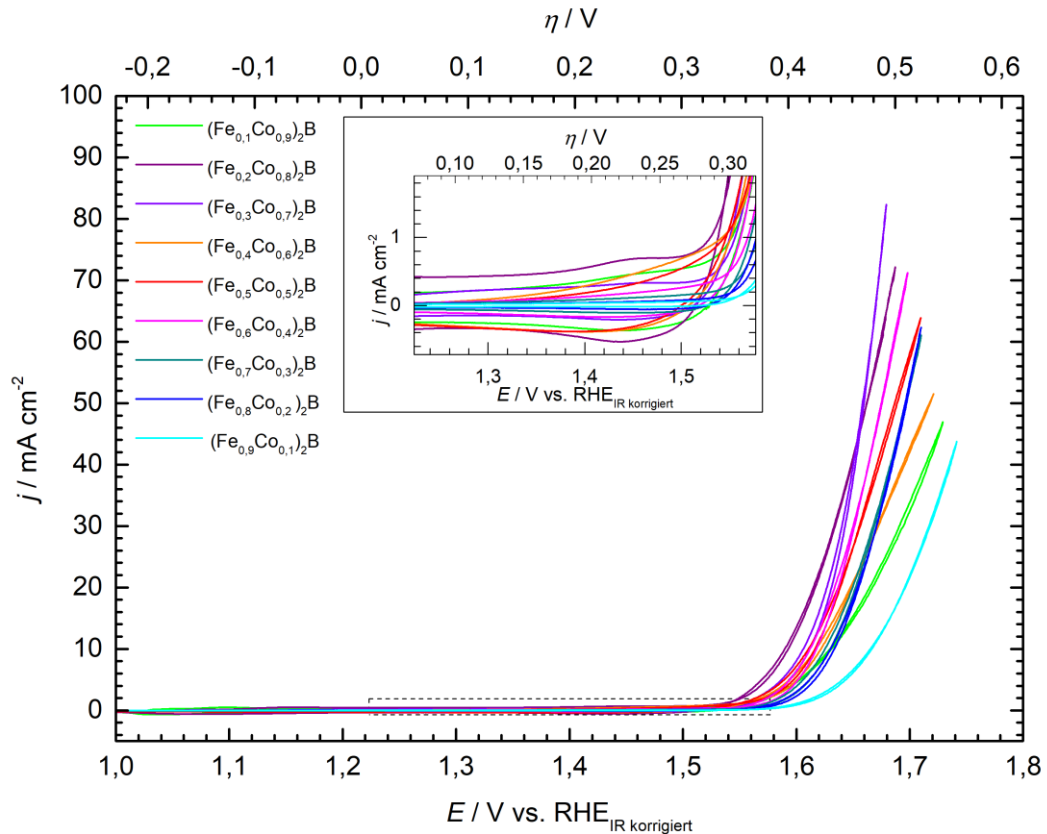


Abbildung 49: Cyclovoltammogramme von mikrokristallinen $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Werden die Überspannungen η_{10} bei 10 mA cm^{-2} gegen den Eisenanteil x aufgetragen (Abbildung 50, Tabelle 31), wird deutlich, dass die niedrigsten Überspannungen für Proben mit $0,1 \geq x \geq 0,3$ beobachtet wurden. Dabei wies die Probe nominellen Zusammensetzung $(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$ die geringste Überspannung mit 363 mV auf. Mit zunehmenden Eisenanteil wurden die Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} höher, wobei zwischen $x = 0,4$ und $x = 0,6$ die Werte stagnierten.

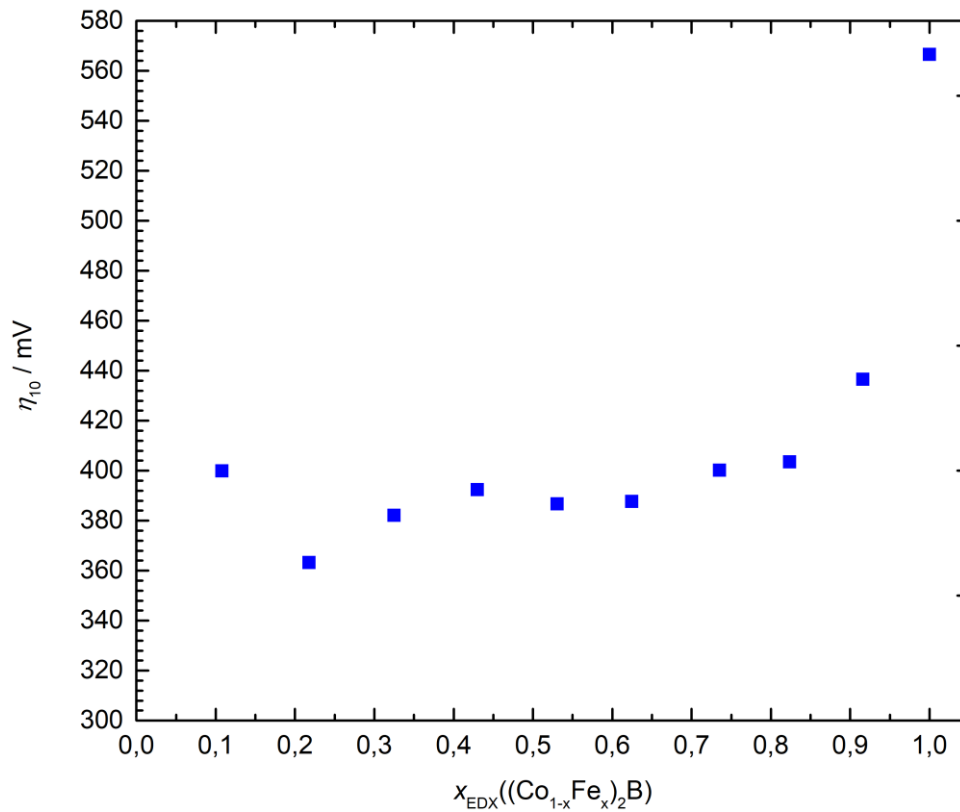


Abbildung 50: Überspannung η_{10} gegen den mittels EDX bestimmten Eisenanteil x_{EDX} in $(Co_{1-x}Fe_x)_2B$.

Tabelle 31: Überspannungen η_{10} an $(Co_{1-x}Fe_x)_2B$ -Katalysatoren.

Nominelle Zusammensetzung	η_{10} / mV
$(Co_{0,9}Fe_{0,1})_2B$	399
$(Co_{0,8}Fe_{0,2})_2B$	363
$(Co_{0,7}Fe_{0,3})_2B$	382
$(Co_{0,6}Fe_{0,4})_2B$	392
$(Co_{0,5}Fe_{0,5})_2B$	386
$(Co_{0,4}Fe_{0,6})_2B$	387
$(Co_{0,3}Fe_{0,7})_2B$	400
$(Co_{0,2}Fe_{0,8})_2B$	403
$(Co_{0,1}Fe_{0,9})_2B$	436
Fe_2B	566

3.1.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die feste Lösung $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) konnte mittels Hochtemperatursynthese synthetisiert werden. Einige Proben wiesen geringfügige Mengen an Verunreinigungen auf. Mittels röntgendiffraktometrischen Untersuchungen konnte ein linearer Zusammenhang des Gitterparameters a und c mit zunehmenden Eisenanteil in Produkten der nominellen Zusammensetzung $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ gezeigt werden, was auf Substitution des Cobalts in Co_2B durch Eisen schließen lässt. Die EDX-Analysen an Pulverproben sind in Einklang mit diesen Ergebnissen.

Mikrokristalline $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben wurden als Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion im basischen Elektrolyten untersucht. Die aktivsten Proben wurden für Eisenanteile $0,1 \geq x \geq 0,3$ gefunden. Ähnliche Ergebnisse erzielten Klemenz *et al.*^[36] für nanopartikuläre $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Proben. Im Bereich von $0 \geq x \geq 0,5$ wurde hier die höchste Aktivität für nanopartikuläres $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ ($\eta_{10} = 330$ mV, 1 M KOH-Lösung) erhalten.^[36]

Die hier untersuchten mikrokristallinen Cobalteisenboride zeigten im Vergleich höhere Überspannungen. Für $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ -Proben wurde beispielsweise eine Überspannung η_{10} von 382 mV beobachtet. Die niedrigste Überspannung wurde für $(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$ (nominelle Zusammensetzung) 363 mV erhalten.

3.2 Übergangsmetallsilicide

3.2.1 Stand der Literatur

Es besteht großes Interesse an OER-Katalysatoren, deren Ausgangsmaterialien besonders gut verfügbar sind. Dies trifft auf die Elemente Silicium und Eisen, aber auch auf einige weitere Übergangsmetalle zu. Bestimmte Übergangsmetallsilicide weisen physikalische und chemische Eigenschaften auf, die vorteilhaft für die Katalyse der Wasserspaltung sind. Neben ihrer chemischen Beständigkeit haben sie beispielsweise oft vergleichsweise geringe Dichten und hohe elektrische Leitfähigkeiten.^[79,145] Insbesondere ihre elektronischen Strukturen und ihre Kristallstrukturen machen die Übergangsmetallsilicide interessant.^[79,145] In Abhängigkeit von ihrer Struktur können sie metallische, halbleitende oder isolierende Eigenschaften aufweisen.^[145–147] Von Vorteil dabei ist, dass sie aufgrund ihres hohen Siliciumgehaltes eine gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit und damit Stabilität bei elektrochemischen Reaktionen aufweisen.^[79]

Einige Metallsilicide wurden in der Literatur als Katalysatoren für die elektrokatalytische Wasserspaltung untersucht.^[38,148,149] Besonders Platin- oder Palladiumsilicide zeigten hohe Aktivitäten.^[148,150] Aber auch andere Übergangsmetallsilicide sind vielversprechende Kandidaten.^[38] So wurde poröses Anodenmaterial in Form von Fe_3Si , FeSi und Ge_5Si_3 für OER untersucht. Fe_5Si_3 erwies sich als das aktivste Anodenmaterial. In saurem Medium wies Fe_5Si_3 bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} eine Überspannung von $1,072 \text{ V}$ und bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} eine Überspannung von $0,73 \text{ V}$ auf.^[149,151] Fe_3Si zeigte hingegen eine im Vergleich geringere Stabilität bei einer Stromdichte von 50 mA cm^{-2} .^[149] Für OER wurden zudem Cobalt-, Eisen- und Nickelsilicide untersucht, wobei als aktive Phasen die oxidierten Spezies identifiziert wurden.^[38]

$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ und Ni_2Si sind Phasen, für die gezeigt wurde, dass sich Nickel durch Eisen substituieren lässt.^[152] $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P321$. Die Elementarzelle ist in Abbildung 51 gezeigt, die Siliciumatome liegen in Schichten vor. In der klusterartigen Struktur sind Siliciumatome von den Nickelatomen in Form eines Decaeders umgeben. Die Nickelatome sind tetraedrisch von Siliciumatomen umgeben.^[153]

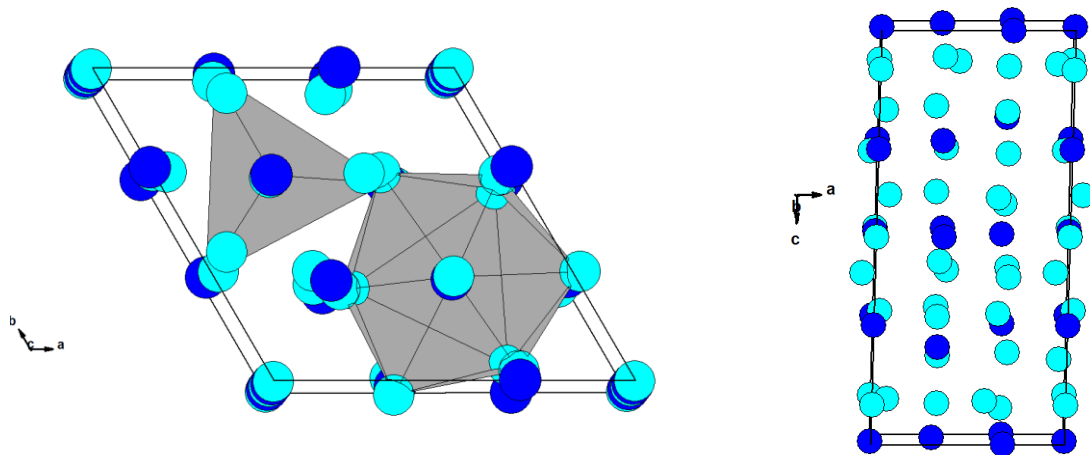


Abbildung 51: Kristallstruktur von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (Siliciumatome blau, Nickelatome hellblau).^[153]

Ni_2Si kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$.^[154] Die Nickelatome auf eine der kristallographischen Lagen werden von fünf Siliciumatomen in Gestalt einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Die Nickelatome auf den Kanten der Elementarzelle werden von sechs Siliciumatomen umgeben. Abbildung 52 veranschaulicht die Kristallstruktur von Ni_2Si .

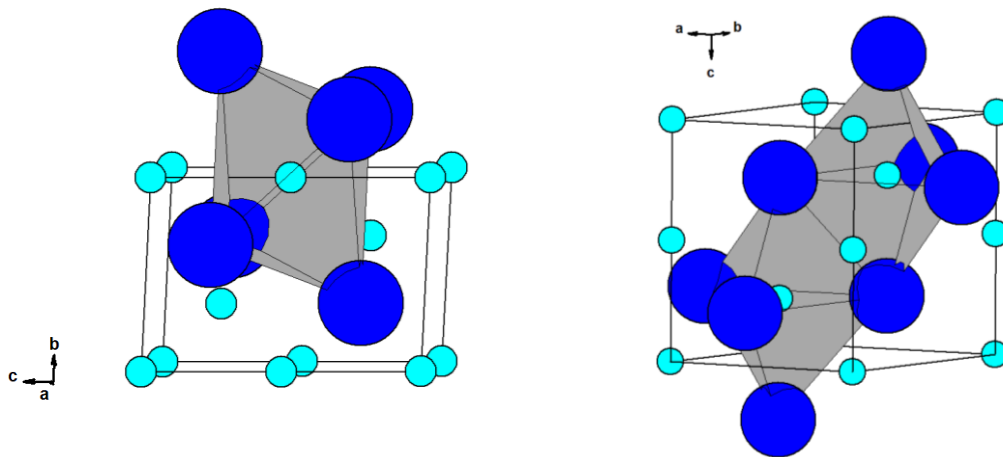


Abbildung 52: Kristallstruktur von Ni_2Si (Siliciumatome (blau), Nickelatomen (hellblau)).^[154]

Es existieren sechs Eisensilicide Fe_3Si , Fe_2Si , Fe_5Si_3 , FeSi , $\alpha\text{-FeSi}_2$ und $\beta\text{-FeSi}_2$, wobei nur drei von ihnen bei Raumtemperatur stabil sind, Fe_3Si , FeSi_2 und FeSi .^[129,146,155-158] Metastabiles Fe_5Si_3 kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mcm$ im Mn_5Si_3 -Strukturtyp.^[129,159] Die beiden metallreichen Phasen Fe_3Si und Fe_5Si_3 weisen ferromagnetisches Verhalten auf.^[146,156,160] Fe_3Si kristallisiert im kubischen Kristallsystem im Fe_3Al -Typ mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$.^[79,92,160-164] Die Struktur kann als Überstruktur von $\alpha\text{-Fe}$ beschrieben werden.^[161] Zwei

unterschiedliche kristallographische und magnetische Eisenlagen werden unterschieden.^[92,160,162,165,166] Die Atomlagen sind in Tabelle 32 aufgeführt. Siliciumatome (Si1) nehmen die Lagen der Kantenmitten und das Zentrum einer kubischen Elementarzelle ein. Die Eisenatome besetzen alle Hexaederlücken. Eisenatome auf der Fe1-Lage liegen auf den Ecken und den Flächen einer flächenzentrierten Elementarzelle. Eisen auf der Fe1-Lage hat vier nächste Eisenatome und vier Siliciumatome als Nachbarn. Eisenatome auf der Fe2-Lage besetzen alle Tetraederlücken und sind somit von insgesamt acht Atomen umgeben.^[165,166] Die Kristallstruktur von Fe₃Si wird in Abbildung 53 dargestellt.

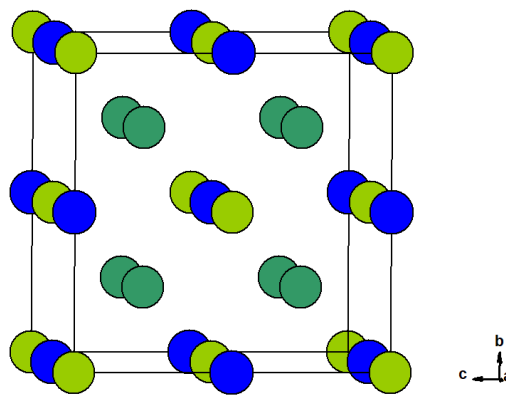


Abbildung 53: Kristallstruktur von Fe₃Si (Siliciumatome (blau), Eisenatome Fe1 (grün) bzw. Fe2 (dunkelgrün)).^[161]

Tabelle 32: Atomlagen von Fe₃Si.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c
Fe1	4a	0	0	0
Fe2	8c	1/4	1/4	1/4
Si1	4b	1/2	1/2	1/2

In der Literatur wird beschrieben, dass sich Eisen in Fe₃Si durch Cobalt und Nickel substituieren lässt.^[152,164,167,168] Mittels Mößbauerspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass Elemente, die im Periodensystem links neben Eisen stehen, selektiv auf der Fe2-Lage substituieren. Die Elemente, die rechts neben Eisen im Periodensystem stehen, substituieren auf der Fe1-Lage.^[162,169]

3.2.2 Nickelsilicide

3.2.2.1 Hochtemperatursynthese der Nickelsilicide

Die Synthese der Nickelsilicide erfolgte im elektrischen Lichtbogenofen. Als Ausgangsstoffe wurden die Elemente eingesetzt (Tabelle 33).

Tabelle 33: Chemikalien zur Synthese der Übergangsmetallsilicide.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit/ %	Abkürzung
Eisen	chemPUR	Granulat	99,97	Fe
Nickel	Alfa Aesar	Draht	99,7	Ni
Silicium	Merck	Pulver	99+	Si

Durch Variation des Einwaageverhältnisses konnten phasenreines Ni_2Si und $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ synthetisiert werden. Die Ansätze für die Synthese der Nickelsilicide und die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme sind in Tabelle 34 beziehungsweise Abbildung 54 aufgeführt.

Tabelle 34: Ansätze für die Synthesen von Nickelsiliciden.

Ansatz	Äquivalente Ni:Si	$m(\text{Ni})/ \text{g}$	$m(\text{Si})/ \text{g}$	Produkte
1	0,75:1	0,1250	0,0800	Ni_3Si_2 , Ni_2Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
2	1,50:1	0,0836	0,0800	Ni_2Si
3	1,60:1	0,1672	0,0500	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
4	2,00:1	0,3344	0,0800	-

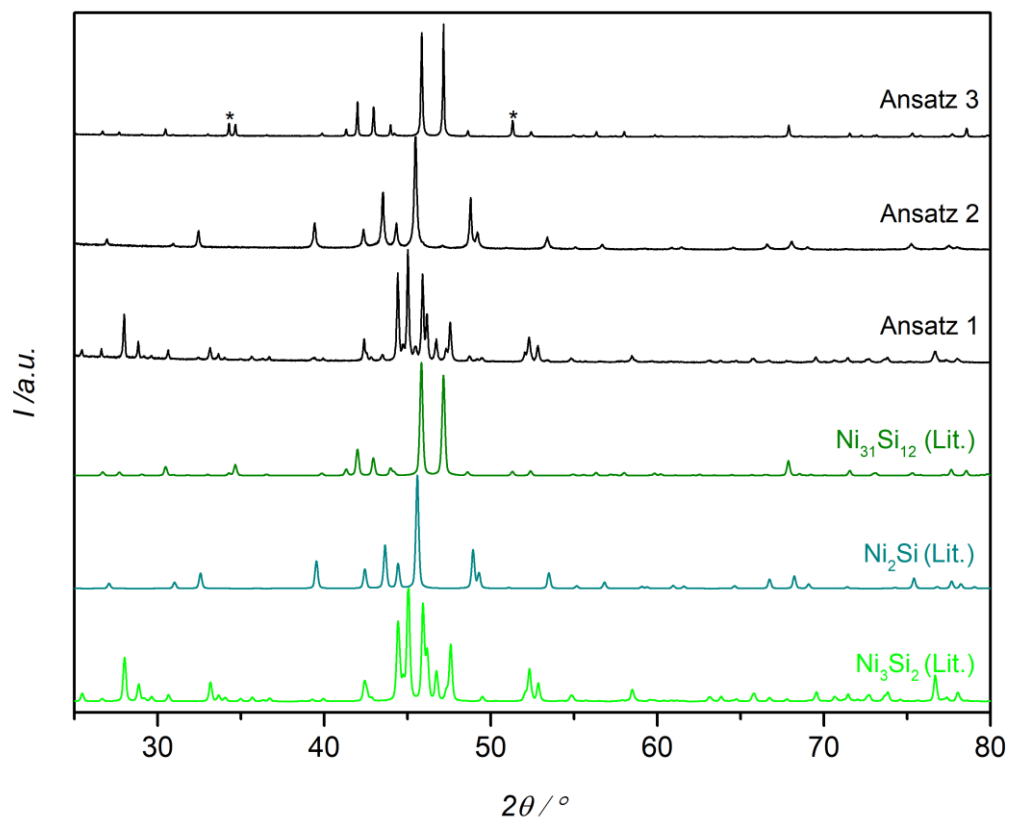


Abbildung 54: Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte verschiedener Ansätze zur Synthese von Nickelsiliciden im Vergleich mit den Literaturdaten von Ni₃₁Si₁₂^[153] (grün), Ni₂Si^[154] (blau) und Ni₃Si₂^[170] (hellgrün).

Ansatz 1 wies als Hauptphase Ni₃Si₂ auf, wobei Ni₃₁Si₁₂ und Ni₂Si als Nebenphasen vorlagen. Zur Synthese von Ni₂Si beziehungsweise Ni₃₁Si₁₂ musste Silicium im Überschuss eingesetzt werden, da dieses beim Schmelzen im Lichtbogenofen teilweise verdampfte. Bei einem Verhältnis von 1,5:1 von Nickel zu Silicium wurde einphasiges Ni₂Si erhalten. Dies zeigte das Pulverdiffraktogramm von Ansatz 2. Bei einem Verhältnis von 1,6:1 von Nickel zu Silicium (Ansatz 3) wurde Ni₃₁Si₁₂ erhalten. Zwei Reflexe bei etwa 35 und 53° 2θ wichen in ihrer Intensität leicht von den Literaturdaten ab. Bei einem höheren Nickelüberschuss in Ansatz 4 konnte aufgrund der hohen Härte der Schmelzperle diese nicht zerkleinert und daher kein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen werden.

Anschließend wurden Syntheseveruche zu (Ni_{1-x}Fe_x)₂Si-Phasen mit $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ und $0,6$ durchgeführt. In Tabelle 35 sind die Einwaagen aufgeführt.

Tabelle 35: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Fe:Ni:Si	$m(\text{Fe})/\text{g}$	$m(\text{Ni})/\text{g}$	$m(\text{Si})/\text{g}$
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{Si}$	0,30:1,20:1	0,0298	0,1254	0,05
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{Si}$	0,45:1,05:1	0,0447	0,1097	0,05
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{Si}$	0,60:0,90:1	0,0597	0,0940	0,05
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{Si}$	0,75:0,75:1	0,0784	0,0787	0,05
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$	0,90:0,60:1	0,0940	0,0629	0,05

Die Synthese von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ mit $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ und $0,5$ erfolgte analog. In Tabelle 36 sind die Einwaagen zur Synthese der $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ aufgeführt.

Tabelle 36: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Fe:Ni:Si	$m(\text{Fe})/\text{g}$	$m(\text{Ni})/\text{g}$	$m(\text{Si})/\text{g}$
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{31}\text{Si}_{12}$	0,16:1,44:1	0,0159	0,1505	0,05
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{31}\text{Si}_{12}$	0,32:1,28:1	0,0318	0,1337	0,05
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{31}\text{Si}_{12}$	0,48:1,12:1	0,0477	0,1170	0,05
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$	0,64:0,96:1	0,0636	0,1003	0,05
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$	0,80:0,80:1	0,0795	0,0835	0,05

3.2.2.2 Charakterisierung

3.2.2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$

Die Diffraktogramme der Produkte der Synthesen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ -Proben sind in Abbildung 55 im Vergleich mit den Literaturdaten von Ni_2Si ^[154] aufgetragen.

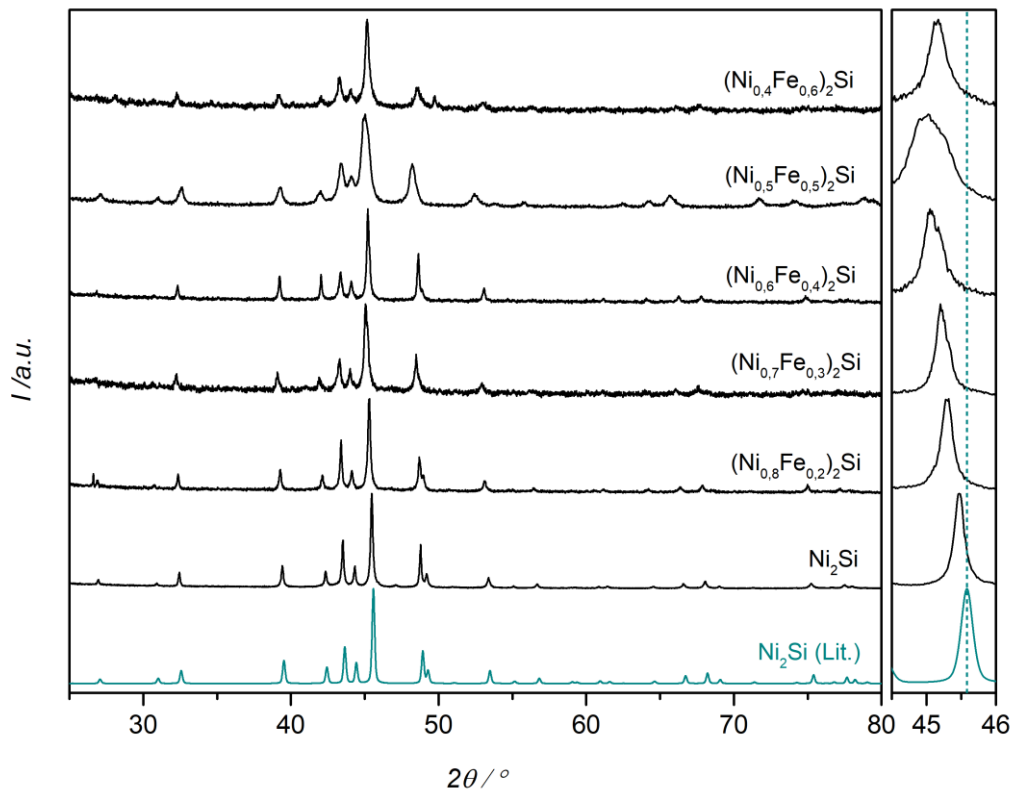


Abbildung 55: Links: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$) im Vergleich mit den Literaturdaten von Ni_2Si ^[154]. Die Summenformeln beziehen sich auf die erwartete Zusammensetzung gemäß Einwaage. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme zwischen $44,5$ und $46,0^\circ 2\theta$.

Den Pulverdiffraktogrammen zufolge gelingt der Einbau von Eisen in Ni_2Si bis zu einer nominellen Zusammensetzung von $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{Si}$. Wird mehr Eisen eingesetzt, entsteht ein mehrphasiges Produkt, erkennbar anhand aufspaltender Reflexe. Unklar ist, was bei der nominellen Zusammensetzung $(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{Si}$ vorliegt. Die Reflexe sind zwar breiter als in der binären Phase und zu niedrigeren 2θ -Werten verschoben, aber nicht aufgespalten. Mehr Eisen konnte in Ni_2Si nicht eingebaut werden, die Produkte mit nominellen Anteilen $x > 0,6$ zeigten Phasen vom Fe_3Si -Strukturtyp. In allen Proben wurde mittels EDX das Eisen zu Nickel Verhältnis bestimmt. Da die EDX-Ergebnisse für die mehrphasigen Proben gemittelte Verhältnisse ergeben, kann die Aufspaltung der Reflexlagen gegen x (Abbildung 56) keine Korrelation ergeben.

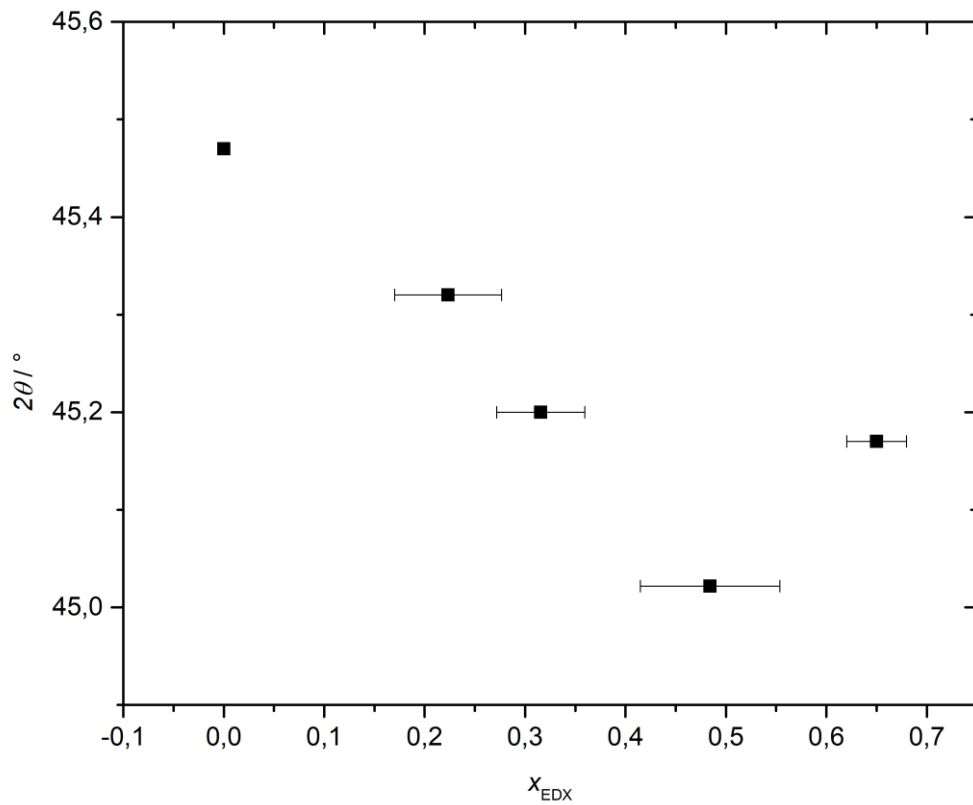


Abbildung 56: Auftragung der Position des stärksten Reflexes gegen den Eisenanteil x_{EDX} in Produkten der $(Ni_{1-x}Fe_x)_2Si$ -Syntheseversuche.

Die Diffraktogramme der Produkte der Synthesen von $(Ni_{1-x}Fe_x)_{31}Si_{12}$ sind in Abbildung 57 im Vergleich mit den Literaturdaten von $Ni_{31}Si_{12}$ ^[153] aufgetragen.

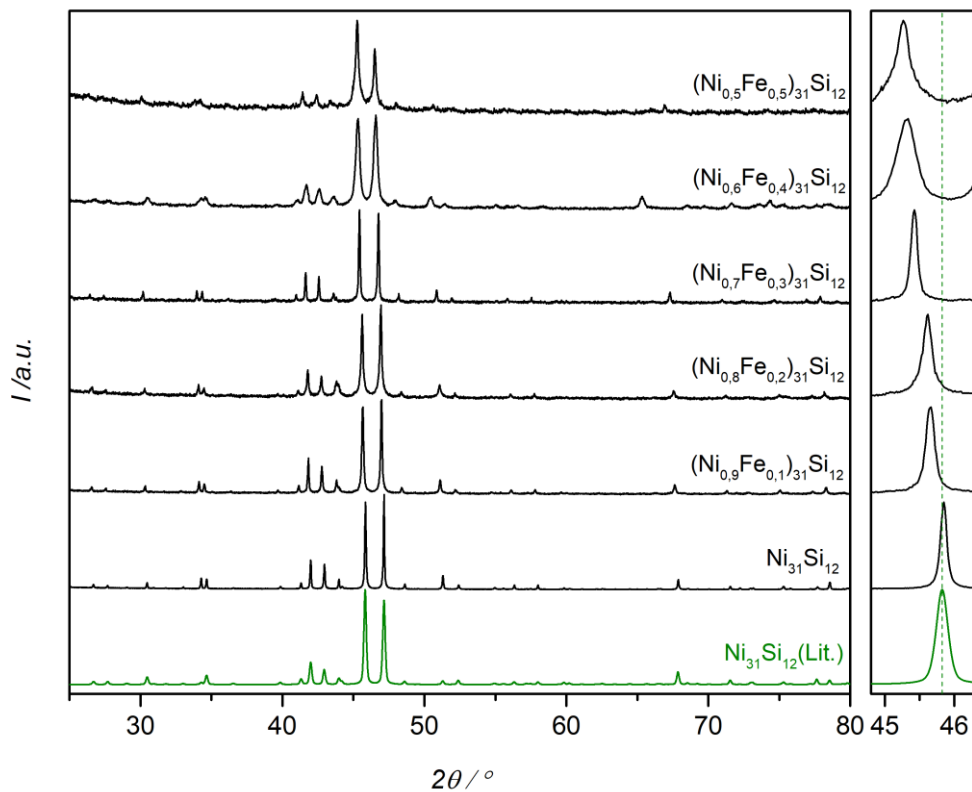


Abbildung 57: Links: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ^[153] (dunkelgrün). Die Summenformeln beziehen sich auf die erwartete Zusammensetzung gemäß Einwaage. Rechts: Vergrößerter Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme zwischen 44,8 und 46,3 ° 2θ .

Nach Einbau von Eisen in $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ wird die Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2θ -Werten beobachtet. Die Auftragung der Position des stärksten Reflexes gegenüber dem Eisenanteil ist in Abbildung 58 dargestellt. Das Verhältnis von Eisen zu Nickel wurde dabei anhand von EDX-Bereichsmessungen an pulverförmigen Proben bestimmt. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Die Verschiebung der Reflexe resultiert aus den unterschiedlichen Atomradien von Eisen und Nickel. Bei Fe/Ni-Verhältnissen $x > 1$ konnten keine Phasen vom $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ -Strukturtyp erhalten werden, es zeigten sich Phasen vom Fe_3Si und FeSi -Strukturtyp.

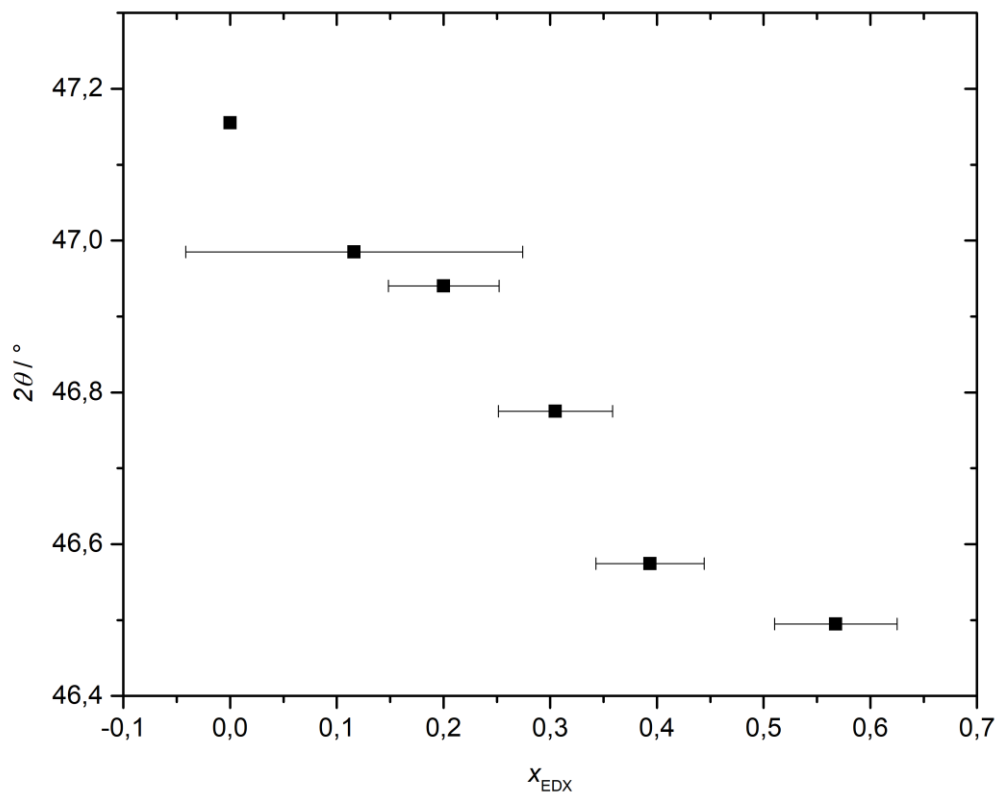


Abbildung 58: Auftragung der Position des stärksten Reflexes gegen den Eisenanteil x_{EDX} in $(Ni_{1-x}Fe_x)_{31}Si_{12}$.

Exemplarisch ist die Rietveld-Anpassung von $(Ni_{0,6}Fe_{0,4})_{31}Si_{12}$ in Abbildung 59 dargestellt. Die Struktur- als auch die verfeinerten Parameter sind in Tabelle 37 und 38 aufgeführt. Dabei wurden die Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter festgehalten.

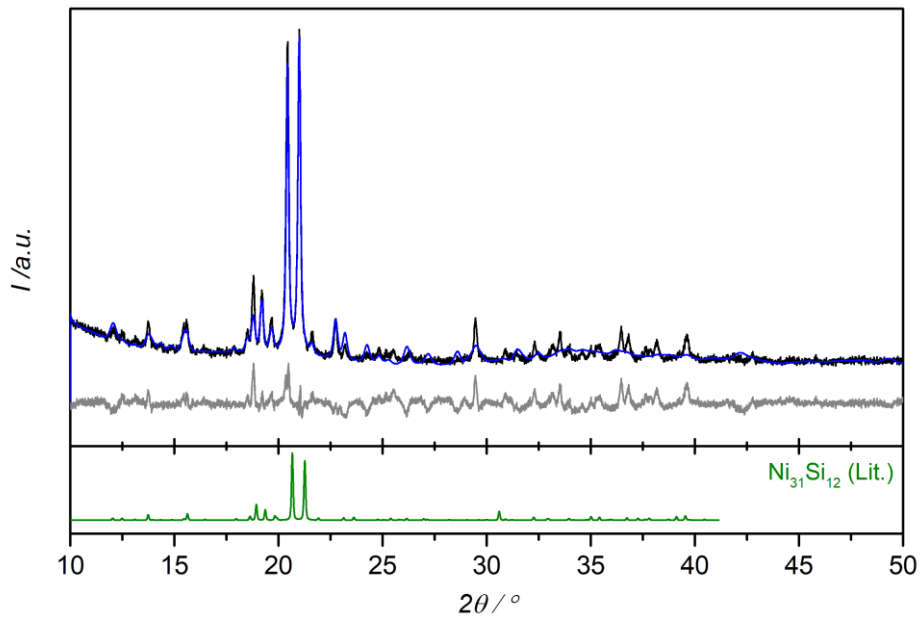


Abbildung 59: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ^[153] (dunkelgrün).

Tabelle 37: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$.

Summenformel	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P321</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	488,32(5)
Gitterparameter/ Å	$a = 6,7392(4)$ $c = 12,4153(6)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	9,693(9)
Nullpunktverschiebung/ $^{\circ}2\theta$	0,011(9)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^{\circ}2\theta$	10,00 – 50,00
R_{exp}	3,62
R_{wp}	8,75
R_{p}	6,47
GOF	2,42

Tabelle 38: Atomlagen, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ni1	1b	0	0	1/2	1	3
Ni2	2c	0	0	0,0951(8)	1	1,88
Ni3	2d	1/3	2/3	0,0717(8)	1	1,66
Ni4	2d	1/3	2/3	0,5667(8)	1	1,44
Ni5	6g	0,3703(5)	0,0351(4)	0,0920(2)	1	1,66
Ni6	6g	0,6375(2)	0,9687(2)	0,2039(2)	1	1,56
Ni7	6g	0,3853(3)	0,0259(3)	0,2904(2)	1	1,4
Ni8	6g	0,7238(3)	1,0040(3)	0,4189(2)	1	1,59
Si1	2c	0	0	0,287(2)	1	1,02
Si2	2d	1/3	2/3	0,275(2)	1	0,28
Si3	2d	1/3	2/3	0,774(2)	1	0,01
Si4	3e	0,682(3)	0	0	1	1,32
Si5	3f	0,349(3)	0	1/2	1	0

Die Gitterparameter und die Eisenanteile sind in Tabelle 39 und in Abbildung 60 angegeben.

Tabelle 39: Gitterparameter a und c von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$.

Nominelle Zusammensetzung	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	6,6701(2)	12,2760(4)
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{31}\text{Si}_{12}$	6,6814(6)	12,3044(2)
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{31}\text{Si}_{12}$	6,7001(2)	12,3404(4)
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{31}\text{Si}_{12}$	6,7243(2)	12,3926(4)
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$	6,7392(3)	12,4153(6)
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$	6,7608(2)	12,4188(2)

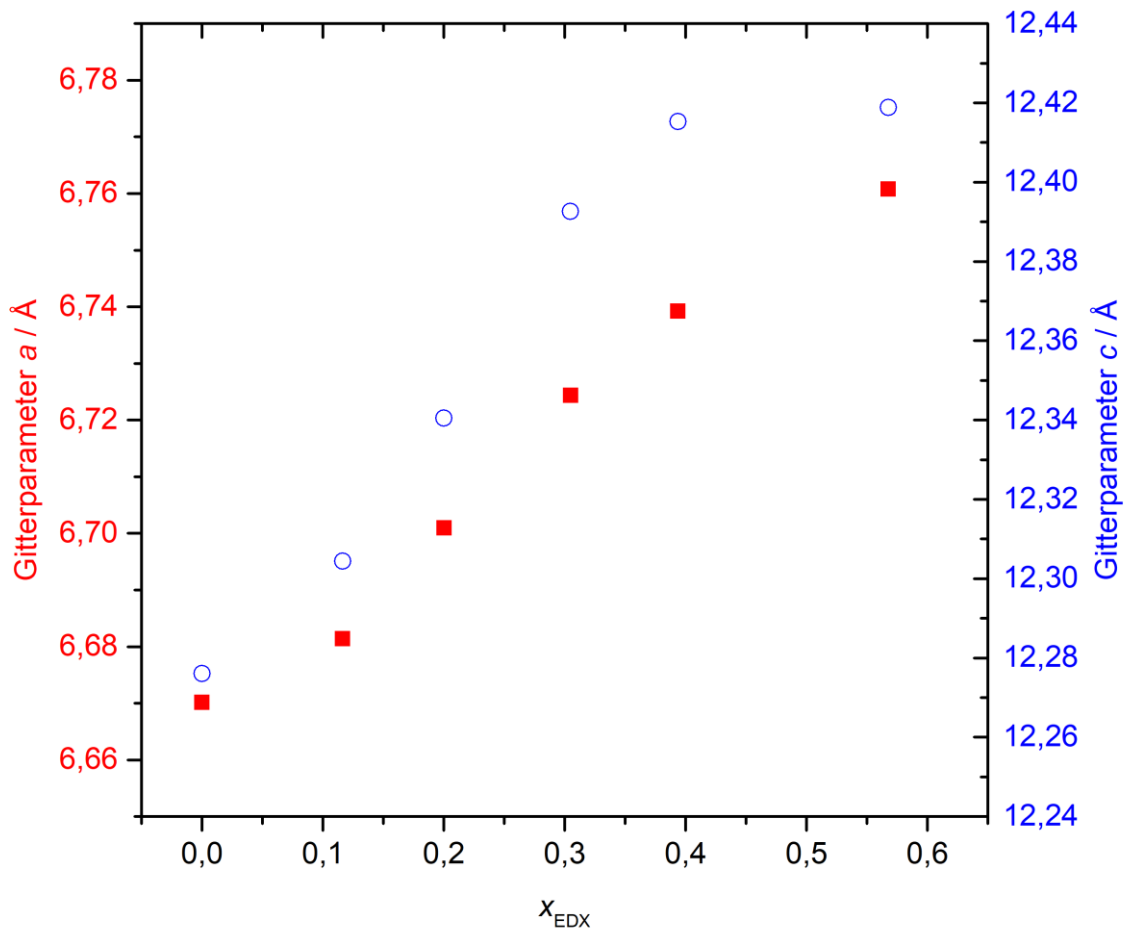


Abbildung 60: Auftragung der Gitterparameter a (rot) und c (blau) gegen Eisenanteil x_{EDX} in $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$.

Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter a und c mit zunehmenden Eisenanteil in $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$.

3.2.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Metallverhältnisse in den Proben wurden röntgenspektroskopisch ermittelt und stimmten mit Ausnahme von $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$ gut mit den erwarteten Werten überein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Mittels EDX bestimmter Eisenanteil x der Proben von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$) und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$).

Nominelle Zusammensetzung	x (EDX)	Nominelle Zusammensetzung	x (EDX)
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{Si}$	$0,2232 \pm 0,0532$	$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{31}\text{Si}_{12}$	$0,1163 \pm 0,1844$
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{Si}$	$0,3156 \pm 0,0438$	$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{31}\text{Si}_{12}$	$0,2002 \pm 0,0518$
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{Si}$	$0,3059 \pm 0,0504$	$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{31}\text{Si}_{12}$	$0,3049 \pm 0,0429$
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{Si}$	$0,4843 \pm 0,0690$	$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$	$0,3937 \pm 0,0371$
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{Si}$	$0,6399 \pm 0,0295$	$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$	$0,5676 \pm 0,0574$

Die Nickeleisensilicide wurden in einer Wolframcarbidgehüllten Kugelmühle zehn Minuten bei einer Frequenz von 20 Hz fein verrieben. Die durchschnittliche Partikelgröße der jeweiligen Proben wurde mittels der Rasterelektronenmikroskopie durch Vermessung von 200 Partikeln untersucht und sind in Tabelle 41 aufgeführt. Sie zeigen alle eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa $10 \mu\text{m}$, ausgenommen von $(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{Si}$ (gemäß Einwaage) mit $44,29 \mu\text{m}$.

Tabelle 41: Durchschnittliche Partikelgrößen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$) und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$).

Nominelle Zusammensetzung	Partikelgröße/ μm	Nominelle Zusammensetzung	Partikelgröße/ μm
Ni_2Si	$5,10 \pm 2,85$	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	$6,95 \pm 4,03$
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{Si}$	$9,49 \pm 5,22$	$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{31}\text{Si}_{12}$	$7,34 \pm 4,66$
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{Si}$	$10,26 \pm 6,53$	$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{31}\text{Si}_{12}$	$9,48 \pm 6,46$
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{Si}$	$10,99 \pm 5,94$	$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{31}\text{Si}_{12}$	$10,97 \pm 6,67$
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{Si}$	$13,64 \pm 10,62$	$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$	$16,20 \pm 9,76$
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{Si}$	$44,29 \pm 39,85$	$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$	$10,75 \pm 7,03$

Beispielhaft wird je eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0$) und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0,4$) in Abbildung 61 dargestellt.

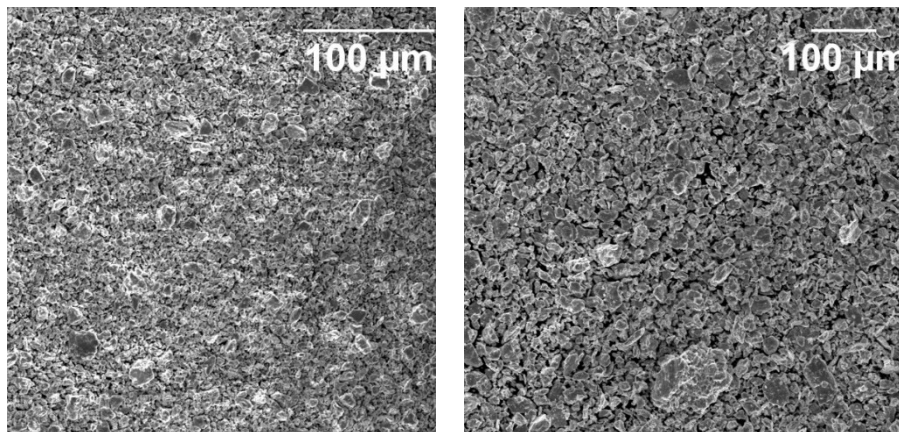


Abbildung 61: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ni_2Si (links) und $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$ (rechts).

3.2.2.3 Elektrochemische Untersuchungen

3.2.2.3.1 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$

Die elektrokatalytischen Aktivitäten bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion im basischen Elektrolyten wurden wie in Kapitel 2.3.2.3 beschrieben vermessen. Zusätzlich wurde direkt im Anschluss der Durchführung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ein Cyclovoltammogramm zwischen 1,0 und 1,9 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} aufgezeichnet (Messzyklus 1.1). In Abbildung 62 sind Cyclovoltammogramme von Ni_2Si vor und nach der Zyklisierung (Messzyklus Nr.1.1 und Messzyklus 10, Kapitel 2.3.2.3) darstellt. Nach der Konditionierung wurden höhere Spitzenströme bei gleicher Spannung erreicht.

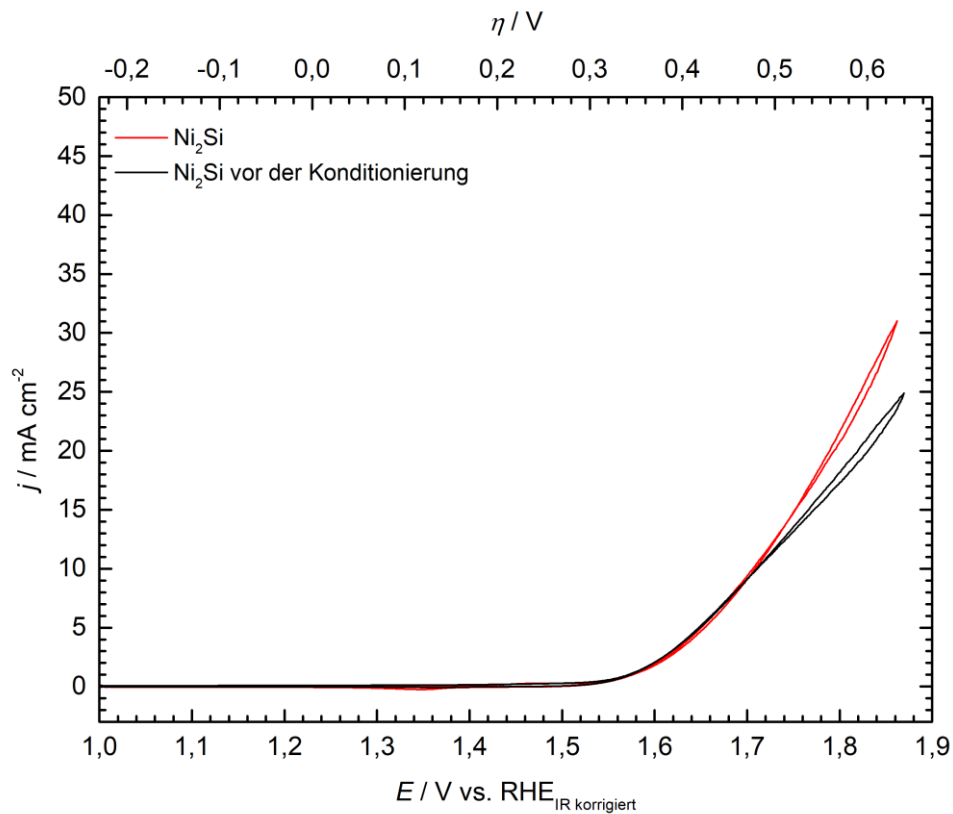


Abbildung 62: Cyclovoltammogramme vor und nach der Konditionierung von Ni_2Si -Proben im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Die $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ -Proben ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$) wurden wie oben beschrieben vermessen, in Abbildung 63 werden cyclovoltametrischen Messungen (Messzyklus 10, Kapitel 2.3.2.3) dargestellt. Bei den elektrochemischen Untersuchungen von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$

wurden die Proben der nominellen Zusammensetzung $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{Si}$ nicht berücksichtigt, da laut EDX-Messung nur 30 % Eisen eingebaut worden war. Die maximal erreichte Stromdichte lag bei etwa 30 mA cm^{-2} . Die niedrigste Überspannung η_{10} wies von Ni_2Si auf und lag bei 479 mV. Mit zunehmenden Eisenanteilen wurden geringere Stromdichten erreicht und die Überspannungen nahmen zu. Somit nahm die Aktivität als Katalysator mit zunehmendem Eisenanteil bei der OER ab.

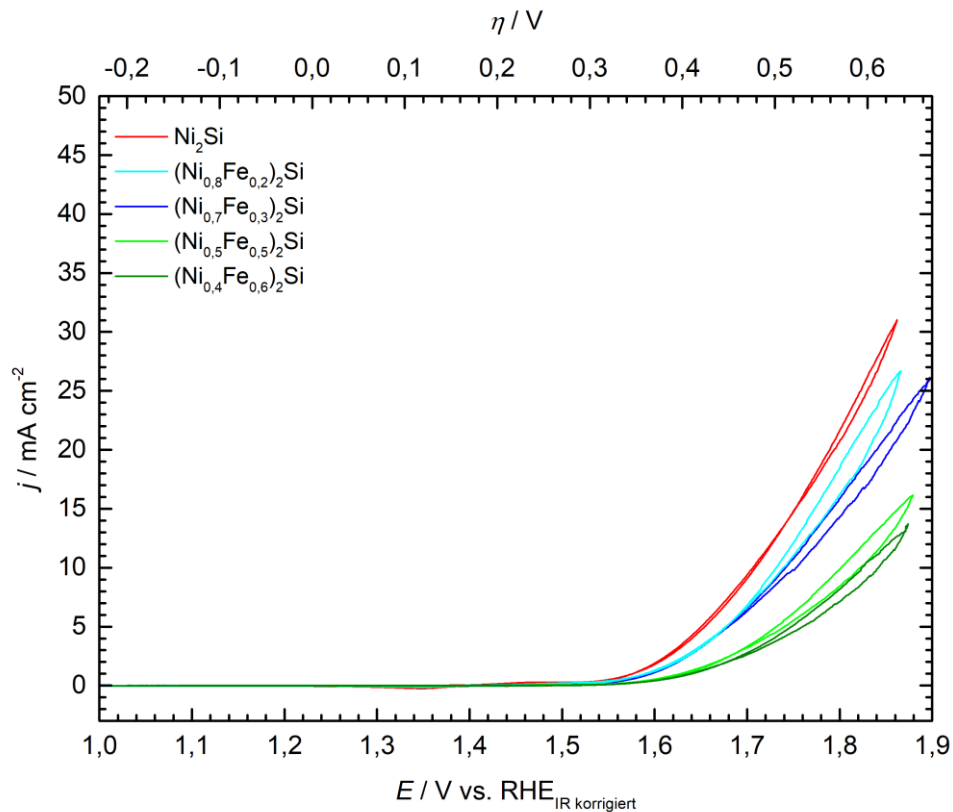


Abbildung 63: Cyclovoltammogramme von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6$) im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Die oben diskutierten Ergebnisse sind abhängig von der geometrischen Oberfläche der Elektrode. Durch die Präparationsweise wird jedoch keine einheitliche, planare Oberfläche des Katalysators auf der Arbeitselektrode erhalten. Das Katalysatormaterial wies unterschiedliche Partikelgrößen auf und lag unterschiedlich verteilt vor. Um die aktive Oberfläche besser zu quantifizieren, wurden die Doppelschichtkapazitäten bestimmt. Die Auftragung der Stromdichten j gegen die Vorschubgeschwindigkeiten ist in Abbildung 64 dargestellt. Die Steigungen der Geraden, entsprechen den Helmholtz-Doppelschichtkapazitäten in μF . Die

erhaltenen Doppelschichtkapazitäten sowie die Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} sind Tabelle 42 zusammengefasst.

Für Ni_2Si wurde bei der Auftragung der Vorschubgeschwindigkeit auf den Wert für 50 mV s^{-1} verzichtet, da sich hier auf der Elektrodenoberfläche eine Gasblase gebildet hatte, die die Messung beeinflusste.

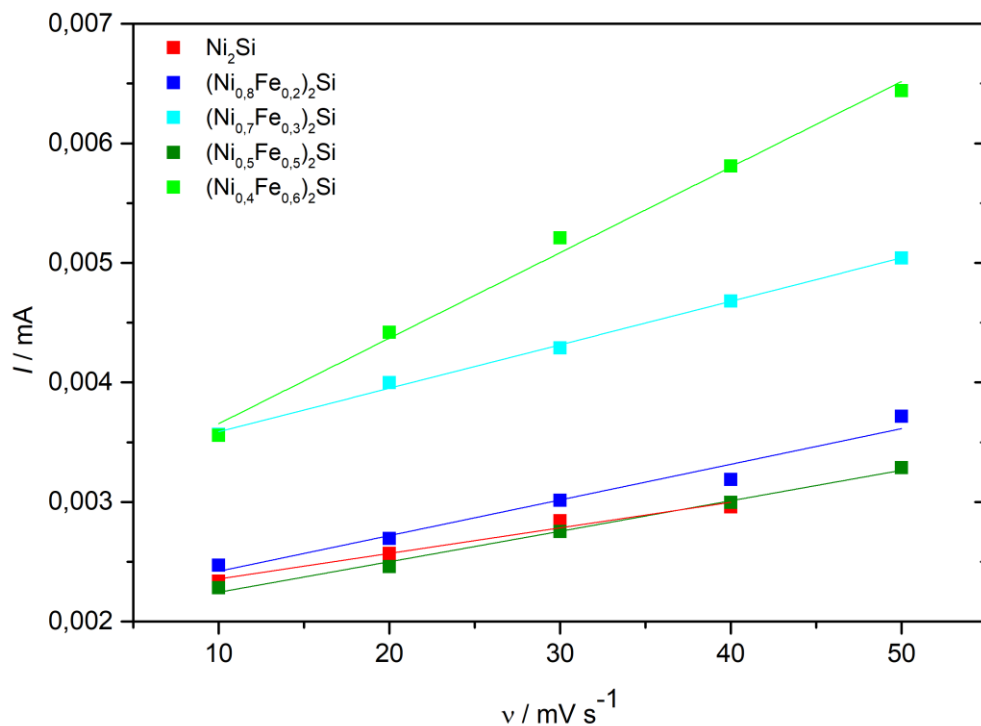


Abbildung 64: Auftragung der Stromstärke I (bei einer Spannung von $1,1 \text{ V}$) gegen die Vorschubgeschwindigkeit von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6$), die Steigungen der Geraden ergeben die Doppelschichtkapazitäten.

Die Kapazitäten lagen zwischen $21,37$ und $36,36 \mu\text{F}$. Eine Abweichung stellte $(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{Si}$ mit $71,55 \mu\text{F}$ dar, wobei die Probe bereits bei der Bestimmung der Partikelgrößen auffällig war.

Bei Auftragung der Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} zeigte sich eine annähernd lineare Abhängigkeit dieser vom Substitutionsgrad (Abbildung 65, Tabelle 42).

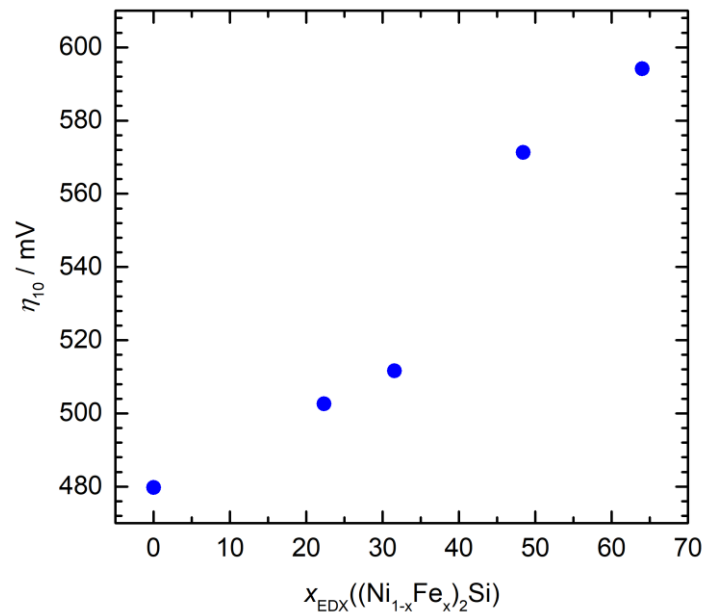


Abbildung 65: Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6$) vs. RHE gegen den Eisenanteil x_{EDX} .

Tabelle 42: Gibbs-Helmholz-Doppelschichtkapazitäten und Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6$).

Nominelle Zusammensetzung	Gibbs-Helmholz Kapazität/ μF	η_{10} / mV
Ni_2Si	21,37	479
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{Si}$	29,26	502
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{Si}$	36,36	511
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{Si}$	25,51	571
$(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{Si}$	71,55	594

Eine Verbesserung der Aktivität durch Substitution mit einer weiteren Metallsorte wurde nicht erzielt. Aus diesen Gründen wurde auf eine Stabilitätsmessung und weitere Charakterisierung verzichtet.

3.2.2.3.2 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$

Analog wie in Kapitel 3.2.2.3.1 beschrieben, wurde die Sauerstoffentwicklungsreaktion im basischen Elektrolyten von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ vermessen. Die cyclovoltammetrischen Messungen vor und nach der Konditionierung werden Abbildung 66 dargestellt. Es zeigte sich eine deutliche Verringerung der Überspannung nach der Konditionierung im Vergleich zu der Messung danach.

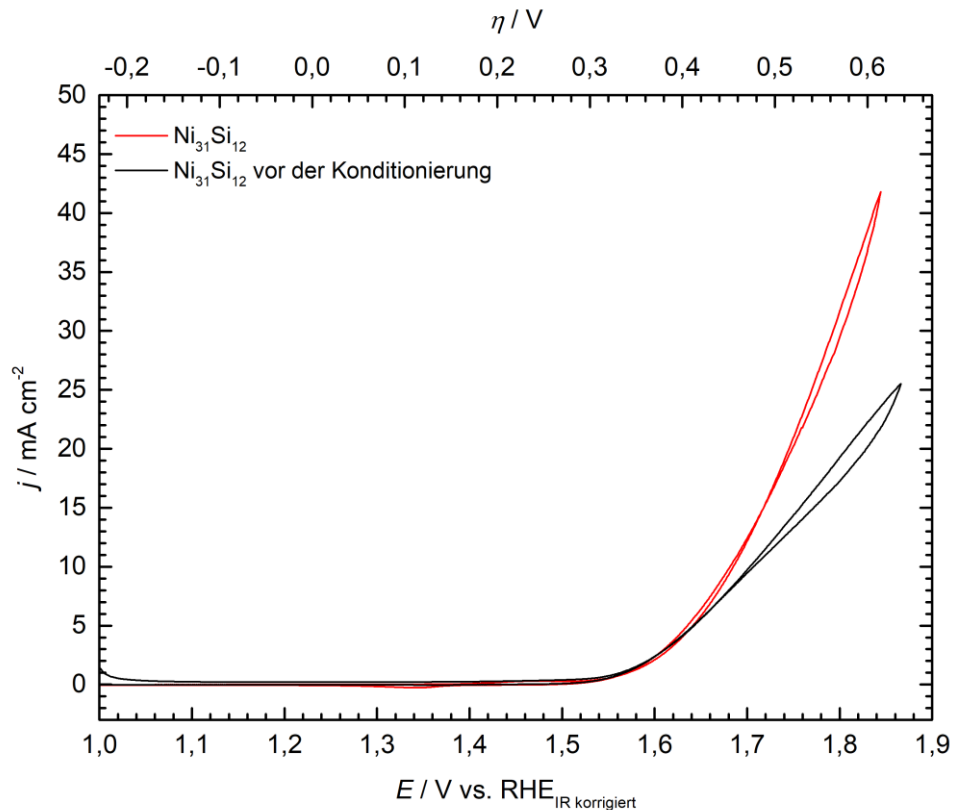


Abbildung 66: Cyclovoltammogramme vor und nach der Konditionierung (Messzyklus 8, Kapitel 2.3.2.3) von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ -Proben im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR -korrigiert.

In Abbildung 67 sind die Cyclovoltammogramme von Proben des $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ -Systems dargestellt. Mit Eiseneinbau in $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ zeigte sich zunächst eine Erhöhung der Stromdichte bei gleicher Spannung. Für $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ -Phasen mit $0,1 \leq x \leq 0,4$ wurden die Überspannungen niedriger. Die Überspannung der Probe mit $x = 0,5$ gemäß Einwaage ist dagegen wieder höher.

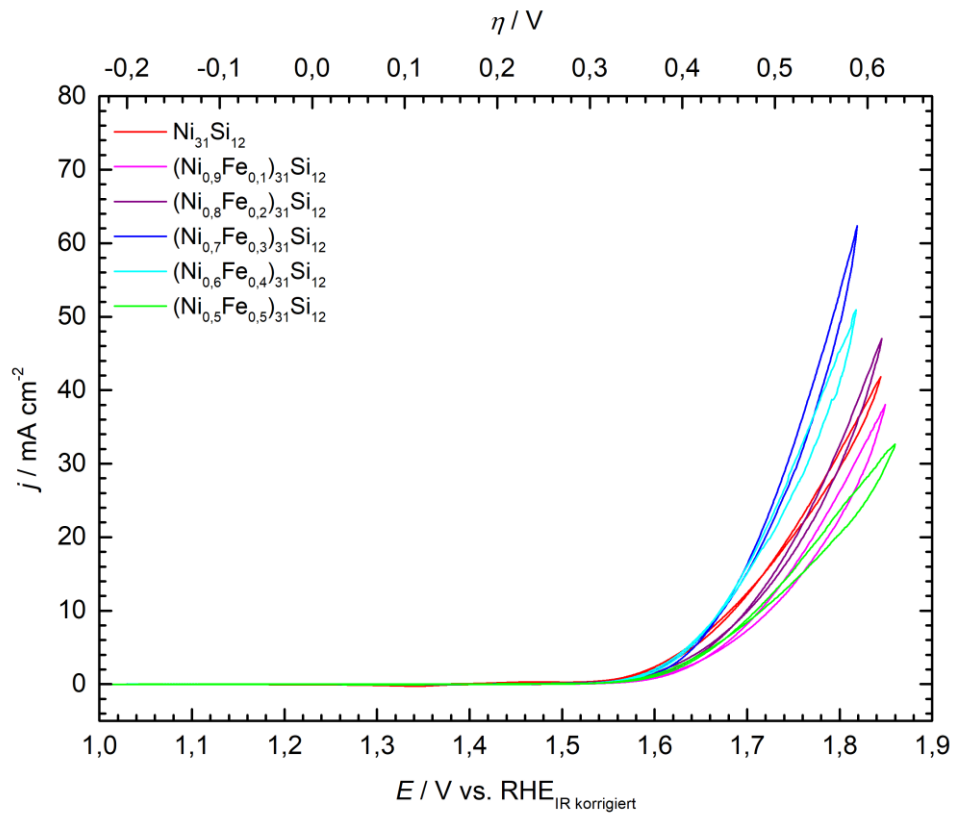


Abbildung 67: Cyclovoltammogramme von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Die Oberflächen der Partikel wurden durch Doppelschichtkapazitätsmessungen bestimmt, deren Ergebnisse in Abbildung 68 dargestellt und in Tabelle 43 aufgelistet sind. Die Kapazitäten variierten nur wenig, mit Ausnahme von $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$ (nominelle Zusammensetzung).

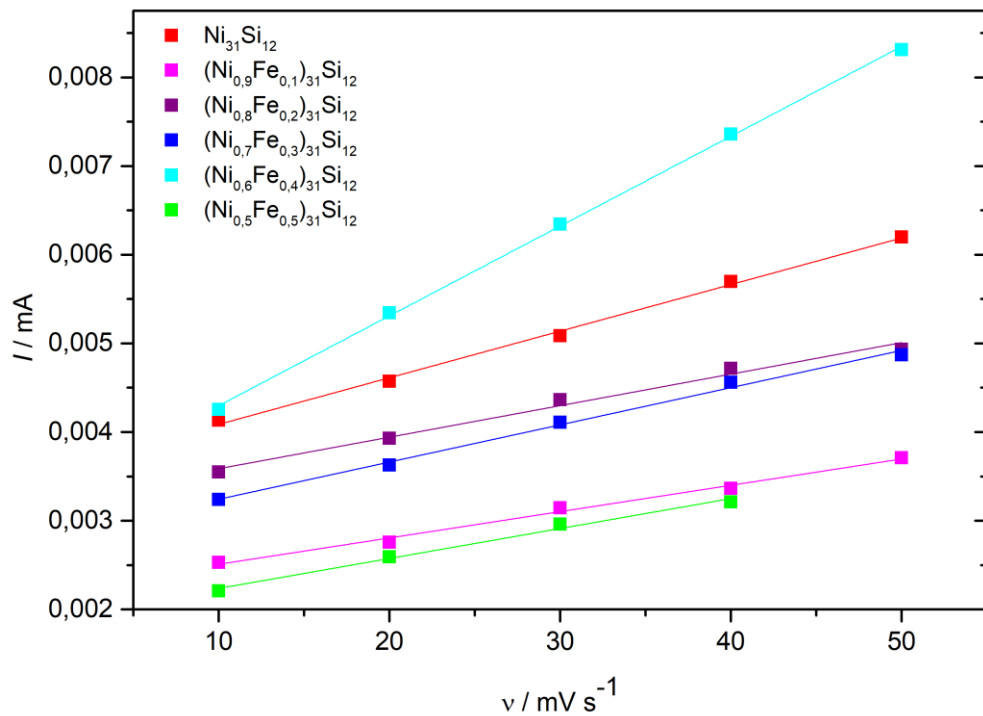


Abbildung 68: Auftragung der Stromstärke I bei 1,1 V gegen die Vorschubgeschwindigkeit von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$), die Steigungen der Geraden ergeben die Doppelschichtkapazitäten.

Für $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$ (gemäß Einwaage) wurde bei der Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} Blasenbildung auf der Elektrodenoberfläche beobachtet. Daher wurde bei der Auftragung der Vorschubgeschwindigkeit auf diesen Wert verzichtet.

Bei der Auftragung der Überspannungen, gemessen bei 10 mA cm^{-2} , gegen die mittels EDX bestimmten Eisenanteile (Abbildung 69) zeigte sich keine eindeutige Abhängigkeit der Überspannung vom Substitutionsgrad. Unter Berücksichtigung der höheren Kapazität bzw. größeren Oberfläche wurde bei Proben mit $x = 0,3$ und $0,4$ die niedrigsten Überspannungen erreicht.

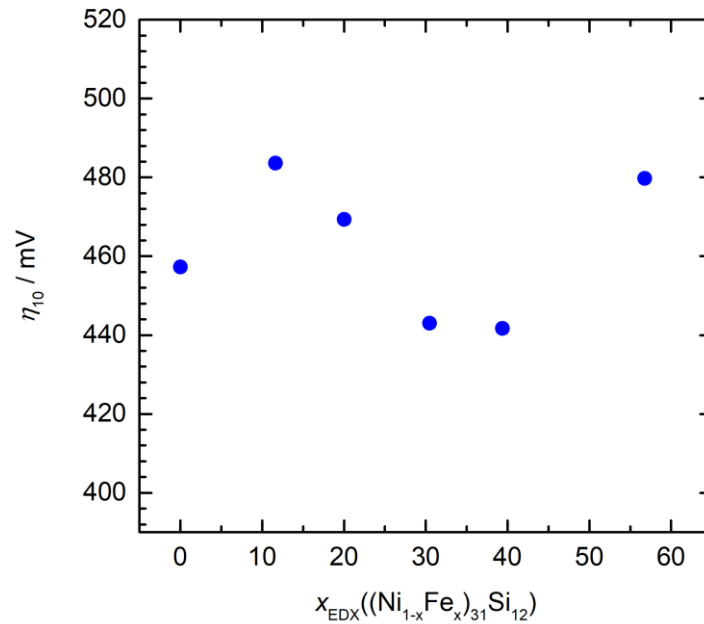


Abbildung 69: Überspannung bei 10 mA cm^{-2} von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) vs. RHE gegen den Eisenanteil x_{EDX} .

Tabelle 43: Gibbs-Helmholz-Doppelschichtkapazitäten und Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$).

Nominelle Zusammensetzung	Gibbs-Helmholz Kapazität/ μF	η_{10} / mV
$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$	52,54	457
$(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{31}\text{Si}_{12}$	29,68	429
$(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{31}\text{Si}_{12}$	35,55	469
$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{31}\text{Si}_{12}$	41,96	442
$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$	101,26	441
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$	33,78	479

$(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,3})_{31}\text{Si}_{12}$ zeigte mit einer Überspannung η_{10} von 442 mV bei gleichzeitig kleiner Oberfläche die geringste Überspannung im $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ -System. Gegenüber Ni_2Si mit einer Überspannung von 479 mV zeigte $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$ eine geringfügig höhere Aktivität. Auf eine Stabilitätsmessung sowie weitere Untersuchungen wurde verzichtet.

3.2.3 Eisensilicide

3.2.3.1 Hochtemperatursynthese der Eisensilicide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die gemischten Übergangsmetallsilicide ($\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x$)₃Si (M = Co, Mn, Ni) im elektrischem Lichtbogenofen synthetisiert. Als Ausgangsstoffe wurden die Elemente eingesetzt (Tabelle 44).

Tabelle 44: Chemikalien zur Synthese der Übergangsmetallsilicide.

Chemikalien	Hersteller	Form	Reinheit/ %	Abkürzung
Cobalt	Merck	Pulver	98,5	Co
Eisen	chemPUR	Granulat	99,97	Fe
Nickel	Alfa Aesar	Draht	99,7	Ni
Mangan	chemPUR	Pulver	99,99	Mn
Silicium	Merck	Pulver	99+	Si

Durch Variation des Einwaageverhältnisses konnte phasenreines Fe_3Si synthetisiert werden. Die Ansätze für die Synthese von Fe_3Si sind in Tabelle 45 aufgeführt.

Tabelle 45: Ansätze für die Synthese von Fe_3Si .

Ansatz	Äquivalente Fe:Si	m(Fe)/ g	m(Si)/ g	Produkte
1	1,60:1	0,1591	0,0500	Fe_3Si
2	1,40:1	0,1392	0,0500	Fe_3Si
3	1,25:1	0,1242	0,0500	Fe_5Si_3^*
4	1,20:1	0,1193	0,0500	Fe_3Si , FeSi, Fe_3Si
5	0,7:1	0,0700	0,0500	FeSi

Fe_3Si wurde bei einem Verhältnis von Eisen zu Silicium 1,6:1 bis 1,4:1 und unter Verwendung der maximalen Leistung (160 A) des Lichtbogenofens erhalten. Da Silicium bei dem Aufschmelzvorgang verdampfte, wurde die Einwaage so gewählt, dass der Verlust ausgeglichen wurde. Dazu wurde ein Überschuss von 87,5 % Silicium eingesetzt. Bei höherem Siliciumgehalt wurde Fe_5Si_3 mit geringen Verunreinigungen (*) erhalten. Mit einem Verhältnis von 0,7:1 von Eisen zu Silicium wurde FeSi erhalten. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der einzelnen Ansätze sind in Abbildung 70 gezeigt.

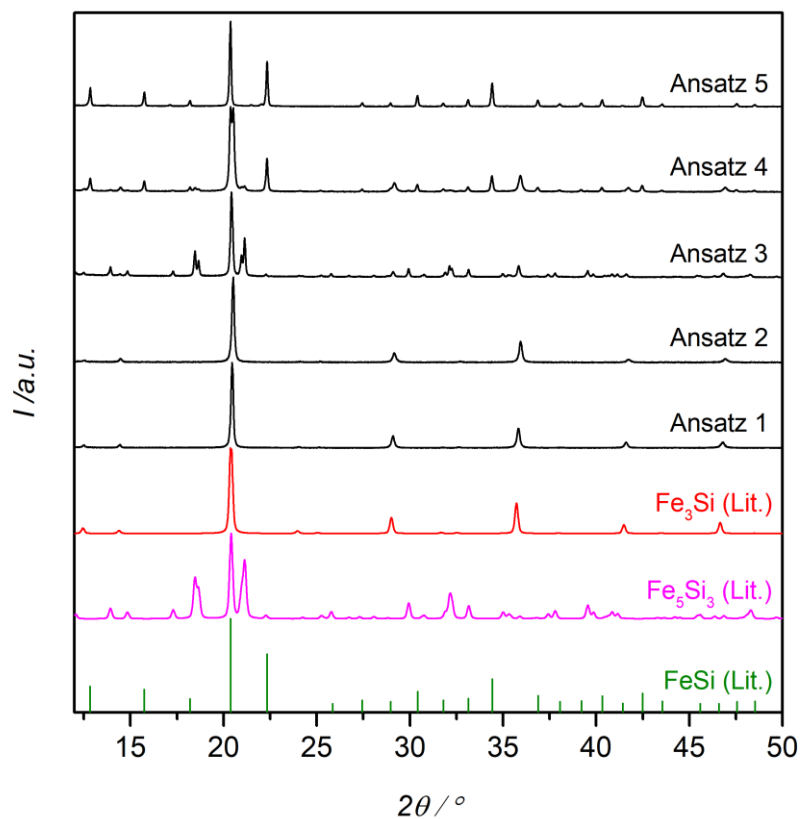


Abbildung 70: Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen Produkte von Syntheseversuchen zu Fe₃Si (schwarz) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe₃Si^[161] (rot) und FeSi^[171] (grün) Fe₅Si₃^[159] (magenta).

Nach dieser Methode erfolgte die Synthese aller weiteren Übergangsmetallsilicide der Zusammensetzung (Fe_{1-x}M_x)₃Si (M = Co, Mn, Ni). Hierzu wurde das Metall zu Silicium Verhältnis von 1,6:1 gewählt. Dabei wurde Eisen durch Cobalt, Mangan bzw. Nickel in den gewünschten Verhältnissen substituiert. Die molaren Verhältnisse der Einwaagen zur Synthese der (Fe_{1-x}Co_x)₃Si sind in Tabelle 46, zur Synthese von (Fe_{1-x}Mn_x)₃Si in Tabelle 47 und von (Fe_{1-x}Ni_x)₃Si sind in Tabelle 48 aufgeführt.

Tabelle 46: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Fe:Co:Si	$m(\text{Fe})/ \text{g}$	$m(\text{Co})/ \text{g}$	$m(\text{Si})/ \text{g}$
$(\text{Fe}_{0,95}\text{Co}_{0,05})_3\text{Si}$	1,52:0,08:1	0,1511	0,0084	0,0500
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_3\text{Si}$	1,44:0,16:1	0,1432	0,0168	0,0500
$(\text{Fe}_{0,85}\text{Co}_{0,15})_3\text{Si}$	1,36:0,24:1	0,1352	0,0252	0,0500
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_3\text{Si}$	1,28:0,32:1	0,1273	0,0336	0,0500
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})_3\text{Si}$	1,20:0,40:1	0,1193	0,0420	0,0500
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_3\text{Si}$	1,12:0,48:1	0,1114	0,0504	0,0500
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_3\text{Si}$	1,04:0,56:1	0,1034	0,0588	0,0500
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_3\text{Si}$	0,96:0,64:1	0,0954	0,0672	0,0500
$(\text{Fe}_{0,55}\text{Co}_{0,45})_3\text{Si}$	0,88:0,72:1	0,0875	0,0767	0,0500
$(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_3\text{Si}$	0,80:0,80:1	0,0974	0,0839	0,0500

Tabelle 47: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Si}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Fe:Mn:Si	$m(\text{Fe})/ \text{g}$	$m(\text{Mn})/ \text{g}$	$m(\text{Si})/ \text{g}$
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_3\text{Si}$	1,44:0,16:1	0,1432	0,0156	0,0500
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_3\text{Si}$	1,28:0,32:1	0,1273	0,0312	0,0500
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_3\text{Si}$	1,20:0,40:1	0,1193	0,0391	0,0500
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})_3\text{Si}$	1,12:0,48:1	0,1114	0,0469	0,0500
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Mn}_{0,35})_3\text{Si}$	1,04:0,56:1	0,1034	0,0548	0,0500
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_3\text{Si}$	0,96:0,64:1	0,0954	0,0626	0,0500

Tabelle 48: Einwaagen und molare Verhältnisse für die Synthesen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}$.

Zielverbindung	Molares Verhältnis Fe:Ni:Si	$m(\text{Fe})/ \text{g}$	$m(\text{Ni})/ \text{g}$	$m(\text{Si})/ \text{g}$
$(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_3\text{Si}$	1,52:0,08:1	0,1511	0,0084	0,0500
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	1,44:0,16:1	0,1432	0,0167	0,0500
$(\text{Fe}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	1,36:0,24:1	0,1352	0,0251	0,0500
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_3\text{Si}$	1,28:0,32:1	0,1273	0,0334	0,0500
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	1,20:0,40:1	0,1193	0,0418	0,0500
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})_3\text{Si}$	1,12:0,48:1	0,1114	0,0502	0,0500
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35})_3\text{Si}$	1,04:0,56:1	0,1034	0,0585	0,0500

$(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_3\text{Si}$	0,96:0,64:1	0,0954	0,0669	0,0500
---	-------------	--------	--------	--------

Die Synthese im $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ -System erfolgte analog im elektrischen Lichtbogenofen. Dabei wurde Eisen durch Cobalt und Nickel substituiert. Da im $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ -System ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) nur etwa 40 % des Eisens substituiert werden konnte, wurde an dieser Stelle maximal 40 % des Eisens durch die Übergangsmetalle substituiert. In Tabelle 49 sind die zur Synthese verwendeten Einwaagen aufgelistet.

Tabelle 49: Einwaagen für die Synthese von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$.

Zielverbindung	$m(\text{Fe})/\text{g}$	$m(\text{Co})/\text{g}$	$m(\text{Ni})/\text{g}$	$m(\text{Si})/\text{g}$
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	0,1273	0,0168	0,0167	0,0500
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	0,1193	0,0168	0,0251	0,0500
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,2})_3\text{Si}$	0,1114	0,0168	0,0334	0,0500
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	0,1034	0,0168	0,0418	0,0500
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	0,1193	0,0252	0,0167	0,0500
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	0,1114	0,0252	0,0251	0,0500
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,20})_3\text{Si}$	0,1034	0,0252	0,0334	0,0500
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	0,0954	0,0252	0,0418	0,0500
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	0,1114	0,0336	0,0167	0,0500
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	0,1034	0,0336	0,0251	0,0500
$(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20})_3\text{Si}$	0,0954	0,0336	0,0334	0,0500
$(\text{Fe}_{0,55}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	0,0875	0,0336	0,0418	0,0500

3.2.3.2 Charakterisierung

3.2.3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$

Die Röntgenpulverdiffraktometrie der Produkte der Synthesen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ -Proben ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) sind in Abbildung 71 bis 73 im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe_3Si ^[161] dargestellt.

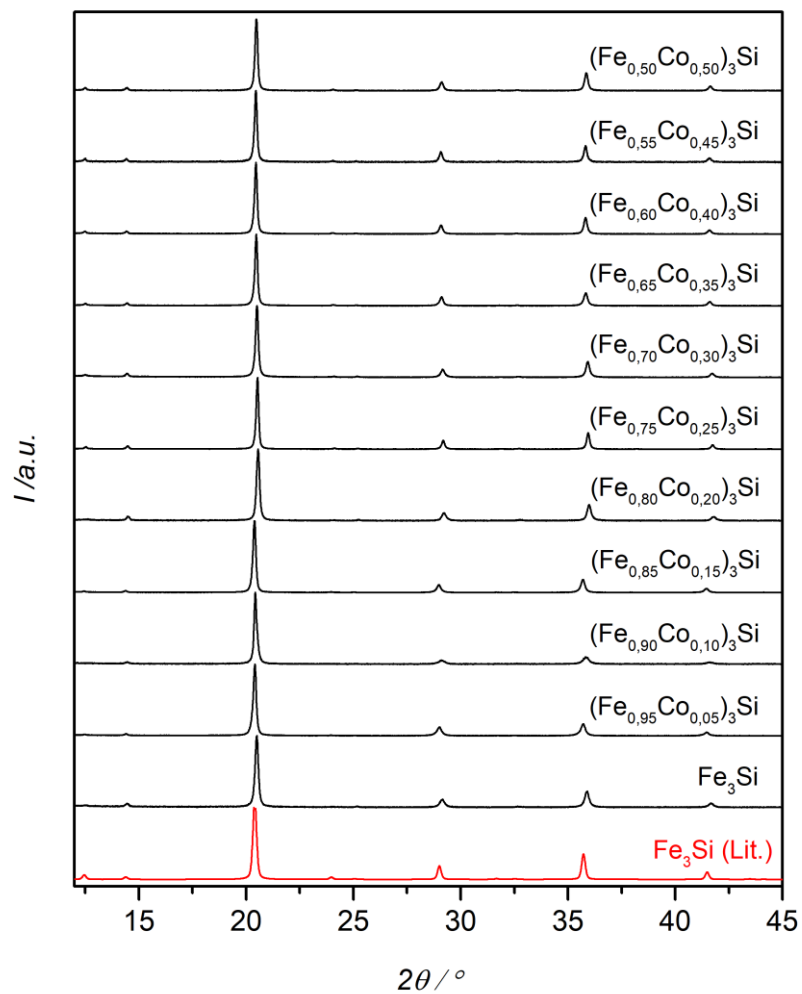


Abbildung 71: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50$) (schwarz) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe_3Si ^[161] (rot). Die Summenformeln beziehen sich auf die erwartete Zusammensetzung gemäß Einwaage.

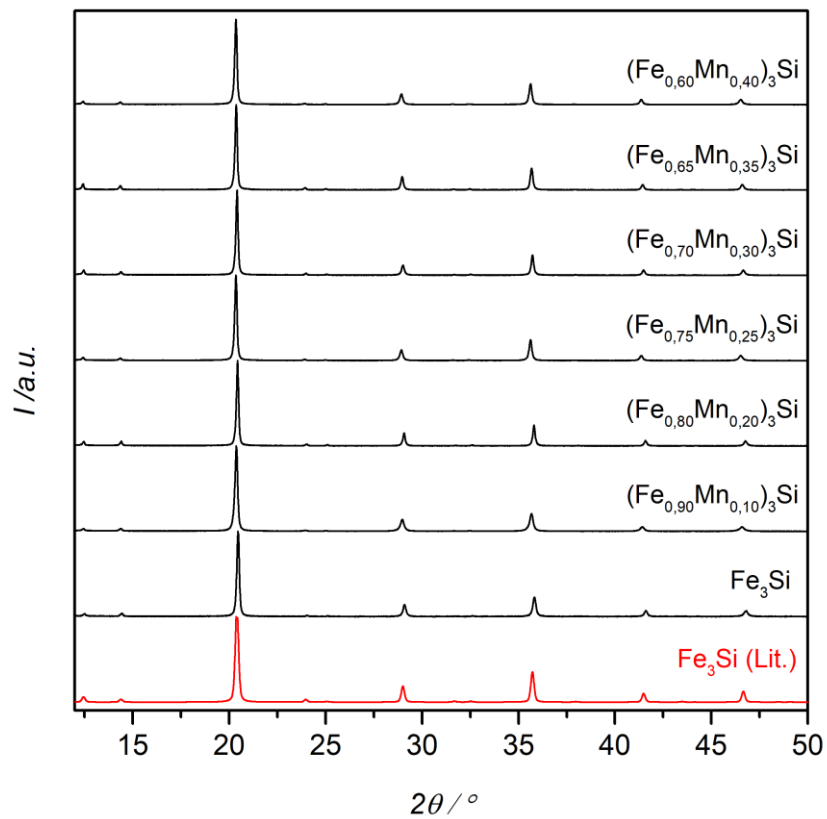


Abbildung 72: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Si}$ ($x = 0; 0,10; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40$) (schwarz) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe_3Si ^[161] (rot). Die Summenformeln beziehen sich auf die erwartete Zusammensetzung gemäß Einwaage.

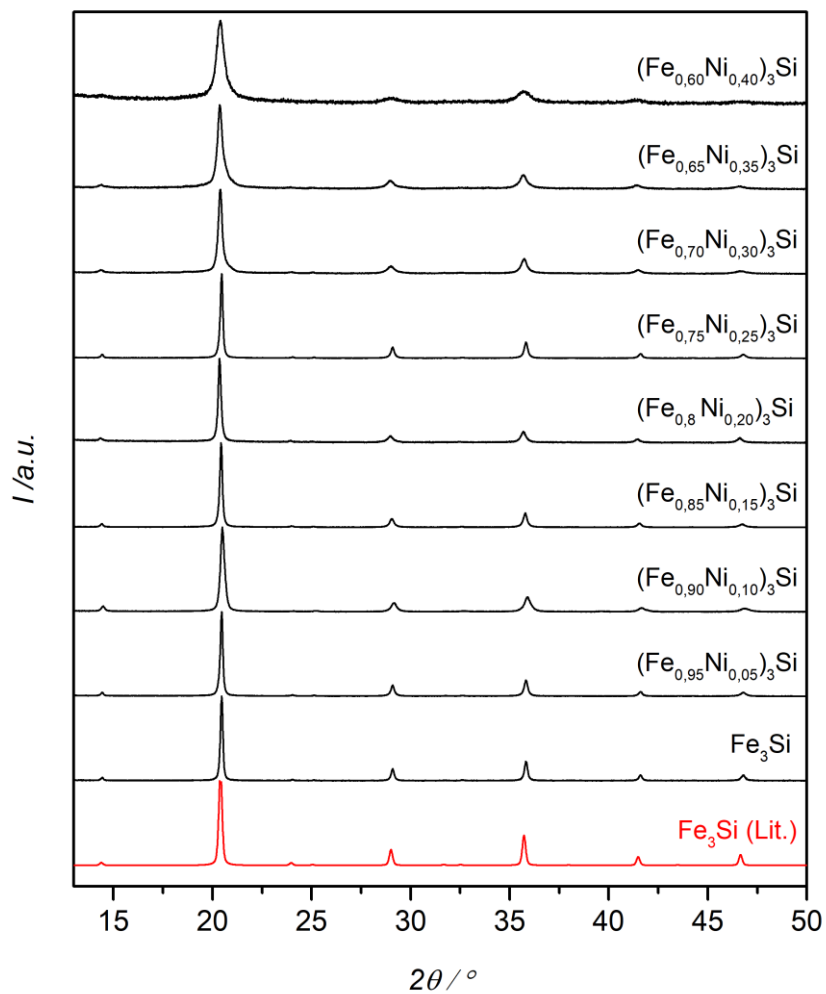


Abbildung 73: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40$) (schwarz) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe_3Si ^[161] (rot). Die Summenformeln beziehen sich auf die erwartete Zusammensetzung gemäß Einwaage.

Es konnten phasenreine $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ -Proben erhalten werden. Dabei konnten für mit $\text{M} = \text{Co}$ bis $x = 0,5$ und für $\text{M} = \text{Mn}$ und Ni bis $x = 0,4$ des Eisens substituiert werden. Für $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ -Proben $x > 0,5$ wurden Fremdreflexe im Diffraktogramm beobachtet, die Ni_2Si zugeordnet werden konnten.

Die Phasenreinheit der Produkte von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ -Proben wurde nach erfolgter Synthese mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Diese sind in Abbildung 74 für $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ im Vergleich mit den Literaturdaten Fe_3Si ^[161] gezeigt.

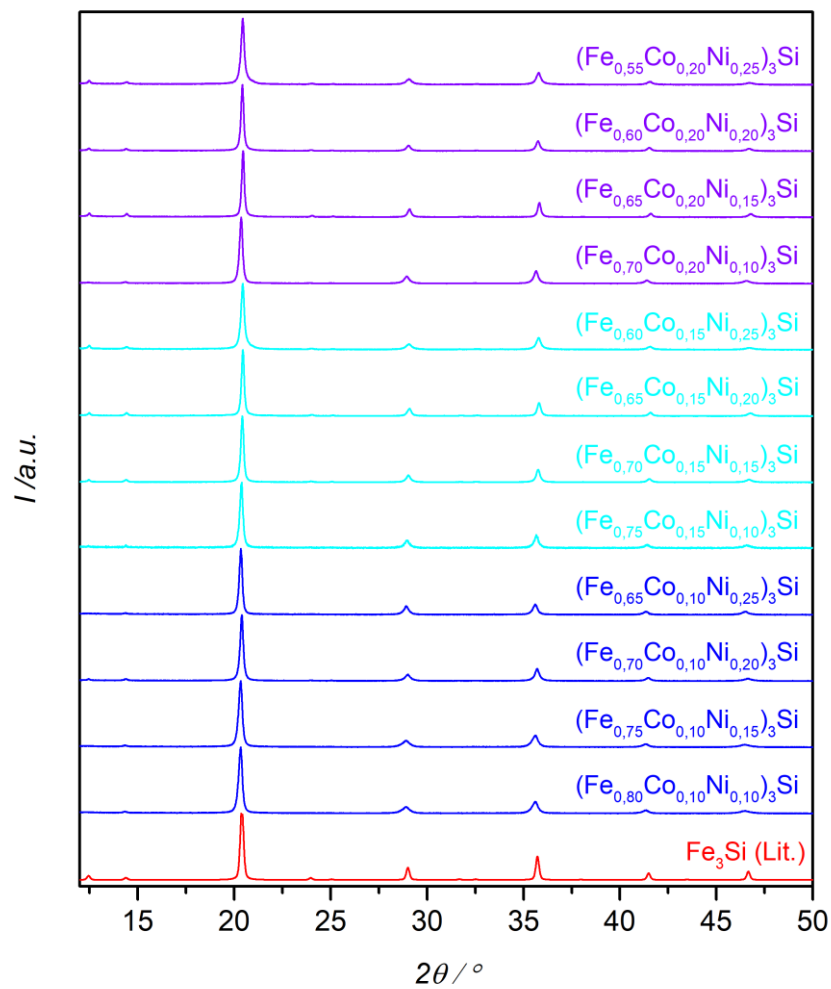


Abbildung 74: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter Produkte der Synthesen von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ (gemäß Einwaage) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe_3Si ^[161] (rot).

3.2.3.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$

Die Pulver der $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ -Proben ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) wurden für 10 Minuten bei einer Frequenz von 20 Hz zerkleinert. Mittels anschließender elektronenmikroskopischer Aufnahmen wurden die Proben nach dem Zermahlen in der Kugelmühle untersucht. Die erhaltenen mittleren Partikelgrößen der nominellen Zusammensetzungen sind in Tabelle 50 und Tabelle 51 aufgeführt.

Tabelle 50: Durchschnittliche Partikelgrößen von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$).

Nominelle Zusammensetzung	Partikelgröße/ μm		
	M = Co	M = Mn	M = Ni
Fe_3Si	$13,08 \pm 9,57$	$13,08 \pm 9,57$	$13,08 \pm 9,57$
$(\text{Fe}_{0,95}\text{M}_{0,05})_3\text{Si}$	$34,28 \pm 37,19$	-	$31,73 \pm 37,34$
$(\text{Fe}_{0,9}\text{M}_{0,1})_3\text{Si}$	$5,69 \pm 9,31$	$30,14 \pm 23,60$	$29,15 \pm 21,14$
$(\text{Fe}_{0,85}\text{M}_{0,15})_3\text{Si}$	$27,79 \pm 28,80$	-	$21,71 \pm 24,72$
$(\text{Fe}_{0,8}\text{M}_{0,2})_3\text{Si}$	$3,56 \pm 3,91$	$13,19 \pm 9,68$	$15,96 \pm 15,70$
$(\text{Fe}_{0,75}\text{M}_{0,25})_3\text{Si}$	$8,22 \pm 5,98$	$28,91 \pm 21,33$	$22,80 \pm 23,74$
$(\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3})_3\text{Si}$	$17,23 \pm 20,61$	$16,19 \pm 10,13$	$21,53 \pm 19,52$
$(\text{Fe}_{0,65}\text{M}_{0,35})_3\text{Si}$	$29,31 \pm 20,18$	$36,19 \pm 42,87$	-
$(\text{Fe}_{0,6}\text{M}_{0,4})_3\text{Si}$	$11,81 \pm 7,40$	$6,67 \pm 9,56$	$8,17 \pm 7,13$
$(\text{Fe}_{0,55}\text{M}_{0,45})_3\text{Si}$	$34,42 \pm 32,40$	-	-
$(\text{Fe}_{0,5}\text{M}_{0,5})_3\text{Si}$	$10,80 \pm 6,19$	-	-

Tabelle 51: Durchschnittliche Partikelgrößen von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$.

Nominelle Zusammensetzung	Partikelgröße/ μm
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	$26,25 \pm 22,01$
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	$30,73 \pm 28,67$
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,2})_3\text{Si}$	$34,95 \pm 29,80$
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	$25,18 \pm 24,39$
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	$38,03 \pm 37,31$
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	$24,49 \pm 24,60$
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,20})_3\text{Si}$	$34,34 \pm 30,84$
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	$15,41 \pm 12,85$
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	$26,31 \pm 20,50$
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	$20,64 \pm 18,95$
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2})_3\text{Si}$	$6,61 \pm 5,28$
$(\text{Fe}_{0,55}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	$27,21 \pm 22,86$

Die Partikel lagen überwiegend in der gleichen Größenordnung vor und können somit miteinander verglichen werden. Allerdings weisen manche Produkte eine breite Partikelgrößenverteilung auf. In Abbildung 75 sind röntgenspektroskopische Aufnahmen am Beispiel von $(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})_3\text{Si}$, $(\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$ dargestellt.

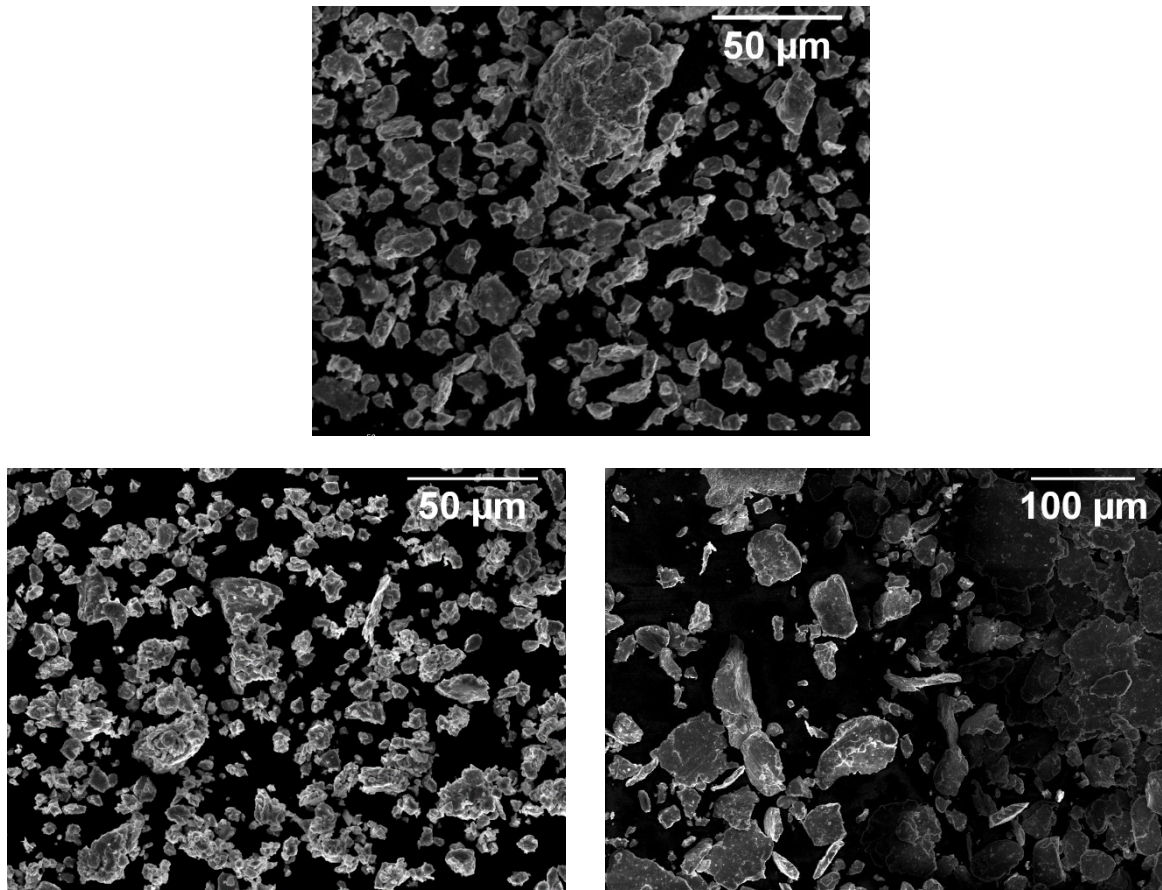


Abbildung 75: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben der nominellen Zusammensetzungen $(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,25})_3\text{Si}$ (oben), $(\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_3\text{Si}$ (links unten) und $(\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$ (rechts unten).

Die Metallverhältnisse der Proben von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) wurden röntgenspektroskopisch an den pulverförmigen Proben bestimmt. In Tabelle 52 sind die Ergebnisse EDX-Messungen aufgeführt. Hierbei wurde eine gute Übereinstimmung gefunden. Allerdings zeigten die Proben mit den nominellen Zusammensetzungen $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}$ mit $x = 0,3$ und $0,35$ etwa 26 und 27 % Cobalt. Da der Cobaltanteil fast identisch war, wurde die Probe der nominellen Zusammensetzung $(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_3\text{Si}$ in den weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Tabelle 52: Mittels EDX bestimmter Anteil M der Proben von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ (M = Co, Mn, Ni).

Nominelle Zusammensetzung	x (EDX)		
	M = Co	M = Mn	M = Ni
$(\text{Fe}_{0,95}\text{M}_{0,05})_3\text{Si}$	$0,0378 \pm 0,1670$	-	$0,0394 \pm 0,1678$
$(\text{Fe}_{0,9}\text{M}_{0,1})_3\text{Si}$	$0,0854 \pm 0,1308$	$0,0976 \pm 0,0724$	$0,0804 \pm 0,0985$
$(\text{Fe}_{0,85}\text{M}_{0,15})_3\text{Si}$	$0,1049 \pm 0,0791$	-	$0,1426 \pm 0,1774$
$(\text{Fe}_{0,8}\text{M}_{0,2})_3\text{Si}$	$0,1544 \pm 0,0814$	$0,1793 \pm 0,0447$	$0,1954 \pm 0,1562$
$(\text{Fe}_{0,75}\text{M}_{0,25})_3\text{Si}$	$0,2284 \pm 0,0575$	$0,2366 \pm 0,0456$	$0,2249 \pm 0,0464$
$(\text{Fe}_{0,7}\text{M}_{0,3})_3\text{Si}$	$0,2611 \pm 0,0523$	$0,3004 \pm 0,0354$	$0,2742 \pm 0,0468$
$(\text{Fe}_{0,65}\text{M}_{0,35})_3\text{Si}$	$0,2793 \pm 0,0870$	$0,3041 \pm 0,0432$	$0,3377 \pm 0,0460$
$(\text{Fe}_{0,6}\text{M}_{0,4})_3\text{Si}$	$0,3775 \pm 0,0279$	$0,3853 \pm 0,0278$	$0,3864 \pm 0,0498$
$(\text{Fe}_{0,55}\text{M}_{0,45})_3\text{Si}$	$0,3679 \pm 0,0460$	-	-
$(\text{Fe}_{0,5}\text{M}_{0,5})_3\text{Si}$	$0,4759 \pm 0,0249$	-	-

3.2.3.3 Elektrochemische Untersuchungen

Für die Untersuchung der elektrokatalytischen Aktivität bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion im basischen Elektrolyten wurden die Übergangsmetallsilicide wie in Kapitel 3.2.2.3.1 beschrieben vermessen. Hier werden zur Übersicht zunächst die Aktivitätsmessungen nach der Konditionierung der Systeme von FeSi-, Fe₃Si- und Fe₅Si₃-Proben verglichen (Abbildung 76).

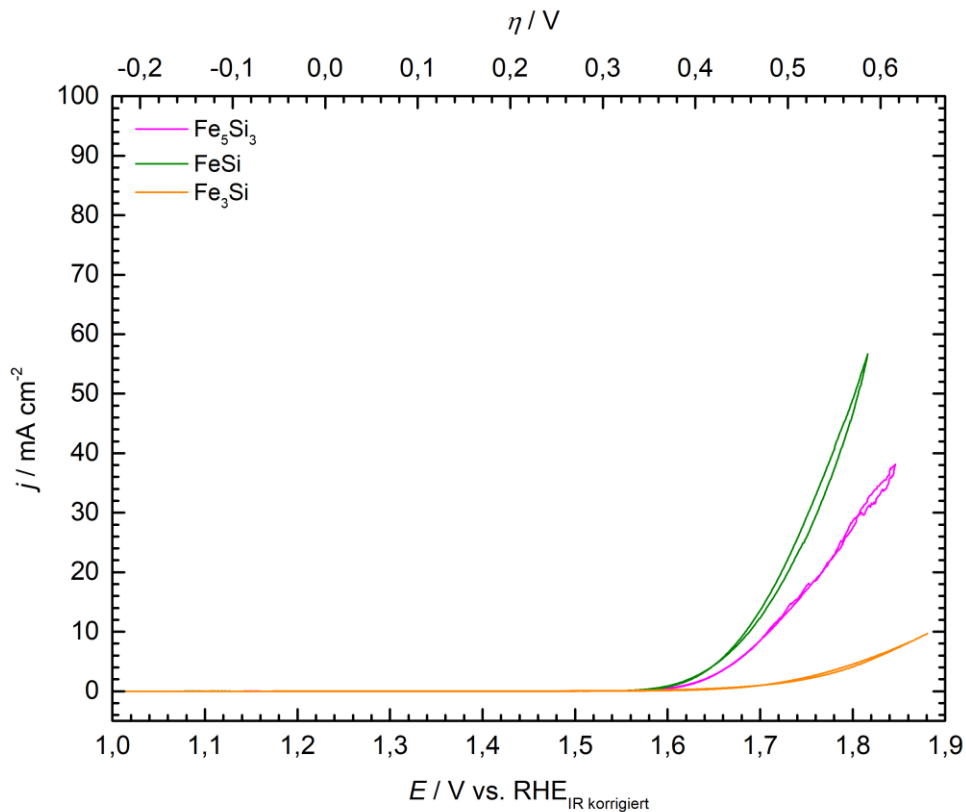


Abbildung 76: Cyclovoltammogramme von Fe₅Si₃, FeSi- und Fe₃Si-Proben im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻¹ und einer Rotation von 1600 U min⁻¹. Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

In der Darstellung wird ersichtlich, dass FeSi die höchste Spitzenstromdichte aufweist und eine Überspannung η_{10} von 455 mV erreichte. Damit war FeSi aktiver im Vergleich zu Fe₅Si₃, welches eine Überspannung η_{10} von 479 mV aufwies. Fe₃Si dagegen erreichte nicht die Spitzenstromdichte von 10 mA cm⁻² und stellte in dieser Reihe den inaktivsten Katalysator für die OER dar. Dennoch wurde er wegen seiner interessanten Kristallstruktur mit seinen zwei verschiedenen Eisenlagen modifiziert und weiter untersucht.

Abbildung 77 und 78 zeigen die erhaltenen Cyclovoltammogramme von (Fe_{1-x}M_x)₃Si bei Zyklisierung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s⁻². Dabei wurden mit zunehmenden Substitutionsgrad bis etwa 25 % höhere Stromdichten erreicht. Bei höheren Substitutionsgraden flachten die Kurven ab und es wurden niedrigere Spitzenstromdichten erreicht. Dieser Verlauf wurde bei allen Substitutionsvarianten gefunden.

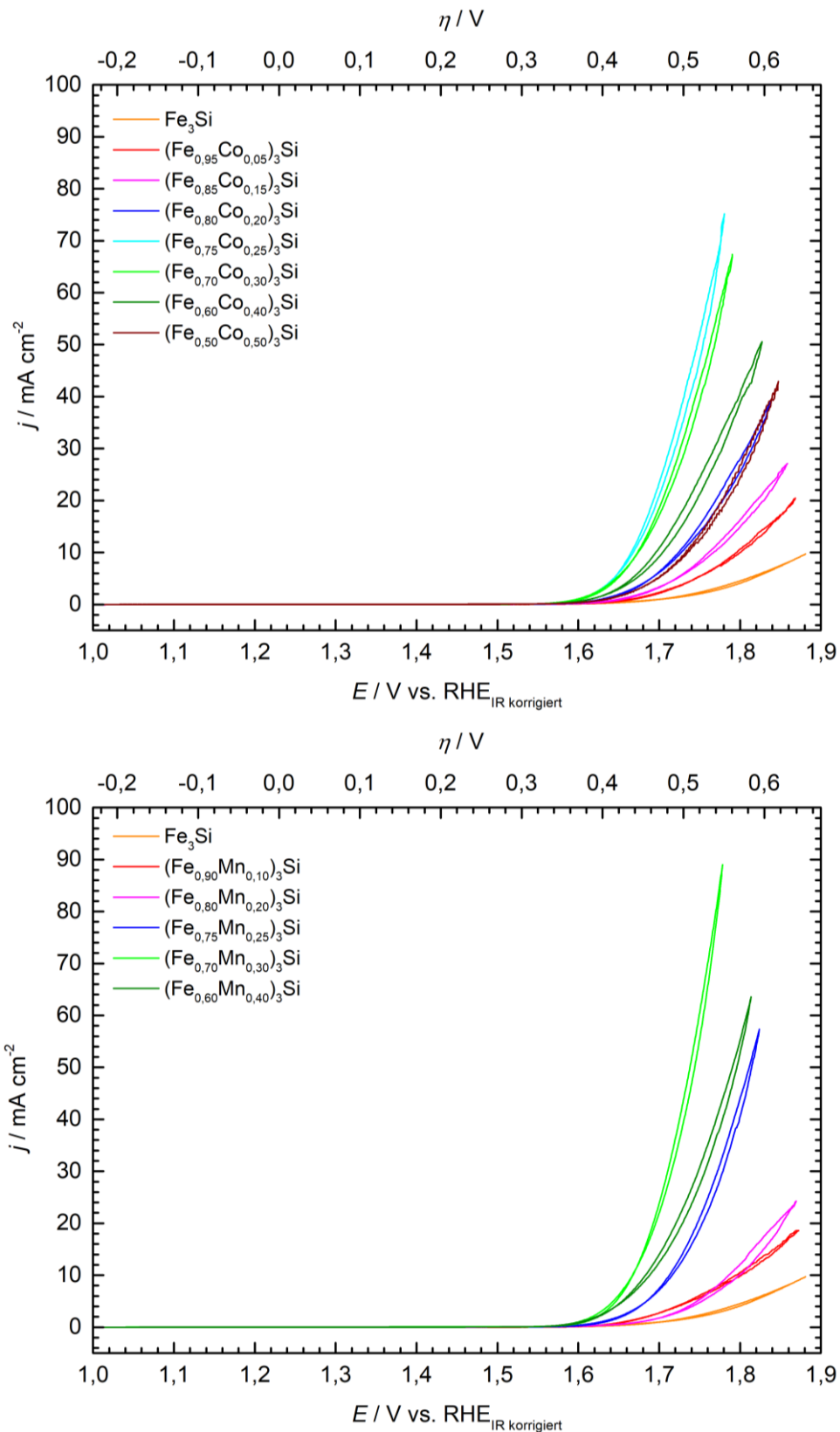


Abbildung 77: Cyclovoltammogramme von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}$ (oben) und $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}$ (unten) im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

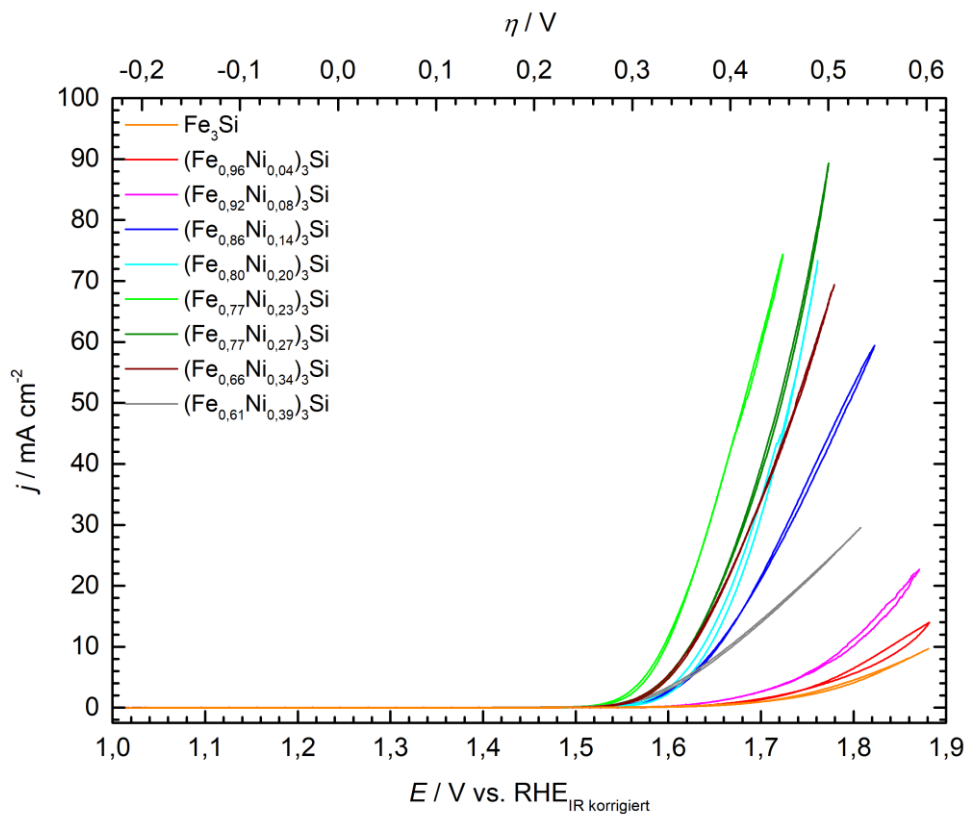


Abbildung 78: Cyclovoltammogramme von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}$ im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Deutlich wird dieser Verlauf, wenn die Stromdichte bei 10 mA cm^{-2} gegen den Substitutionsgrad aufgetragen wird. Dies ist in Abbildung 79 veranschaulicht und deren Werte in Tabelle 53 aufgelistet.

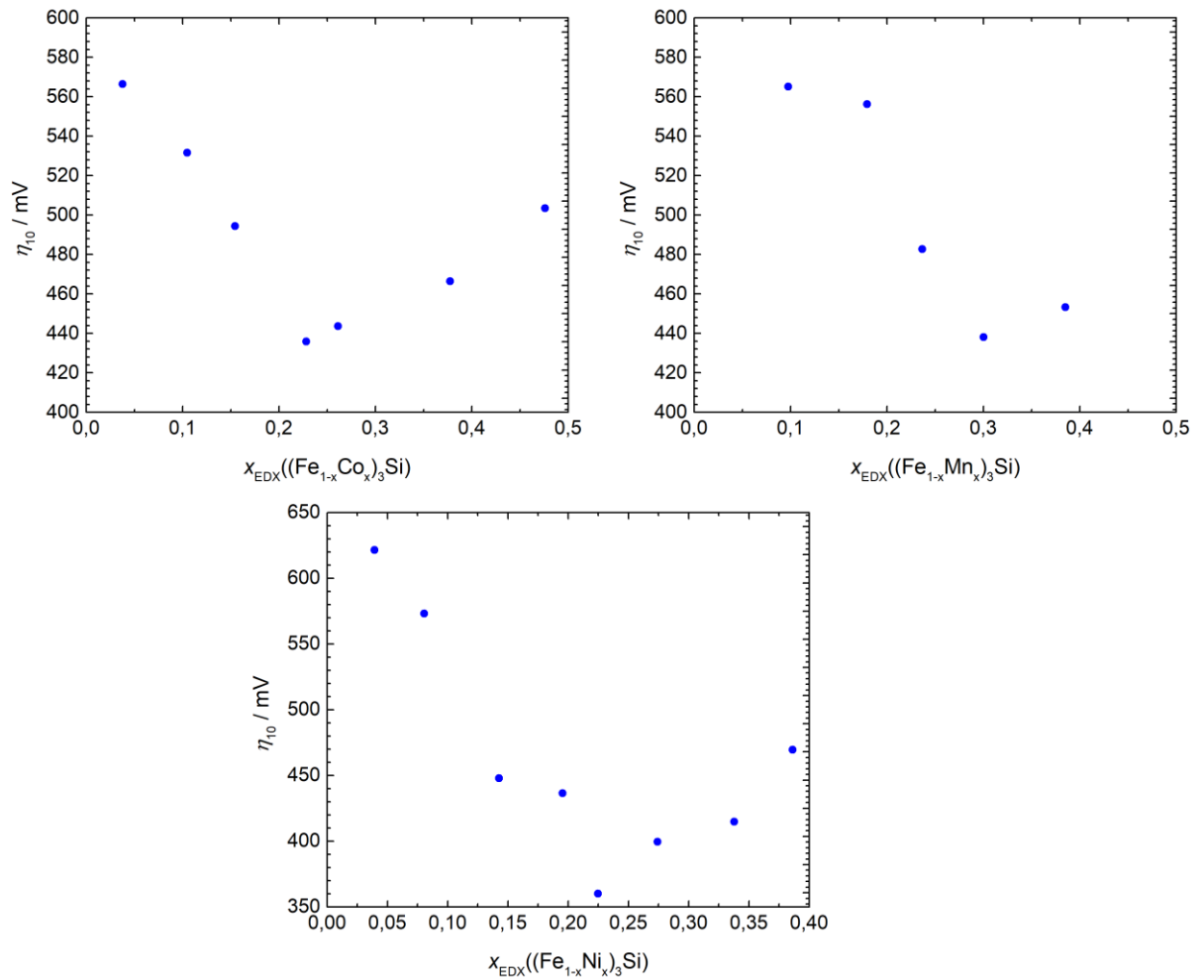


Abbildung 79: Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} von $(Fe_{1-x}M_x)_3Si$ ($M = Co, Mn, Ni$) vs. RHE gegen den Anteil x_{EDX} .

Tabelle 53: Überspannung bei 10 mA cm^{-2} von $(Fe_{1-x}M_x)_3Si$ ($M = Co, Mn, Ni$).

$(Fe_{1-x}Co_x)_3Si$		$(Fe_{1-x}Mn_x)_3Si$		$(Fe_{1-x}Ni_x)_3Si$	
x_{EDX}	η_{10}/ mV	x_{EDX}	η_{10}/ mV	x_{EDX}	η_{10}/ mV
0	-	0	-	0	-
0,04	566	-	-	0,04	609
0,10	531	0,09	565	0,08	562
0,15	494	-	-	0,14	423
0,23	435	0,18	556	0,20	414
0,26	443	0,24	482	0,23	367
-	-	0,30	448	0,27	393
0,37	466	0,39	453	0,34	369
0,48	503	-	-	0,39	438

Durch diese Auftragung wird der Verlauf bestätigt. Mit dem zunehmenden Nickelanteil sank die Überspannung und wies den niedrigsten Wert bei etwa 25 % Nickel auf. Dann stieg der Wert bei höheren Nickelanteilen wieder an. Es zeigte sich bei allen drei Metallsorten der gleiche Verlauf, sodass bei 20 - 30 % Substitution des Eisens die niedrigste Überspannung erreicht wurde. Insgesamt erreichte $(\text{Fe}_{0,77}\text{Ni}_{0,23})_3\text{Si}$ dabei die niedrigsten Überspannungen mit 367 mV gefolgt von $(\text{Fe}_{0,77}\text{Co}_{0,23})_3\text{Si}$ mit 435 mV. Diese beiden stellten damit die aktivsten Katalysatoren für die OER dar. Mit 448 mV lag die Überspannung η_{10} von $(\text{Fe}_{0,70}\text{Mn}_{0,30})_3\text{Si}$ über der von Cobalteisensilicid. Das Eisenmangansilicid war inaktiver gegenüber der OER als das Cobalt- oder Nickelpendant.

Für die festen Lösungen $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ mit $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$ und Ni wurde die Oberfläche mittels Doppelschichtkapazität bestimmt. Die Auftragungen der Stromdichte gegen die Vorschubgeschwindigkeiten sind in Abbildung 80 dargestellt. Die Gibbs-Helmholz-Kapazitäten werden zusätzlich in Tabelle 54 angegeben. Die Kapazitäten lagen für $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ mit $\text{M} = \text{Co}$ und Ni etwa bei $100 \mu\text{F}$. Eine Ausnahme bildete Fe_3Si mit knapp $180 \mu\text{F}$. Damit wies es eine höhere Anzahl zugänglicher Zentren auf. $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Si}$ mit $x \geq 0,2$ wiesen im Vergleich insgesamt niedrigere Kapazitäten um $50 \mu\text{F}$ auf.

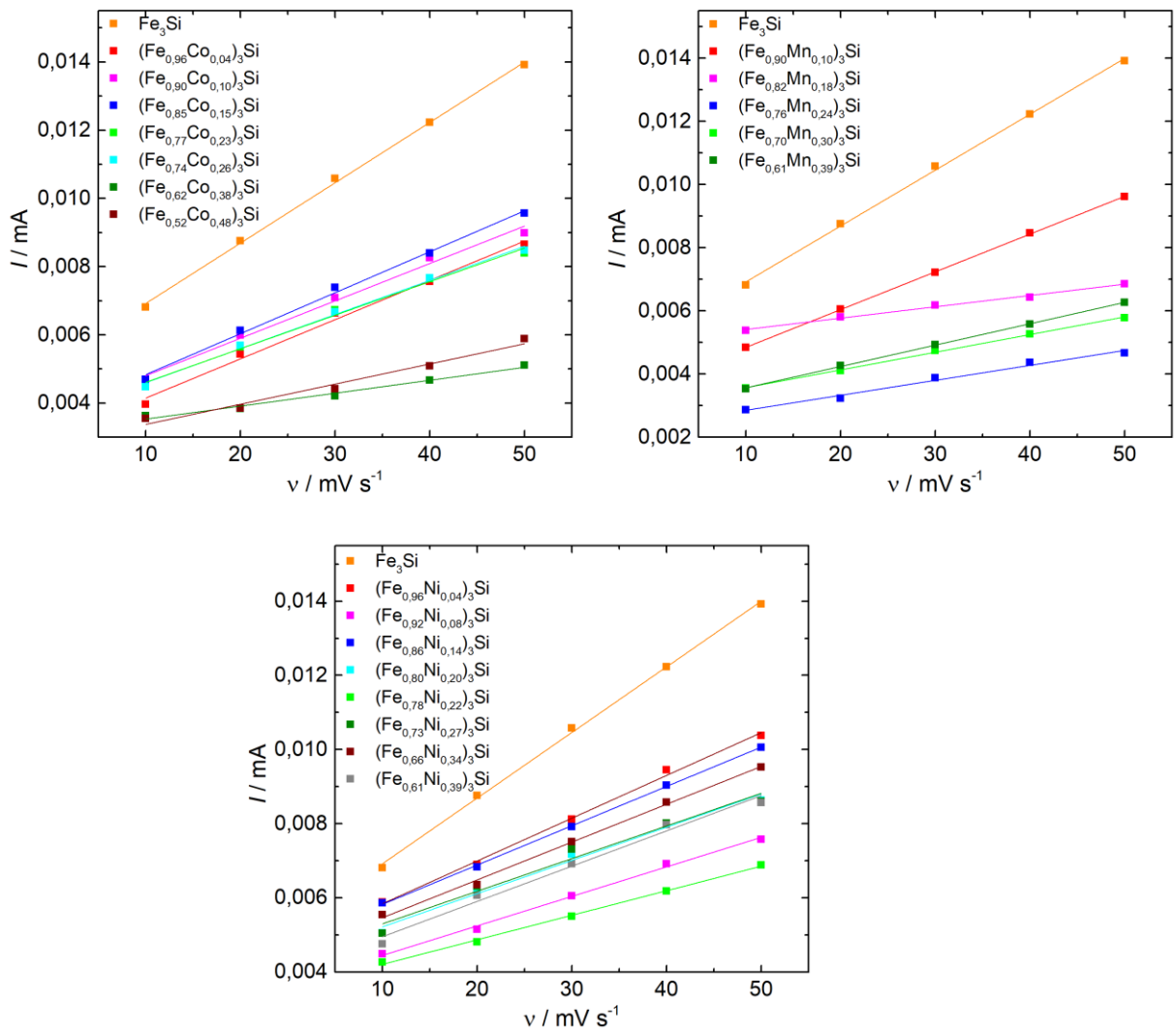


Abbildung 80: Auftragung der Stromstärken I bei 1,1 V gegen die Vorschubgeschwindigkeit von $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Si}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$), die Steigungen der Geraden ergeben die Doppelschichtkapazitäten.

Tabelle 54: Gibbs-Helmholz-Doppelschichtkapazität und Überspannung bei 10 mA cm⁻² von (Fe_{1-x}M_x)₃Si (M = Co, Mn, Ni).

(Fe_{1-x}Co_x)₃Si		(Fe_{1-x}Mn_x)₃Si		(Fe_{1-x}Ni_x)₃Si	
x_{EDX}	Gibbs-Helmholz Kapazität/ μF	x_{EDX}	Gibbs-Helmholz Kapazität/ μF	x_{EDX}	Gibbs-Helmholz Kapazität/ μF
0	176,95	0	176,95	0	176,95
0,04	115,06	-	-	0,04	76,39
0,10	109,67	0,09	119,56	0,08	79,62
0,15	120,10	-	-	0,14	106,03
0,23	98,36	0,18	35,90	0,20	89,61
0,26	100,00	0,24	47,39	0,23	68,86
-	-	0,30	55,98	0,27	88,06
0,37	37,91	0,39	67,67	0,34	102,01
0,48	59,08	-	-	0,39	95,15

Die auf die kleinste in der Reihe gemessene Oberfläche normierten Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 81 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der allgemeine Trend in der Reihe erhalten blieb. Zur besseren Übersicht wurden die so erhaltenen Überspannungen gegen den Nickelanteil erneut aufgetragen (Abbildung 82). Dabei zeigten sich kaum Änderungen in der Reihe.

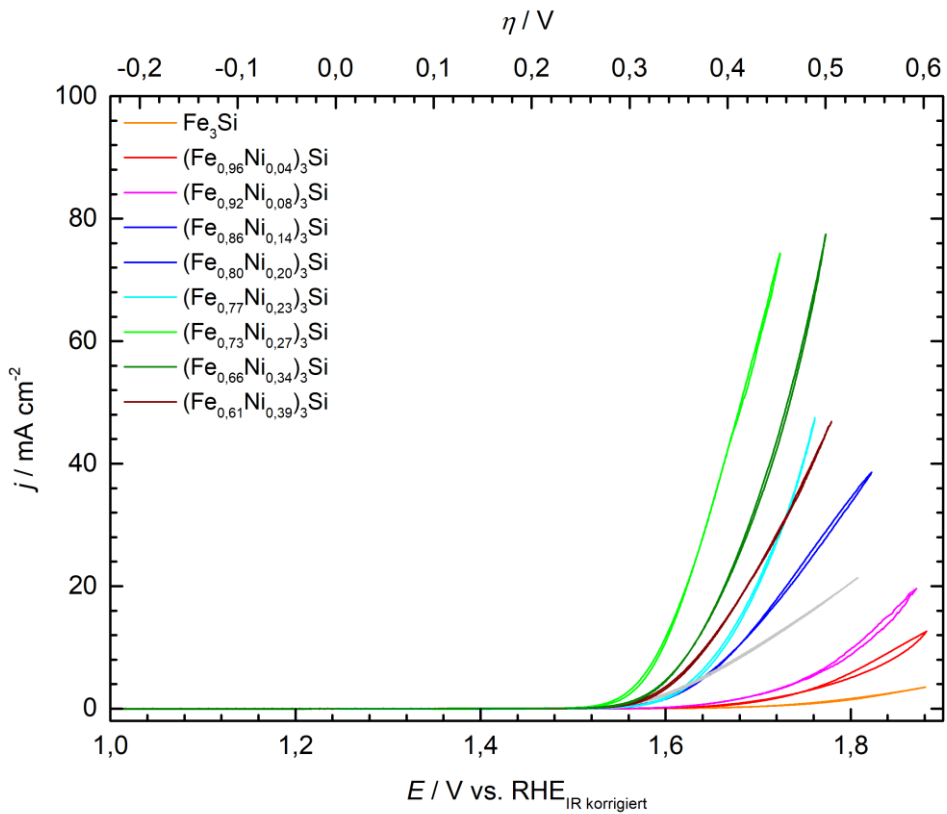


Abbildung 81: Normierte Cyclovoltammogramme von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}$ in 1 M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Die Spannung ist gegen die RHE aufgetragen und iR -korrigiert.

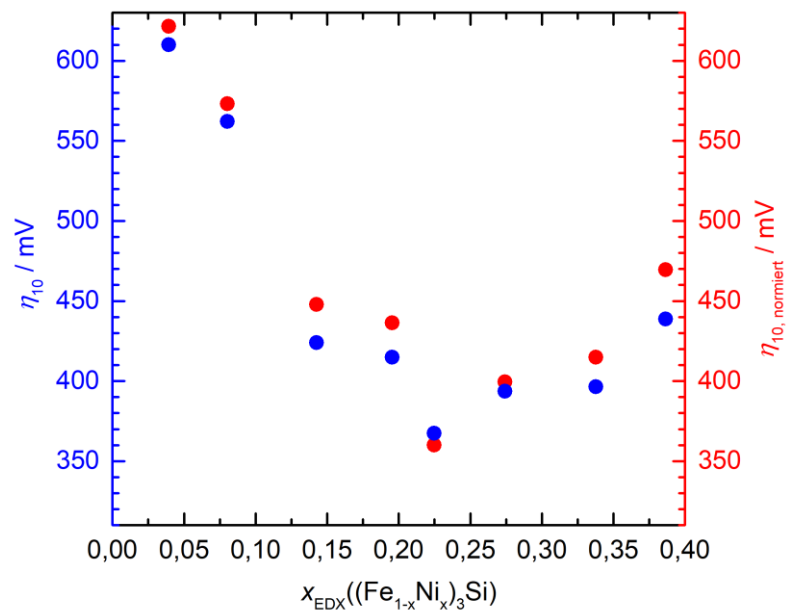


Abbildung 82: Überspannung bei 10 mA cm^{-2} und normierte Überspannung bei 10 mA cm^{-2} (Stromdichte bezogen auf die normierte Fläche der Arbeitselektrode) von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}$ vs. RHE gegen Nickelanteil x_{EDX} .

Es wurden zusätzlich Stabilitätsmessungen an dem vielversprechenden Katalysator $(\text{Fe}_{0,77}\text{Ni}_{0,23})_3\text{Si}$ durchgeführt. Dazu wurde über 10 Stunden die Stromdichte von 10 mA cm^{-2} gehalten. Dies ist in Abbildung 83 gezeigt. Dabei verringerte sich die Überspannung η_{10} bis zu einem Plateau von 356 mV. Über zehn Stunden war der Katalysator bei 10 mA cm^{-2} stabil. Anschließend wurde auf 20 mA cm^{-2} erhöht um den Katalysator stärker zu belasten und so seine Alterung zu beschleunigen. Dabei zeigte sich dann eine Erhöhung der Überspannung mit der Zeit und der Katalysator desaktiviert.

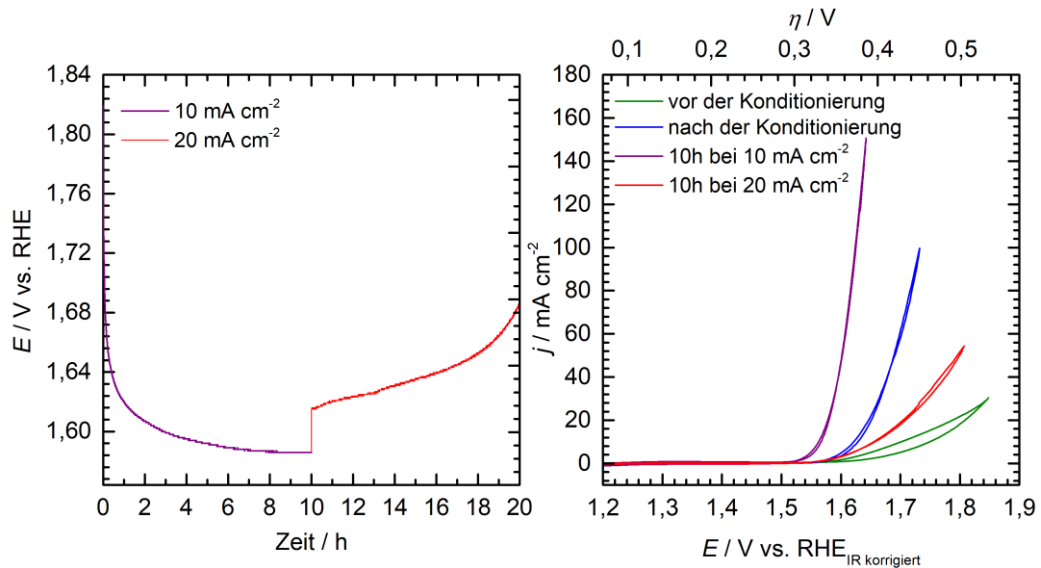


Abbildung 83: Links: Auftragung des elektrochemischen Potentials gegen die Zeit bei verschiedenen Stromdichten von $(\text{Fe}_{0,77}\text{Ni}_{0,23})_3\text{Si}$. Rechts: Cyclovoltammetrische Messungen von $(\text{Fe}_{0,77}\text{Ni}_{0,23})_3\text{Si}$ im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} vor und nach der Konditionierung sowie nach der galvanostatischen Messung nach 10 Stunden bei 10 mA cm^{-2} bzw. weitere 10 Stunden bei 20 mA cm^{-2} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert.

Da sich $(\text{Fe}_{0,77}\text{Ni}_{0,23})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,77}\text{Co}_{0,23})_3\text{Si}$ als die aktivsten Katalysatoren gegenüber der OER herausgestellt haben, wurden beide Elemente noch einmal gegeneinander substituiert und in verschiedenen Verhältnissen betrachtet. Auch bei den quaternären Siliciden wurde jeweils die Doppelschichtkapazität bestimmt um größere Abweichungen bei der Oberfläche identifizieren zu können. In Abbildung 84 sind die Stromdichten gegen die Vorschubgeschwindigkeiten aufgetragen und in Tabelle 55 die Steigungen der erhaltenen Geraden aufgelistet.

Die Cyclovoltammogramme, sowie die Auftragung der Überspannung für den jeweiligen Substitutionsgrad von $(\text{Fe}_{0,9-y}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_y)_3\text{Si}$, $(\text{Fe}_{0,85-y}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,8-y}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ werden in Abbildung 85 dargestellt.

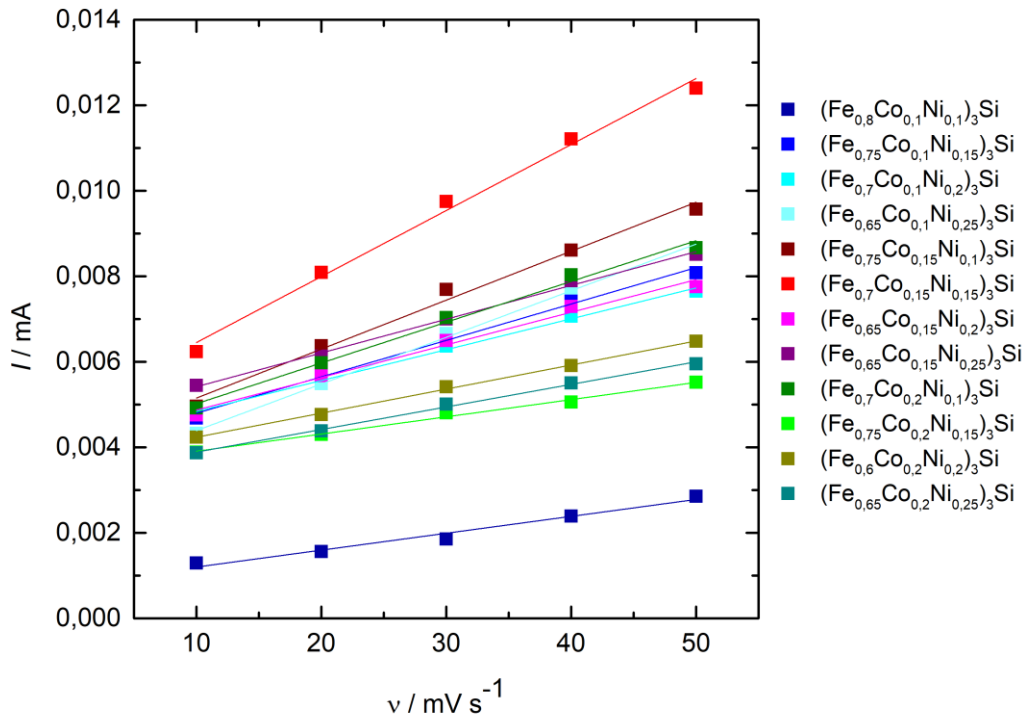


Abbildung 84: Auftragung der Stromstärken I bei 1,1 V gegen die Vorschubgeschwindigkeit von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$, die Steigungen der Geraden ergeben die Doppelschichtkapazitäten.

Tabelle 55: Gibbs-Helmholz-Doppelschichtkapazität und Überspannung bei 10 mA cm^{-2} von der jeweiligen nominellen Zusammensetzung $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$.

$x((\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si})$	Gibbs-Helmholz Kapazität/ μF	η_{10}/ mV
$(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	106,57	442
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	85,18	389
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,2})_3\text{Si}$	72,22	437
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	109,05	490
$(\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	114,50	414
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	154,39	408
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,20})_3\text{Si}$	76,22	444
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,15}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	78,99	400
$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	95,35	410
$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$	43,19	420
$(\text{Fe}_{0,60}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,20})_3\text{Si}$	56,26	420
$(\text{Fe}_{0,55}\text{Co}_{0,20}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	52,79	509

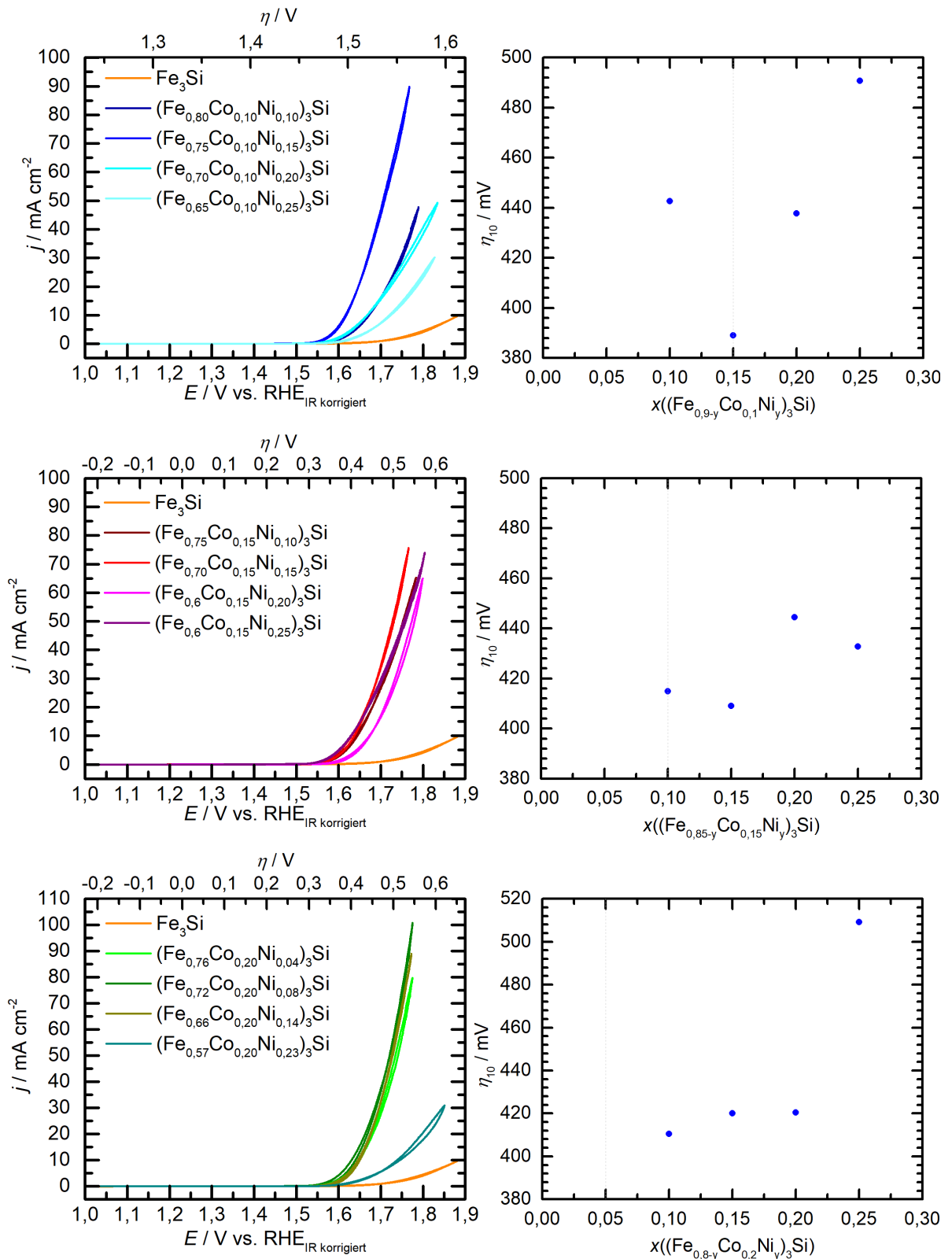


Abbildung 85: Links: Cyclovoltammogramme von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ im Potentialbereich von 1,0 bis 1,9 V in 1M KOH-Lösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 U min^{-1} . Stromdichte bezogen auf die geometrische Fläche der Arbeitselektrode, das Potential ist iR-korrigiert. Rechts: Überspannung bei 10 mA cm^{-2} von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ mit $x = 0,1; 0,15$ und $0,2$ gegen den Nickelanteil y .

Da hier zwei Parameter gleichzeitig variiert wurden, werden die Anteile der Metalle in einem ternären Diagramm aufgetragen welches in Abbildung 86 dargestellt ist. Die gemessenen nominellen Zusammensetzungen sind zusätzlich mit Punkten markiert.

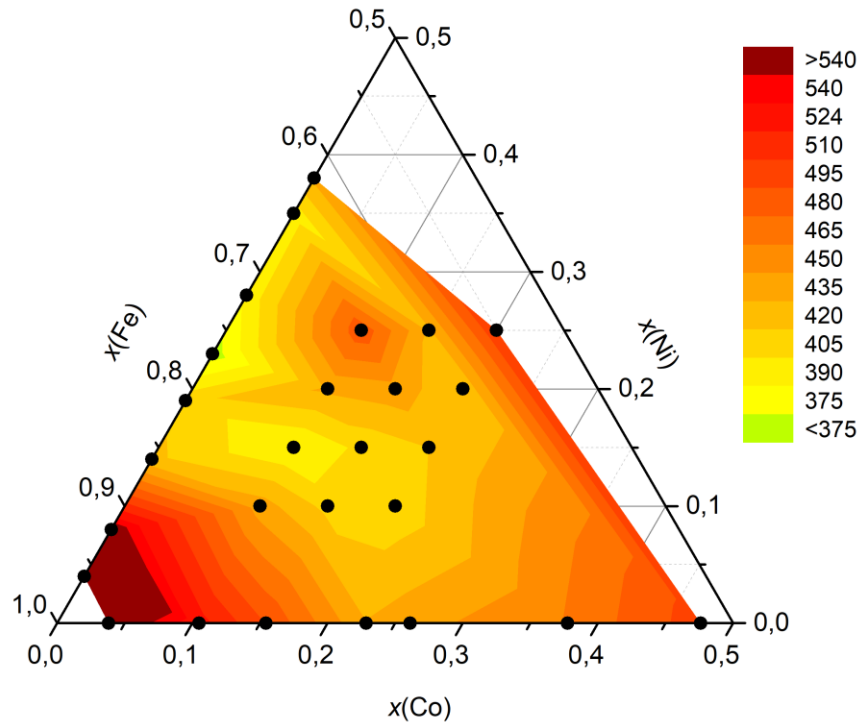


Abbildung 86: Ternäres Diagramm der Überspannung bei 10 mA cm^{-2} von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$ gegen den Anteil des Metalls (Co, Mn, Ni).

Durch diese Auftragung wird deutlich, dass keine merkliche Verringerung der Überspannung durch Substitution beider aktivitätssteigernden Übergangsmetalle Cobalt und Nickel erreicht wurde. Die aktivste Probe war allerdings nach wie vor $(\text{Fe}_{0,77}\text{Ni}_{0,23})_3\text{Si}$. Die Überspannung der quaternären Silicide lagen zwischen denen der ternären Übergangsmetallsilicide.

3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Syntheseveruche dieser Arbeit zeigten, dass die Hochtemperatursynthese im Lichtbogenofen gut geeignet ist, um Mischkristalle in den Systemen $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ und $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{B}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) mit $x \leq 0,5$ herzustellen.

Übergangsmetallsilicide zeigten in den elektrochemischen Messungen, dass diese die Sauerstoffentwicklungsreaktion katalysieren können. Zur Übersicht sind in Abbildung 87 die Überspannungen bei 10 mA cm^{-2} (Messzyklus 10, Kapitel 2.3.2.3) der verschiedenen Systeme sowie deren aktivsten Substitutionsvarianten dargestellt. Ausgenommen ist Fe_3Si , da es die Referenzstromdichte von 10 mA cm^{-2} nicht erreichte.

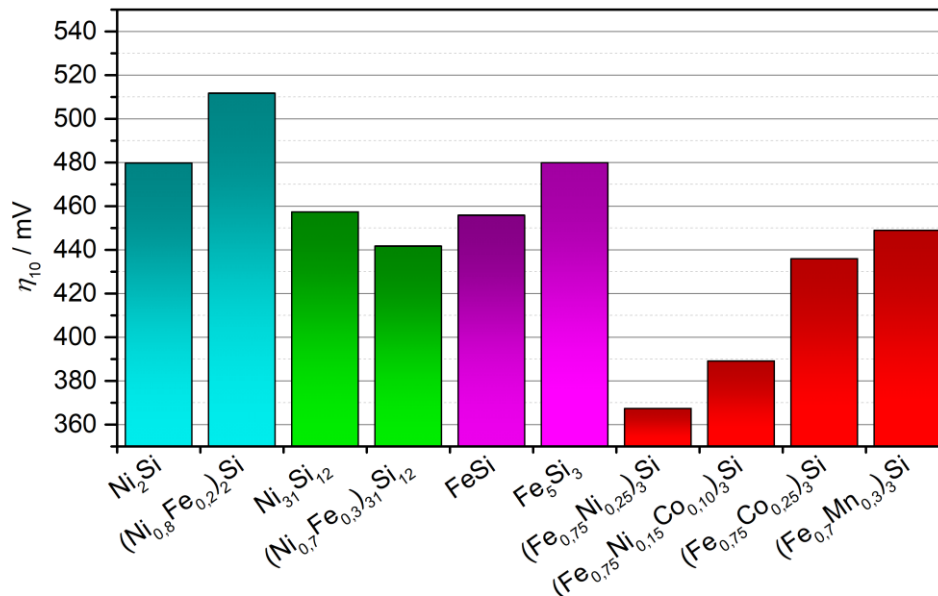


Abbildung 87: Auftragung der Überspannungen η_{10} während der OER ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, 1 M KOH-Lösung, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) von ausgewählten Übergangsmetallsiliciden.

Anders als bei allen betrachteten Systemen zeigte sich bei $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ eine Verschlechterung der Aktivität mit zunehmenden Eisenanteil. Im Gegensatz hierzu konnte mit dem Einbau von Eisen in $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ die Aktivität leicht erhöht werden.

Die Eisensilicide FeSi und Fe_5Si_3 zeigten in den elektrochemischen Messungen vergleichbare Überspannungen mit den Nickelsiliciden. Überspannungen im Bereich von 440 bis 490 mV können jedoch nicht mit den edelmetallbasierten Katalysatoren konkurrieren, die Werte von 300 bis 400 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erreichen.^[24,104]

Fe_3Si zeigte sich zwar als inaktivster Katalysator der drei untersuchten Eisenverbindungen ist aber aufgrund seiner Kristallstruktur mit den verschiedenen kristallographischen und

magnetischen Eisenlagen interessant für die Substitution mit verschiedenen Übergangsmetallen. Die Aktivität ließ sich durch Substitution mit den im Periodensystem benachbarten Übergangsmetallen deutlich steigern. Elemente, die im Periodensystem links neben Eisen stehen, substituieren laut Niculescu *et al.*^[164] selektiv auf der Fe₂-Lage. Die Elemente, die rechts neben Eisen im Periodensystem stehen, substituieren auf der Fe₁-Lage.^[162,169] Die Substitution von Cobalt beziehungsweise Mangan zeigte geringe Unterschiede in den Überspannungen. Da der Unterschied nur vergleichsweise gering ist, findet sich bislang kein Hinweis darauf, dass die Substitution der zwei verschiedenen Eisenlagen einen Einfluss auf die elektrochemische Aktivität hatte. Einen erheblich größeren Einfluss hatte hingegen die Substitution mit Nickel wodurch die Überspannung von (Fe_{0,77}Ni_{0,23})₃Si auf 367 mV verringert werden konnte. Dass die quaternären Cobalteisennickelsilicide Überspannungen zwischen den beiden ternären Systemen zeigten, deutet darauf hin, dass der Einfluss vorwiegend auf Nickel zurückgeführt werden kann. Die Ursache für diese deutliche Aktivitätssteigerung insbesondere im direkten Vergleich zum (Ni_{1-x}Fe_x)₂Si-System konnte mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Charakterisierung nicht geklärt werden und erfordert weitergehende Untersuchungen.

Die niedrigen Überspannungen dieser Probe, die mit edelmetallbasierten Katalysatoren konkurrieren können, machen dieses System zu einem vielversprechenden Kandidaten. Da diese im Gegensatz zu den edelmetallbasierten Konkurrenten in alkalischen Medien deutlich stabiler sind, was in den Stabilitätsmessungen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, haben diese weitere Vorteile im Hinblick spätere technische Anwendungen. (Fe_{0,77}Ni_{0,23})₃Si zeigte sich als stabiler Katalysator, der bei 10 mA cm⁻² über zehn Stunden leicht an Aktivität zunahm. Jedoch desaktivierte er, als die Stromdichte auf 20 mA cm⁻² erhöht wurde. Dies deckt sich mit früheren Untersuchungen, bei denen Fe₃Si bei einer Stromdichte von 50 mA cm⁻² nur geringe Stabilität zeigte.^[149]

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Evaluierung von Eisen- beziehungsweise Nickelboriden sowie -silicide als Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion. In der Literatur sind vor allem die Boride als vielversprechende Kandidaten bekannt. Weniger untersucht sind Übergangsmetallsilicide. Unterschiedliche Präparationsmethoden sowie elektrochemische Charakterisierungsmethoden erschweren den direkten Vergleich verschiedener Systeme miteinander. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher verschiedene Übergangsmetallboride und -silicide im Lichtbogenofen synthetisiert und elektrochemisch charakterisiert, sodass ein direkter Vergleich möglich ist. Zu den untersuchten Verbindungen gehören die phasenreinen Boride FeB, Fe₂B, Ni₂B und Ni₃B als auch die Silicide Ni₂Si, Ni₃₁Si₁₂, FeSi, Fe₅Si₃ und Fe₃Si.

Für die elektrochemischen Untersuchungen stand so eine Vielzahl an Verbindungen zur Verfügung. Darüber hinaus ließen sich Mischkristallreihen für einige Systeme herstellen. So konnten die festen Lösungen (Ni_{1-x}Fe_x)₂B und (Co_{1-x}Fe_x)₂B im Bereich $0 \leq x \leq 1$, sowie (Ni_{1-x}Fe_x)₃₁Si₁₂ und (Fe_{1-x}M_x)₃Si (M=Co, Mn, Ni) im Bereich $0 \leq x \leq 0,5$ hergestellt werden. Die Phasenreinheit dieser Proben wurde mittels Röntgendiffraktometrie und der Substitutionsgrad über energiedispersive Röntgenspektroskopie verifiziert. So konnte insbesondere der Einfluss von Substitution auf die elektrokatalytische Aktivität untersucht werden.

Im direkten Vergleich der Silicide mit den Boriden zeigte sich, dass die Mehrzahl der Silicide eine deutlich höhere Überspannung aufwies und damit katalytisch weniger aktiv war als die Boride. Dennoch zeigten einzelne Silicide ebenfalls sehr vielversprechende Ergebnisse. Es konnte erstmals an Siliciden gezeigt werden, dass die Überspannung durch Substitution des Metalls gesenkt werden und die OER-Aktivität somit gesteigert werden konnte. Die Mischkristalle (Ni_{1-x}Fe_x)₃₁Si₁₂ und (Fe_{1-x}M_x)₃Si (M=Co, Mn, Ni) für $x = 0,25$ wiesen dabei die höchsten Aktivitäten auf. Somit ließen sich die Eigenschaften für die Anwendung als OER-Katalysator positiv beeinflussen. Während dies für Mischmetallboride bekannt ist, wurde dies an festen Lösungen von Übergangsmetallsiliciden nachgewiesen. Abbildung 88 gibt eine Gesamtübersicht der getesteten Systeme zusammen mit dem jeweils aktivsten OER-Katalysator aus der Mischkristallreihe.

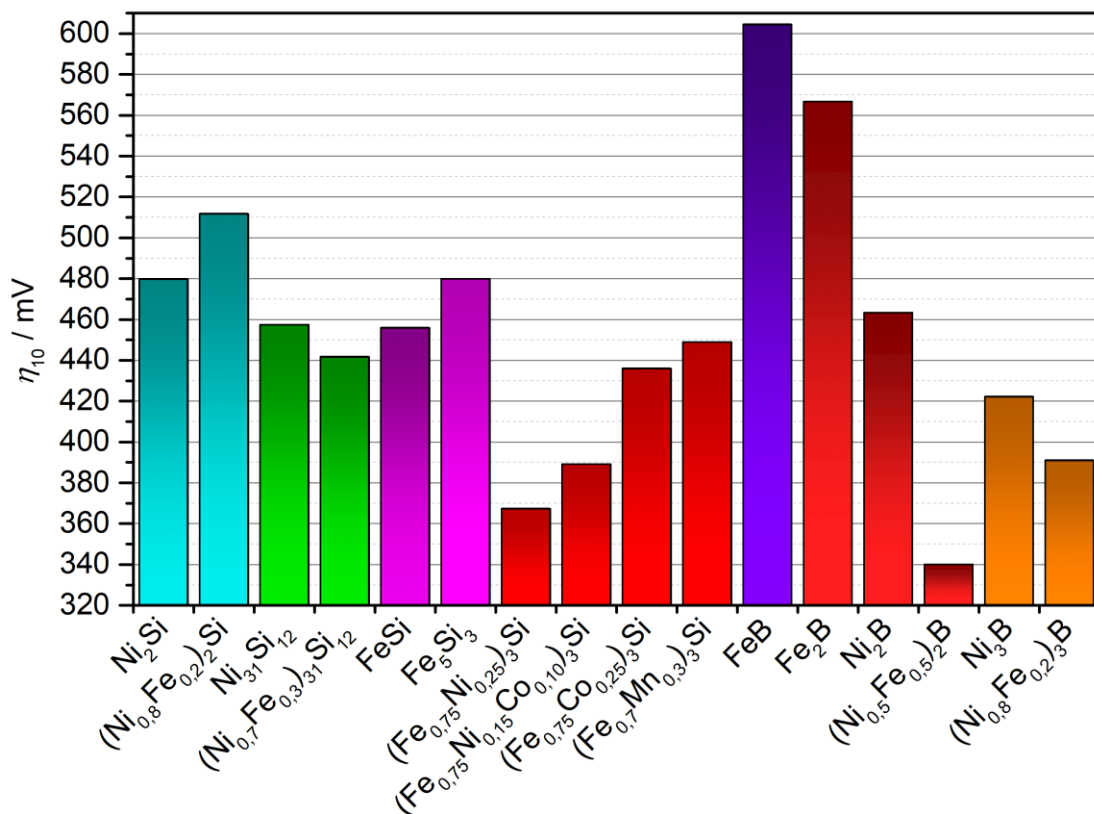


Abbildung 88: Überspannungen η_{10} während der OER ($j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, 1 M KOH-Lösung, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$) von Übergangsmetallboriden und -siliciden im Vergleich.

Sowohl bei den Siliciden als auch Boriden fallen vor allem nickelhaltige Proben durch eine hohe katalytische Aktivität auf. So konnte gezeigt werden, dass durch Substitution von Eisen mit Nickel in Fe₃Si aus dem Silicid mit der geringsten Aktivität der in dieser Arbeit aktivste Silicid-Katalysator ((Fe_{0,77}Ni_{0,23})₃Si mit $\eta_{10} = 367 \text{ mV}$) gewonnen werden konnte. Wie sich zeigt, kann der Einfluss einer Substitution in einem Kristallsystem jedoch auch unterschiedlich ausfallen und, wie am System (Ni_{1-x}Fe_x)₂Si gezeigt, auch einen nachteiligen Einfluss auf die katalytische Aktivität nehmen. Da die OER-Katalyse über einen komplexen Mechanismus verläuft, der sowohl für die Silicide als auch die Boride noch nicht aufgeklärt ist, konnte bislang der Zusammenhang der Struktur mit der katalytischen Aktivität nicht aufgeklärt werden.

Die besten OER-Aktivitäten zeigten in dieser Arbeit Verbindungen der (Ni_{1-x}Fe_x)₂B-Mischkristalle. Schon Ni₂B zeigte in den elektrochemischen Messungen mit 463 mV eine moderate Überspannung. Diese Überspannung η_{10} konnte durch Substitution mit Eisen um 124 mV auf 339 mV gesenkt werden, was eine deutliche Aktivitätssteigerung bedeutet.

Viele Arbeiten beschränken sich bislang auf pulverförmige Proben, was zwar Vorteile in der elektrochemischen Messung bietet, jedoch die Charakterisierung mit oberflächensensitiven Methoden wie XPS erschweren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zusätzlich $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ -Presslinge ($0 \leq x \leq 0,5$; $x = 1$) vermessen und mittels XPS vor nach der elektrochemischen Untersuchung charakterisiert. Anhand der XPS-Ergebnisse konnte so für das Ni_2B -System gezeigt werden, dass sich auf der Probenoberfläche eine für die OER katalytisch aktive oxidierte Schicht aus Eisen bzw. Nickel gebildet hat, während der Kern weiterhin aus dem elektrisch leitfähigem Borid bestand. Diese hüllenartige Struktur wirkte sich sehr positiv auf die Eignung als OER-Katalysator aus.

Zusammenfassend konnte in dieser Arbeit bestätigt werden, dass sowohl ausgewählte Silicide wie auch Boride vielversprechende Kandidaten für den Einsatz als OER-Katalysatoren darstellen und insbesondere mittels Substitution durch Übergangsmetalle deutlich optimiert werden können.

5 Literaturverzeichnis

- [1] V. Vij, S. Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W. G. Lee, T. Yoon, K. S. Kim, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7196–7225.
- [2] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chemie* **2015**, *127*, 52–66.
- [3] C. Wei, S. Sun, D. Mandler, X. Wang, S. Z. Qiao, Z. J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2518–2534.
- [4] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu, H. M. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 337–365.
- [5] C. Feng, M. B. Faheem, J. Fu, Y. Xiao, C. Li, Y. Li, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4019–4047.
- [6] Z. Chen, X. Duan, W. Wei, S. Wang, Z. Zhang, B.-J. Ni, *Nano Res.* **2020**, *13*, 293–314.
- [7] A. B. Laursen, K. R. Patraju, M. J. Whitaker, M. Retuerto, T. Sarkar, N. Yao, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1027–1034.
- [8] J. Huang, Y. Su, Y. Zhang, W. Wu, C. Wu, Y. Sun, R. Lu, G. Zou, Y. Li, J. Xiong, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 9467–9472.
- [9] P. Connor, J. Schuch, B. Kaiser, W. Jaegermann, *Z. Phys. Chem.* **2020**, *234*, 979–994.
- [10] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [11] Y. J. Kim, A. Lim, J. M. Kim, D. Lim, K. H. Chae, E. N. Cho, H. J. Han, K. U. Jeon, M. Kim, G. H. Lee, G. R. Lee, H. S. Ahn, H. S. Park, H. Kim, J. Y. Kim, Y. S. Jung, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4921.
- [12] S. Yao, V. Forstner, P. W. Menezes, C. Panda, S. Mebs, E. M. Zolnhofer, M. E. Miehlich, T. Szilvási, N. Ashok Kumar, M. Haumann, K. Meyer, H. Grützmacher, M. Driess, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8590–8597.
- [13] W. Yuan, X. Zhao, W. Hao, J. Li, L. Wang, X. Ma, Y. Guo, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 764–770.
- [14] Y. Li, X. Bao, D. Chen, Z. Wang, N. Dewangan, M. Li, Z. Xu, J. Wang, S. Kawi, Q. Zhong, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5913–5928.
- [15] C. Panda, P. W. Menezes, M. Driess, *Angew. Chemie* **2018**, *130*, 11298–11308.
- [16] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee, K. Y. Wong, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 851–918.
- [17] M. Yu, E. Budiyo, H. Tüysüz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202103824.
- [18] W. Schnurnberger, H. Janßen, U. Wittstadt, *FVS Themen* **2004**, 50–59.
- [19] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A. M. Asiri, X. Sun, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 215–230.

-
- [20] D. Zhou, T. Deng, G. He, X. Sun, Y. Yang, P. Miao, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 5359–5383.
- [21] S. Lin, H. Huang, T. Ma, Y. Zhang, *Adv. Sci.* **2020**, *8*, 2002458.
- [22] D. A. Kuznetsov, D. V. Konev, N. S. Komarova, A. M. Ionov, R. N. Mozhchil, I. V. Fedyanin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9255–9258.
- [23] G. Liu, Y. Xu, T. Yang, L. Jiang, *Nano Mater. Sci.* **2020**, 2589–9651.
- [24] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J. J. Zou, Z. L. Wang, *Nano Energy* **2017**, *37*, 136–157.
- [25] X. Zou, Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5148–5180.
- [26] Y. Yan, X. R. Shi, M. Miao, T. He, Z. H. Dong, K. Zhan, J. H. Yang, B. Zhao, B. Y. Xia, *Nano Res.* **2018**, *11*, 3537–3547.
- [27] G. Chen, Y. Zhu, H. M. Chen, Z. Hu, S. Hung, N. Ma, J. Dai, H. Lin, C. Chen, W. Zhou, Z. Shao, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900883.
- [28] S. Gupta, M. K. Patel, A. Miotello, N. Patel, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1906481.
- [29] R. Muller, I. Honor, A. Goddard, *Computational Material, Chemistry, and Biochemistry: From Bold Initiatives to the Last Mile*, Springer, Cham, **2021**.
- [30] M. E. G. Lyons, M. P. Brandon, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *641*, 119–130.
- [31] J. Song, C. Wei, Z. F. Huang, C. Liu, L. Zeng, X. Wang, Z. J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2196–2214.
- [32] C. C. L. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4347–57.
- [33] P. Jiang, Q. Liu, Y. Liang, J. Tian, A. M. Asiri, X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12855–12859.
- [34] L. Feng, H. Vrubel, M. Bensimon, X. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5917–5921.
- [35] E. Hu, Y. Feng, J. Nai, D. Zhao, Y. Hu, X. W. Lou, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 872–880.
- [36] S. Klemenz, J. Schuch, S. Hawel, A. M. Zieschang, B. Kaiser, W. Jaegermann, B. Albert, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3150–3156.
- [37] Y. Feng, C. Xu, E. Hu, B. Xia, J. Ning, C. Zheng, Y. Zhong, Z. Zhang, Y. Hu, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 14103–14111.
- [38] A. K. Vijh, G. Bélanger, R. Jacques, *Int. J. Hydrogen Energy* **1992**, *17*, 479–483.
- [39] B. Xiong, L. Chen, J. Shi, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3688–3707.
- [40] H. Park, A. Encinas, J. P. Scheifers, Y. Zhang, B. P. T. Fokwa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5575–5578.
- [41] L. Zhang, J. Xiao, H. Wang, M. Shao, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7855–7865.
-

-
- [42] J. Xu, X. K. Wei, J. D. Costa, J. L. Lado, B. Owens-Baird, L. P. L. Gonçalves, S. P. S. Fernandes, M. Heggen, D. Y. Petrovykh, R. E. Dunin-Borkowski, K. Kovnir, Y. V. Kolen'ko, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5450–5455.
- [43] F. Yang, Y. Chen, G. Cheng, S. Chen, W. Luo, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3824–3831.
- [44] A. R. J. Kucernak, V. N. Naranammalpuram Sundaram, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 17435–17445.
- [45] M. S. Burke, S. Zou, L. J. Enman, J. E. Kellon, C. A. Gabor, E. Pledger, S. W. Boettcher, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3737–3742.
- [46] J. R. Swierk, S. Klaus, L. Trotochaud, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 19022–19029.
- [47] C. Walter, P. W. Menezes, S. Orthmann, J. Schuch, P. Connor, B. Kaiser, M. Lerch, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 698–702.
- [48] M. Görlin, P. Chernev, J. F. De Araújo, T. Reier, S. Dresp, B. Paul, R. Krähnert, H. Dau, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5603–5614.
- [49] M. K. Bates, Q. Jia, H. Doan, W. Liang, S. Mukerjee, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 155–161.
- [50] M. Gong, H. Dai, *Nano Res.* **2014**, *8*, 23–39.
- [51] G. S. Hegde, A. Ghosh, R. Badam, N. Matsumi, R. Sundara, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 1338–1348.
- [52] Y. Wei, Z. Weng, L. Guo, L. An, J. Yin, S. Sun, P. Da, R. Wang, P. Xi, C. Yan, *Small Methods* **2021**, *5*, 2100012.
- [53] A. I. Waidha, L. Ni, J. Ali, M. Lepple, M. Donzelli, S. Dasgupta, S. Wollstadt, L. Alff, U. I. Kramm, O. Clemens, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 616–625.
- [54] A. Dutta, N. Pradhan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 144–152.
- [55] C. Du, L. Yang, F. Yang, G. Cheng, W. Luo, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4131–4137.
- [56] P. W. Menezes, A. Indra, C. Das, C. Walter, C. Göbel, V. Gutkin, D. Schmeißer, M. Driess, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 103–109.
- [57] J. Masud, A. T. Swesi, W. P. R. Liyanage, M. Nath, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 17292–17302.
- [58] F. Hu, S. Zhu, S. Chen, Y. Li, L. Ma, T. Wu, Y. Zhang, C. Wang, C. Liu, X. Yang, L. Song, X. Yang, Y. Xiong, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1–9.
- [59] S. Anantharaj, S. Kundu, S. Noda, *Nano Energy* **2021**, *80*, 3–4.
- [60] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin/ Boston, **2017**.
- [61] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., Walter De Gruyter, Berlin, **2011**.

-
- [62] J. Dohmann, *Experimentelle Einführung in Die Elektrochemie*, Springer, Berlin, **2020**.
- [63] C. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich, U. Fiedeler, *NanoTrust-Dossiers* **2008**, 6, 1–4.
- [64] S. K. Gupta, Y. Mao, *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125, 6508–6533.
- [65] J. Guo, Y. Hou, B. Li, *RSC Adv.* **2018**, 8, 25873–25880.
- [66] S. Carencu, D. Portehault, C. Boissière, N. Mézailles, C. Sanchez, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7981–8065.
- [67] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Langmuir* **1993**, 9, 162–169.
- [68] E. V. Rakovich, V. V. Sviridov, T. V. Gaevskaya, *Inorg. Mater.* **2000**, 36, 576–579.
- [69] S. Mørup, S. A. Sethi, S. Linderoth, C. B. Koch, M. D. Bentzon, *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 3010–3013.
- [70] C. Kapfenberger, K. Hofmann, B. Albert, *Solid State Sci.* **2003**, 5, 925–930.
- [71] S. Linderoth, S. Mørup, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 5256–5261.
- [72] G. Liu, D. He, R. Yao, Y. Zhao, J. Li, *Nano Res.* **2018**, 11, 1664–1675.
- [73] G. W. Schaeffer, J. S. Roscoe, A. C. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 729–733.
- [74] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, J. C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.* **1995**, 7, 28–35.
- [75] Y. P. Wang, Y. J. Wang, Q. L. Ren, L. Li, L. F. Jiao, D. W. Song, G. Liu, Y. Han, H. T. Yuan, *Fuel Cells* **2010**, 10, 132–138.
- [76] R. Qunli, W. Haowei, Z. Kun, F. Xiaolan, Z. Yoahe, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2001**, 79, 56–59.
- [77] S. Gupta, M. K. Patel, A. Miotello, N. Patel, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 1906481.
- [78] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 209–213.
- [79] X. Chen, C. Liang, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 4785–4820.
- [80] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Adv. Eng. Mater.* **2014**, 16, 830–849.
- [81] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg + Teubner-Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [82] *Programm WinXPOW*, STOE, Darmstadt, **2001**.
- [83] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2005**.
- [84] *Programm Diamond 4*, Crystal Impact, Bonn, **2017**.
- [85] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65–71.
- [86] *Programm TOPAS 4.2*, Bruker AXS, Karlsruhe, **2009**.
- [87] B. H. Toby, *Powder Diffr.* **2006**, 21, 67–70.

-
- [88] C. Colliex, *Elektronenmikroskopie*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MbH, Stuttgart, **2008**.
- [89] *Programm ImageJ*, Wayne Rasband National Institute of Health, Bethesda, Maryland, USA, **2018**.
- [90] R. L. Mößbauer, *Z. Phys.* **1958**, *151*, 124–143.
- [91] J.-M. Greneche, *The Contribution of ⁵⁷Fe Mössbauer Spectrometry to Investigate Magnetic Nanomaterials*, Springer, Berlin, **2013**.
- [92] W. J. Lakshantha, F. D. McDaniel, B. Rout, *J. Appl. Phys.* **2019**, *125*, 195301.
- [93] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.
- [94] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714.
- [95] T. Teetz, *Experimentelle Elektrochemie*, De Gruyter, Berlin, **2017**.
- [96] J. Masa, C. Andronescu, H. Antoni, I. Sinev, S. Seisel, K. Elumeeva, S. Barwe, S. Marti-Sanchez, J. Arbiol, B. Roldan Cuenya, M. Muhler, W. Schuhmann, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 235–240.
- [97] J. Song, C. Wei, Z. F. Huang, C. Liu, L. Zeng, X. Wang, Z. J. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2196–2214.
- [98] L. Zhang, H. Zhao, S. Xu, Q. Liu, T. Li, Y. Luo, S. Gao, X. Shi, A. M. Asiri, X. Sun, *Small Struct.* **2020**, *2000048*, 1–24.
- [99] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.
- [100] J. Masa, P. Weide, D. Peeters, I. Sinev, W. Xia, Z. Sun, C. Somsen, M. Muhler, W. Schuhmann, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1–10.
- [101] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765–1772.
- [102] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie*, Springer, Wiesbaden, **2020**.
- [103] V. Charles, A. Okehi, K. Adesina, M. Oluwabunmi, I. P. Ebuka, N. A. Gaya, S. Ogwuche, M. Ohunene, *Sustain. Mater. Technol.* **2021**, *28*, e00252.
- [104] T. Metal, T. Noor, N. Iqbal, *J. Subst. Abuse Treat.* **1996**, *13*, 287–288.
- [105] S.-J. Lee, S.-I. Pyun, S.-K. Lee, S.-J. L. Kang, *Isr. J. Chem.* **2008**, *48*, 215–228.
- [106] *Programm Gamry Framework*, Gamry Instruments, München, **2019**.
- [107] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–916.
- [108] G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697–702.
- [109] L. Yu, Z. Ren, *Mater. Today Phys.* **2020**, *14*, 100253.
- [110] S. Trasatti, O. A. Petrii, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 711–734.

-
- [111] L. Li, P. Wang, Q. Shao, X. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3072–3106.
- [112] A. M. Zieschang, J. D. Bocarsly, J. Schuch, C. V. Reichel, B. Kaiser, W. Jaegermann, R. Seshadri, B. Albert, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16609–16617.
- [113] *Programm Gamry Echem Analyst*, Gamry Instruments, München, **2019**.
- [114] *Programm Origin*, OriginLab, Friedrichsdorf, **2013**.
- [115] B. Albert, H. Hillebrecht, *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 8794–8824.
- [116] J. Masa, W. Schuhmann, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5842–5854.
- [117] C. Kapfenberger, B. Albert, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Z. Krist.* **2006**, *221*, 477–481.
- [118] H. Park, Y. Zhang, J. P. Scheifers, P. R. Jothi, A. Encinas, B. P. T. Fokwa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12915–12918.
- [119] E. Lee, B. P. T. Fokwa, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *4*, 2–10.
- [120] H. Chen, X. Zou, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2248–2264.
- [121] M. Shahbazi, H. Cathey, N. Danilova, I. D. R. Mackinnon, *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 1259.
- [122] V. Raghavan, *J. Phase Equilibria Diffus.* **2007**, *28*, 377–379.
- [123] A. Oyamada, M. Nishiyama, K. Kamioka, S. Maegawa, T. Goto, H. Kitazawa, *Phys. B Condens. Matter* **1973**, *7*, 23–31.
- [124] C. T. Zhou, J. D. Xing, B. Xiao, J. Feng, X. J. Xie, Y. H. Chen, *Comput. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1056–1064.
- [125] X. Zhao, L. Li, K. Bao, P. Zhu, Q. Tao, S. Ma, B. Liu, Y. Ge, D. Li, T. Cui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 27425–27432.
- [126] T. Bjurström, *Ark. för Kemi, Mineral. och Geol.* **1933**, *11*, 1–12.
- [127] S. Rundqvist, J. Goa, H. Colldahl, L. G. Sillén, B. Zaar, E. Diczfalusy, *Acta Chem. Scand.* **2008**, *12*, 658–662.
- [128] S. Rundqvist, S. Pramatus, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 191–194.
- [129] V. Raghavan, *J. Phase Equilibria Diffus.* **2007**, *28*, 380–381.
- [130] I. Vincze, F. Van der Woude, *J. Non. Cryst. Solids* **1980**, *42*, 499–508.
- [131] A. Saad, Y. Gao, K. A. Owusu, W. Liu, Y. Wu, A. Ramiere, H. Guo, P. Tsiakaras, X. Cai, *Small* **2021**, *2104303*, 1–11.
- [132] J. Masa, I. Sinev, H. Mistry, E. Ventosa, J. Arbiol, B. R. Cuenya, W. Schuhmann, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700381.
- [133] W. Hong, S. Sun, Y. Kong, Y. Hu, G. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 7360–7367.
- [134] R. Gumeniuk, H. Borrmann, A. Leithe-Jasper, *Z. Krist.* **2006**, *221*, 425–426.
- [135] J. Rouquette, J. Haines, G. Fraysse, A. Al-Zein, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet, S. Hull,

-
- F. A. Gorelli, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9898–9904.
- [136] H. H. Stadelmaier, C. B. Pollock, *Z. Met.kd.* **1969**, *60*, 960–961.
- [137] J. Rouquette, J. Haines, G. Fraysse, A. Al-Zein, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet, S. Hull, F. A. Gorelli, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9898–9904.
- [138] J. D. Cooper, T. C. Gibb, N. N. Greenwood, R. V. Parish, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 2097–2104.
- [139] D. B. DeYoung, R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1726–1738.
- [140] D. B. DeYoung, *Dissertation* **1972**.
- [141] J. A. Schreifels, P. C. Maybury, W. E. Schwartz Jr., *J. Catal.* **1980**, *65*, 195–206.
- [142] N. Fairely, *Casa Softw. Ltd* **2009**, 1–177.
- [143] J. H. Scofield, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1976**, *8*, 129–137.
- [144] C. Gianoglio, C. Badini, *J. Mater. Sci.* **1986**, *21*, 4331–4334.
- [145] A. K. Vijh, G. Belanger, *J. Mater. Sci. Lett.* **1995**, *14*, 982–984.
- [146] N. Dahal, V. Chikan, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2892–2897.
- [147] A. Wittmann, K. O. Burger, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **1961**, *92*, 961–966.
- [148] A. K. Vijh, G. Belanger, R. Jacques, *Int. J. Hydrogen Energy* **1990**, *15*, 789–794.
- [149] B. Shen, Y. He, W. Li, Z. Wang, L. Yu, Y. Jiang, X. Liu, J. Kang, H. Gao, N. Lin, *Mater. Des.* **2020**, *191*, 108645.
- [150] V. I. Kichigin, A. B. Shein, *Electrochim. Acta* **2015**, *164*, 260–266.
- [151] B. Shen, Y. He, Z. He, Z. Wang, Y. Jiang, H. Gao, *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *605*, 637–647.
- [152] S. Ackerbauer, N. Krendelsberger, F. Weitzer, K. Hiebl, J. C. Schuster, *Intermetallics* **2009**, *17*, 414–420.
- [153] K. Frank, K. Schubert, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, *27*, 916–920.
- [154] K. Toman, *Acta Crystallogr.* **1952**, *5*, 329–331.
- [155] A. L. Schmitt, J. M. Higgins, J. R. Szczech, S. Jin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 223–235.
- [156] U. Starke, J. Schardt, W. Weiss, W. Meier, C. Polop, P. L. De Andres, K. Heinz, *Europhys. Lett.* **2001**, *56*, 822–828.
- [157] L. J. Chen, S. Y. Chen, H. C. Chen, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8140–8143.
- [158] S. Liang, R. Islam, D. J. Smith, P. A. Bennett, J. R. O'Brien, B. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 86–89.
- [159] A. R. Weill, *Nature* **1943**, *3858*, 413.
- [160] Y. Jing, Y. Xu, J. P. Wang, *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 9–12.
-

-
- [161] M. Schütte, R. Wartchow, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1846–1850.
- [162] V. A. Niculescu, W. A. Hines, J. I. Budnick, J. Perkins, G. C. Papaefthymiou, T. J. Burch, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 2388–2396.
- [163] G. Rixecker, P. Schaaf, U. Gonser, *Phys. Status Solidi* **1993**, 139, 309–320.
- [164] V. Niculescu, J. I. Budnick, W. A. Hines, K. Raj, S. Pickart, S. Skalski, *Phys. Rev. B* **1979**, 19, 452–464.
- [165] J. Guan, X. Chen, K. Yang, A. Rykov, J. Wang, C. Liang, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 5292–5298.
- [166] M. B. Stearns, *Phys. Rev.* **1963**, 129, 1136–1144.
- [167] K. Tanikawa, S. Oki, S. Yamada, K. Mibu, M. Miyao, K. Hamaya, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, 88, 1–5.
- [168] K. Kanematsu, *Trans. Japan Inst. Met.* **1986**, 27, 225–232.
- [169] W. A. Hines, A. H. Menotti, J. I. Budnick, T. J. Burch, T. Litrenta, V. Niculescu, K. Raj, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 4060–4068.
- [170] G. Pilstrom, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 893–902.
- [171] B. C. Sales, E. C. Jones, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, H. E. Harmon, J. W. Sharp, E. H. Volckmann, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 8207–8213.

Anhang

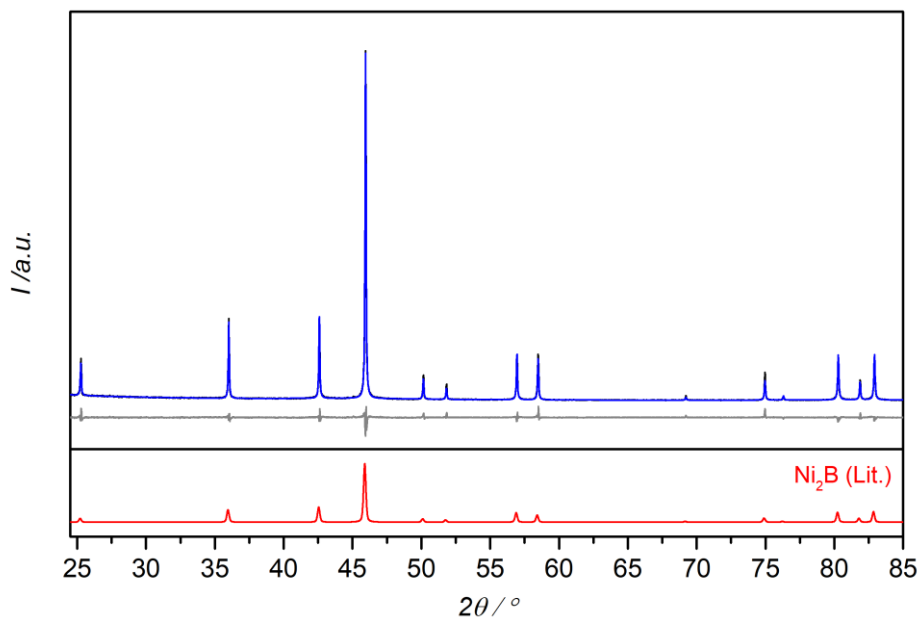


Abbildung 89: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von Ni₂B (schwarz) mit berechneter Kurve^[134] (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Ni₂B^[134] (rot).

Tabelle 56: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Ni₂B.

Summenformel	Ni ₂ B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I4/mcm</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	105,77(8)
Gitterparameter/ Å	<i>a</i> = 4,9908(1) <i>c</i> = 4,2470(2)
Kristallographische Dichte/ g cm ⁻³	8,0489(6)
Nullpunktverschiebung/ °2θ	0,0596(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	20
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ °2θ	24,50 – 85,00
<i>R</i> _{exp}	4,07
<i>R</i> _{wp}	7,46
<i>R</i> _p	5,49
GOF	183

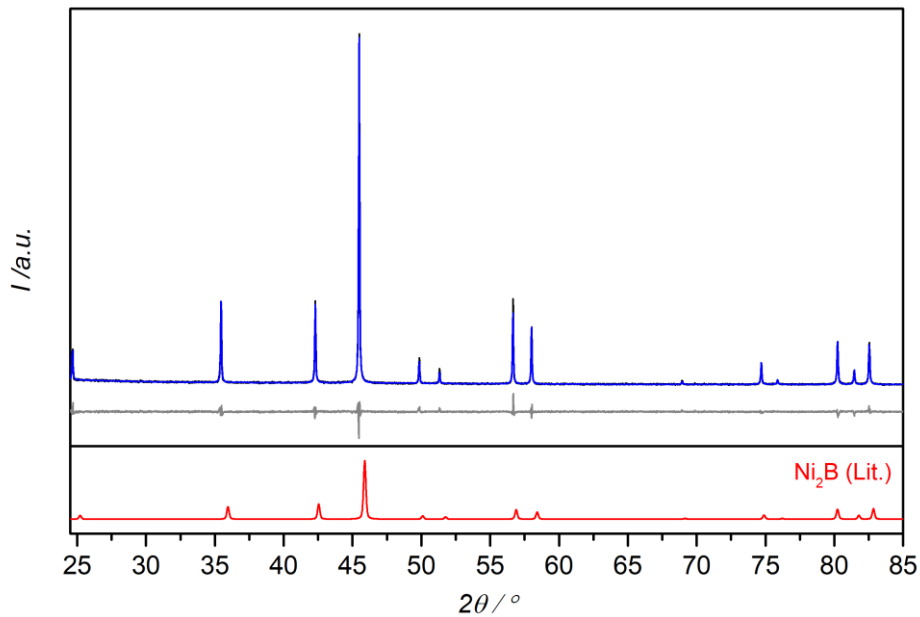


Abbildung 90: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 57: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	106,4394(9)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0099(1)$ $c = 4,2406(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,9996(6)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0519(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	4,15
R_{wp}	6,86
R_{p}	5,34
GOF	1,65

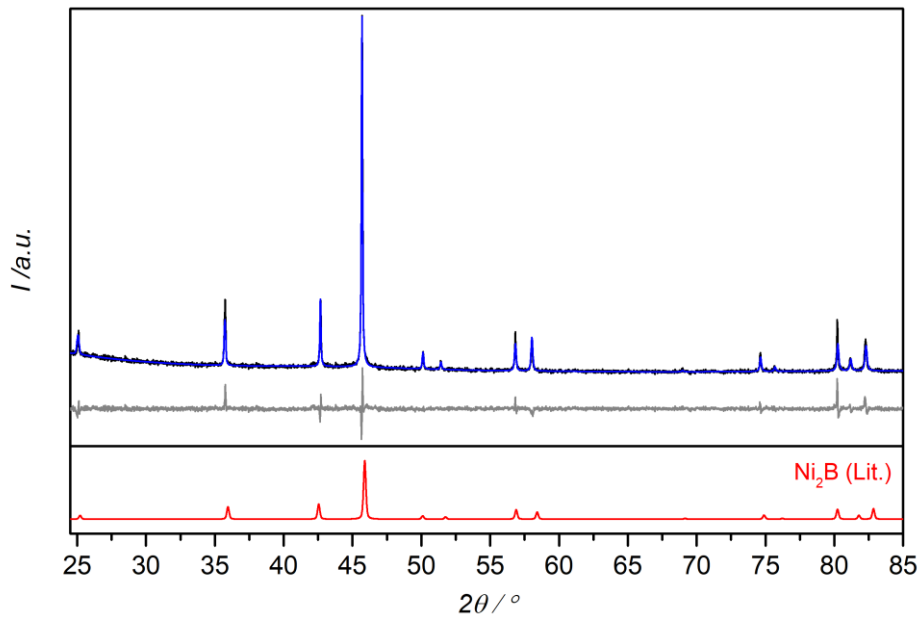


Abbildung 91: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 58: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	106,82(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0222(4)$ $c = 4,2351(7)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,9709(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0336(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	3,92
R_{wp}	6,94
R_{p}	95,04
GOF	1,77

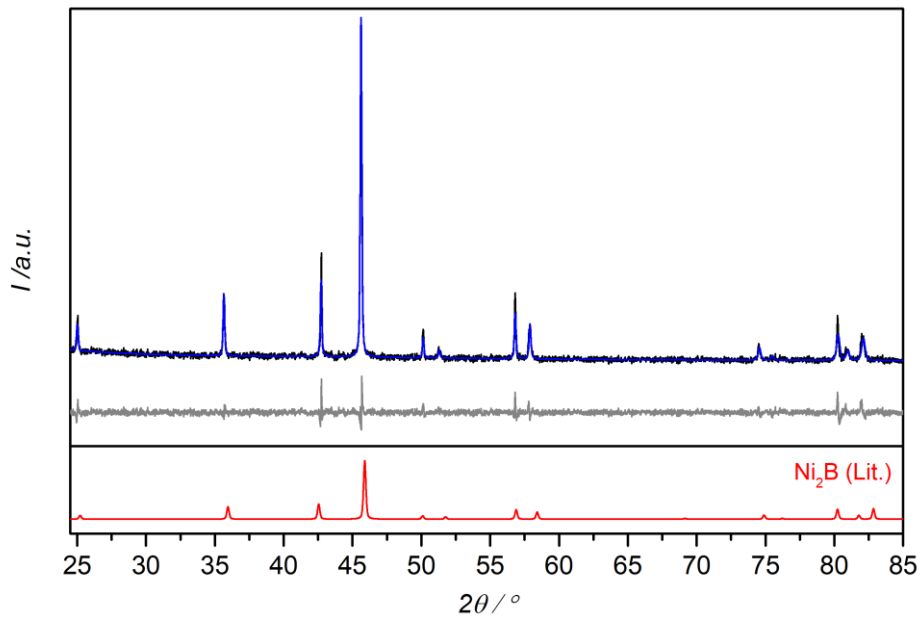


Abbildung 92: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 59: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	107,15(3)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0329(6)$ $c = 4,2301(9)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,9462(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0021(4)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	5,43
R_{wp}	8,08
R_{p}	6,26
GOF	1,49

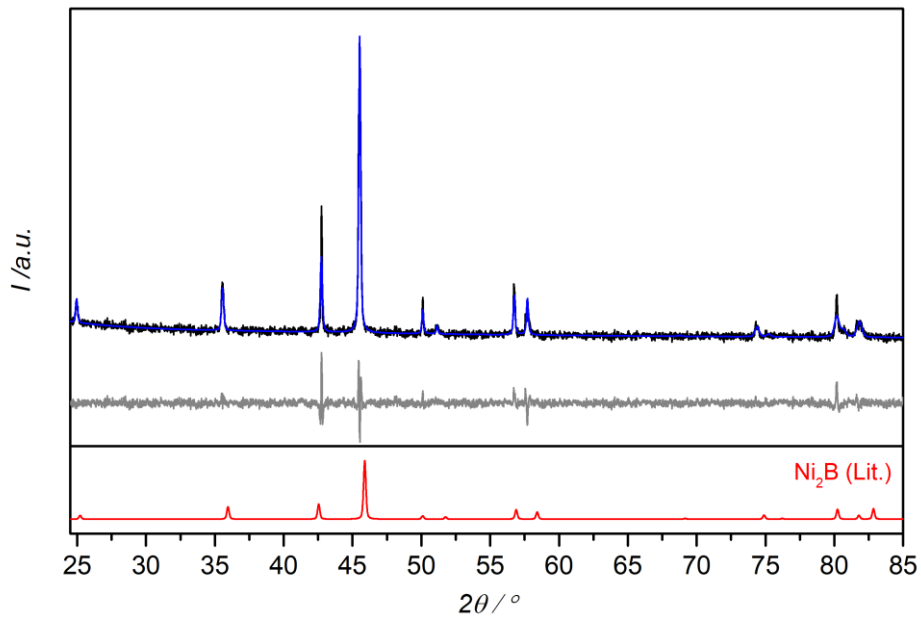


Abbildung 93: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 60: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	107,89(1)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0512(3)$ $c = 4,2322(3)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,88511
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0432(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	3,17
R_{wp}	6,99
R_{p}	5,32
GOF	2,21

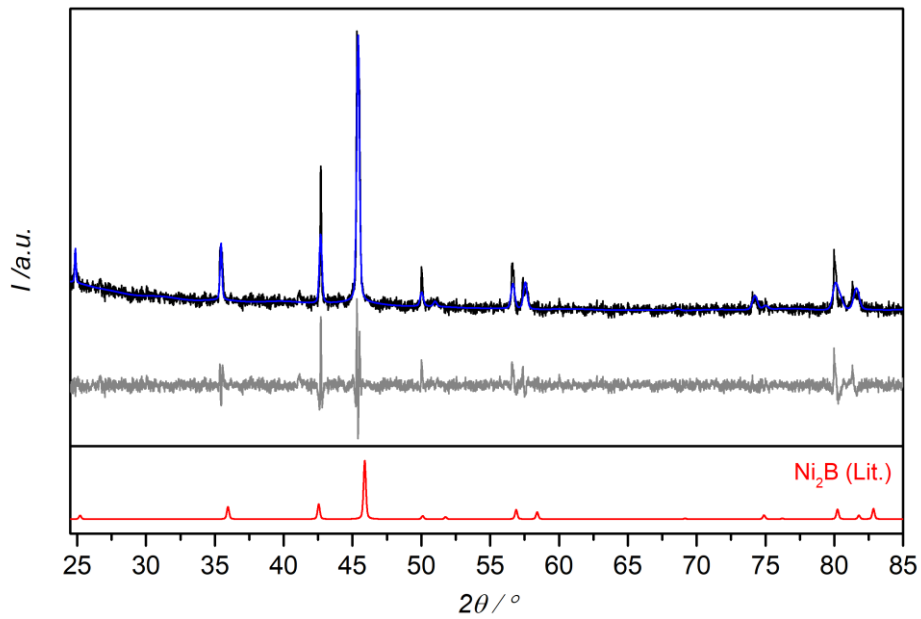


Abbildung 94: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 61: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	108,94(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0702(5)$ $a = 4,2376(4)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,8160(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0513(5)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	3,29
R_{wp}	6,87
R_{p}	5,27
GOF	2,09

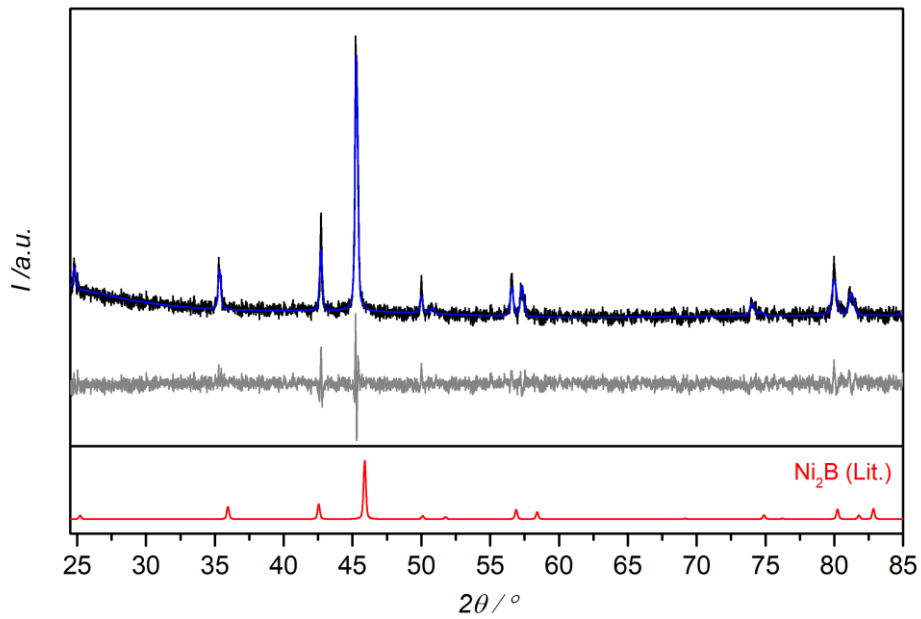


Abbildung 95: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 62: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	109,12(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0828(5)$ $c = 4,2351(4)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,7820(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0464(4)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	3,07
R_{wp}	6,07
R_{p}	4,79
GOF	1,98

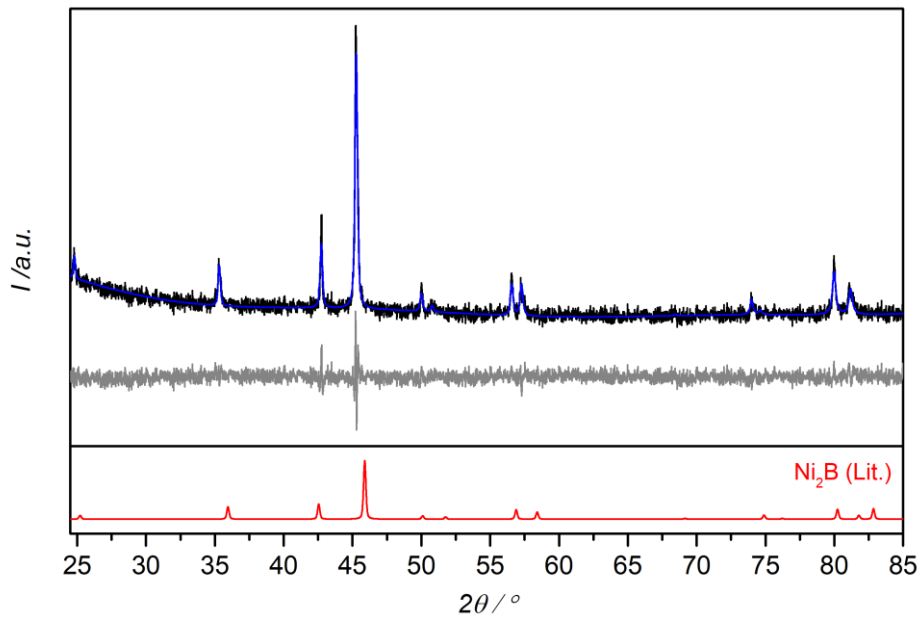


Abbildung 96: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 63: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	109,58(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0871(4)$ $c = 4,2343(4)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,7702(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0615(4)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	3,15
R_{wp}	5,96
R_{p}	4,71
GOF	1,89

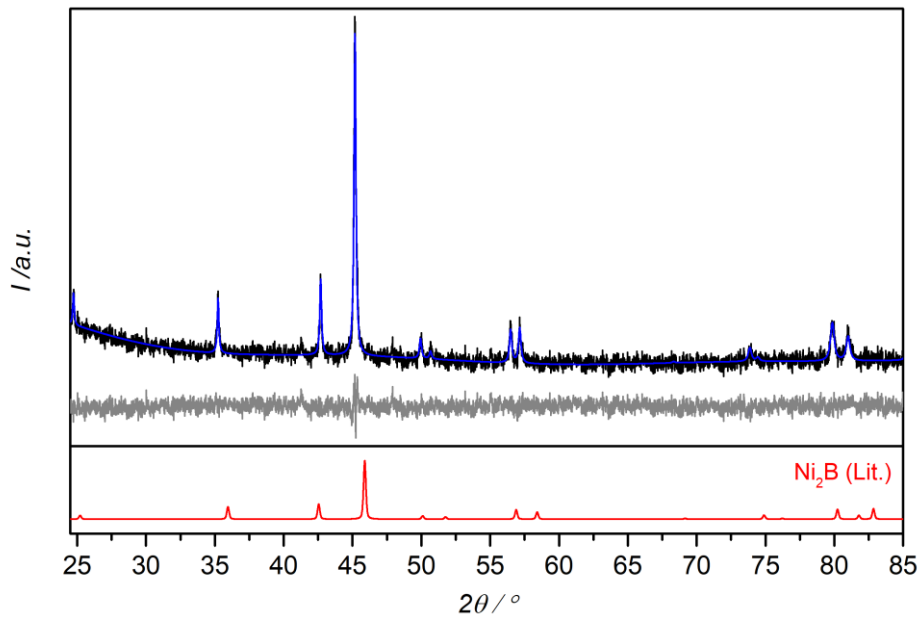


Abbildung 97: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 64: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	110,3(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0962(5)$ $c = 4,2368(4)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,7382(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0420(5)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	2,66
R_{wp}	5,72
R_{p}	4,59
GOF	2,15

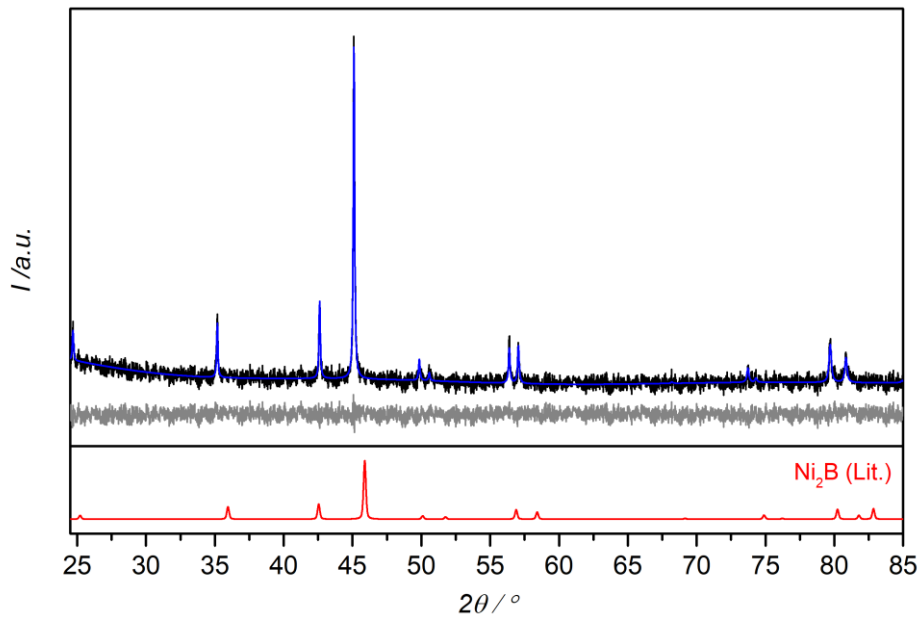


Abbildung 98: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_2\text{B}^{[134]}$ (rot).

Tabelle 65: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$.

Summenformel	Ni_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	110,581
Gitterparameter/ Å	$a = 5,1046(5)$ $c = 4,2440(3)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,6999(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0453(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	24,50 – 85,00
R_{exp}	2,51
R_{wp}	5,66
R_{p}	4,58
GOF	2,25

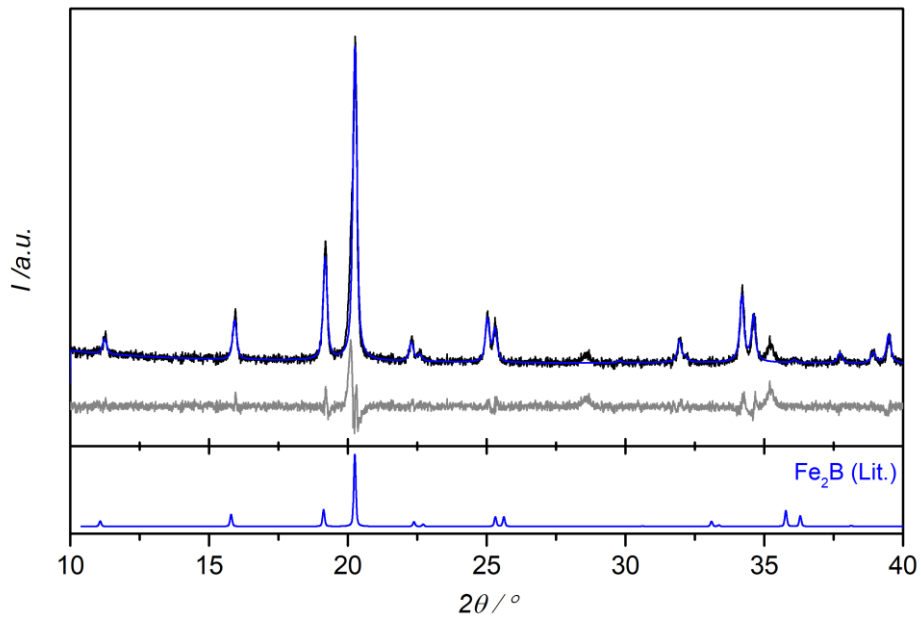


Abbildung 99: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von Fe₂B (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe₂B^[117] (blau).

Tabelle 66: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Fe₂B.

Summenformel	Fe ₂ B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I4/mcm</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	111,11(9)
Gitterparameter/ Å	<i>a</i> = 5,1212(6) <i>c</i> = 4,2571(3)
Kristallographische Dichte/ g cm ⁻³	7,2878(8)
Nullpunktverschiebung/ °2θ	0,00187(4)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ °2θ	10,00 – 40,00
<i>R</i> _{exp}	9,27
<i>R</i> _{wp}	12,45
<i>R</i> _p	9,28
GOF	1,34

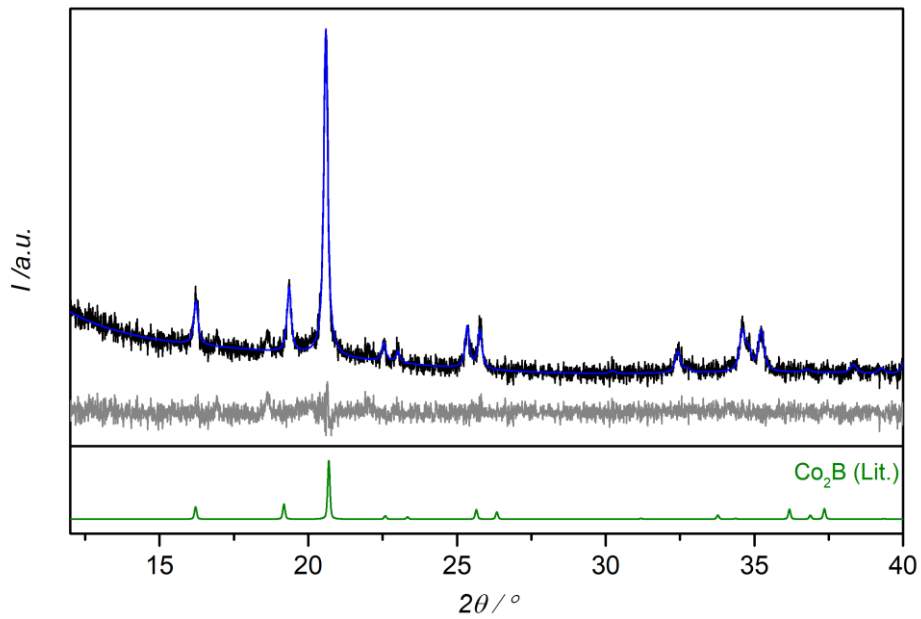


Abbildung 100: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 67: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	110,70(1)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,1063(2)$ $c = 4,2454(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,7208(9)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0174(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	4,86
R_{wp}	5,08
R_{p}	4,01
GOF	1,04

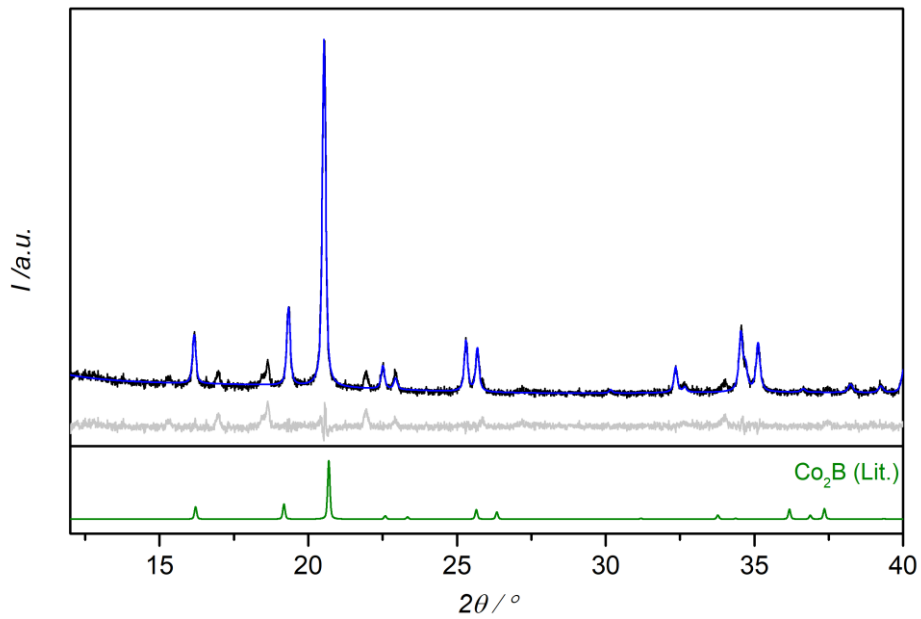


Abbildung 101: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 68: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	110,26(3)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0993(6)$ $c = 4,2404(6)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,7513(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0213(2)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	2,47
R_{wp}	6,45
R_{p}	5,05
GOF	1,00

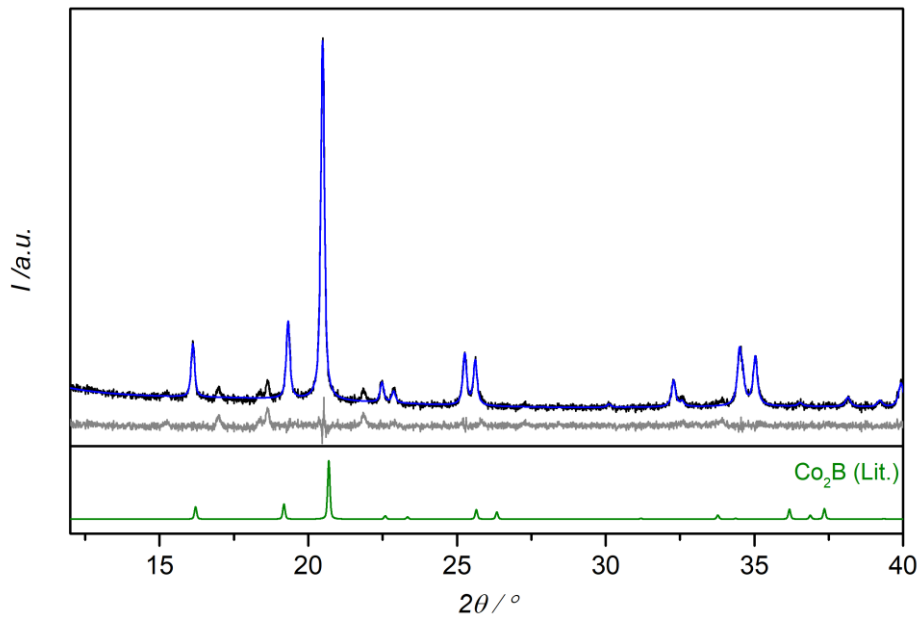


Abbildung 102: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 69: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	109,86(1)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0933(3)$ $c = 4,2347(3)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,7798(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0186(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	3,68
R_{wp}	4,81
R_{p}	3,68
GOF	1,31

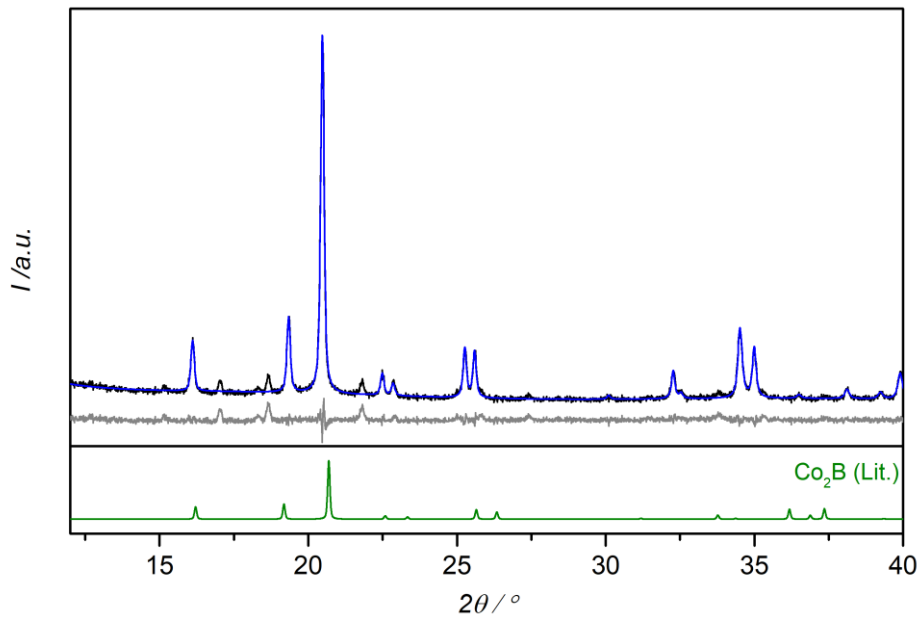


Abbildung 103: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 70: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	109,56(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0874(5)$ $c = 4,2333(5)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,8006(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0273(2)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	5,47
R_{wp}	5,48
R_{p}	4,27
GOF	1,00

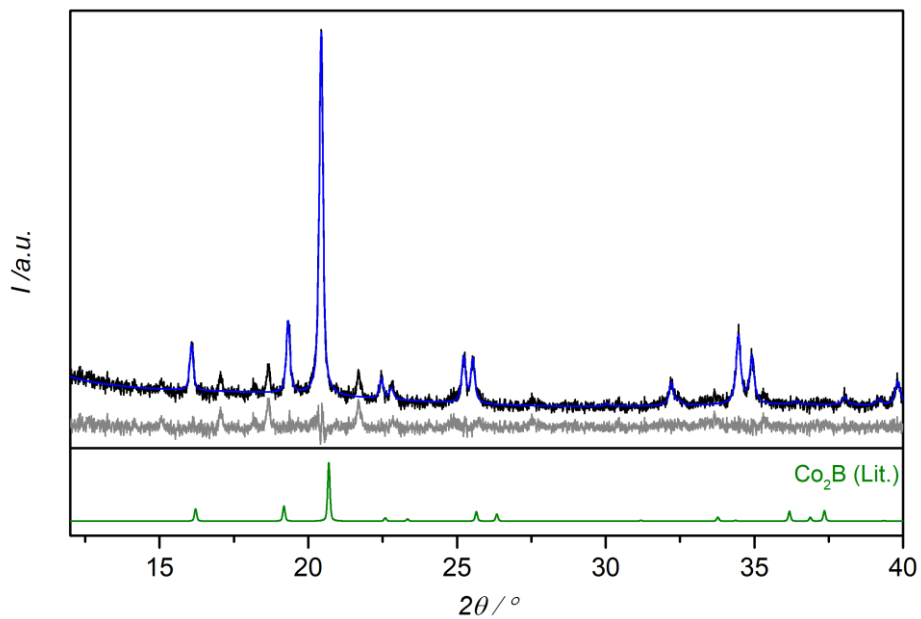


Abbildung 104: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 71: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	109,16(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0794(5)$ $c = 4,23086(5)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,8296(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0196(2)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	6,36
R_{wp}	7,32
R_{p}	5,57
GOF	1,15

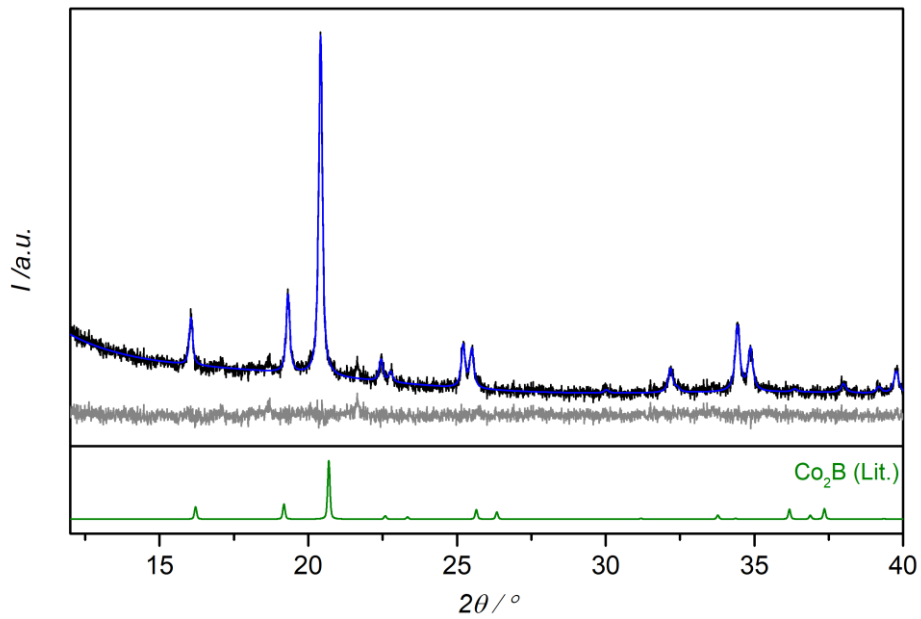


Abbildung 105: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 72: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,6})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	109,56(1)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0677(2)$ $c = 4,2271(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,7828(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,1974(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	3,97
R_{wp}	5,39
R_{p}	3,96
GOF	1,36

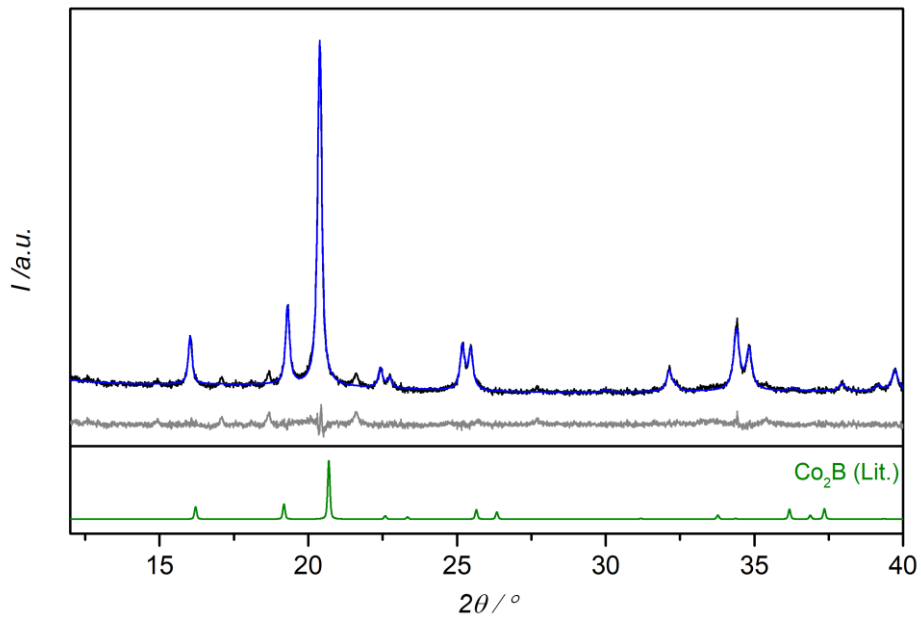


Abbildung 106: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 73: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	108,24(1)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0600(3)$ $c = 4,2276(3)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,8960(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0034(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	28
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	4,34
R_{wp}	5,15
R_{p}	3,87
GOF	1,19

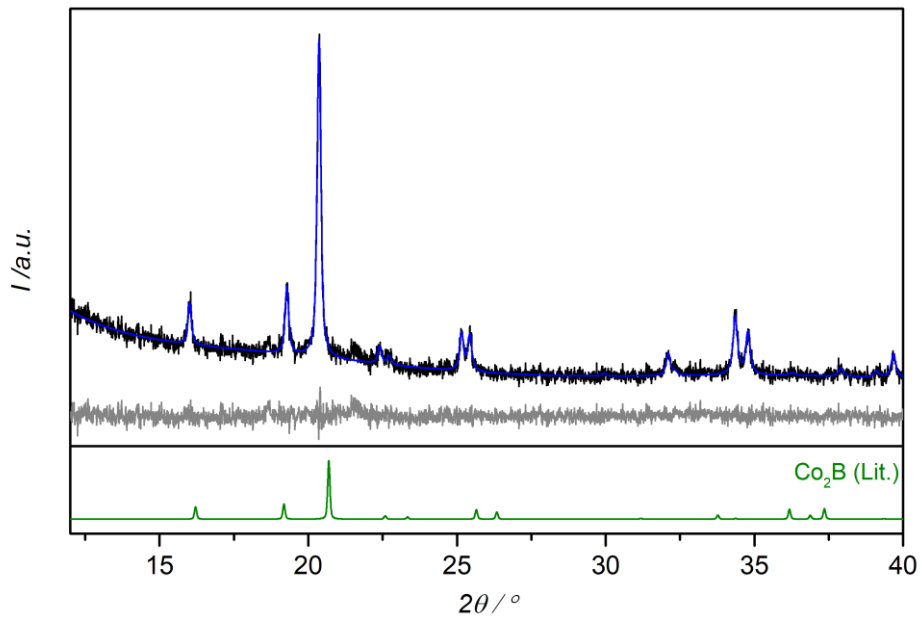


Abbildung 107: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 74: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	107,70(1)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0458(3)$ $c = 4,2240(3)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,9471(1)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	-0,0016(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	4,95
R_{wp}	6,42
R_{p}	4,74
GOF	1,30

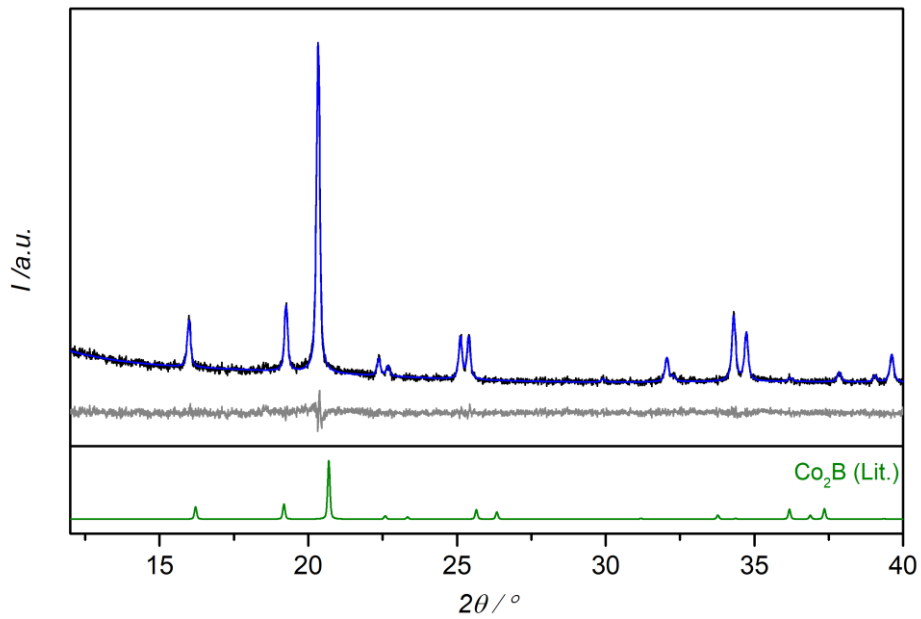


Abbildung 108: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodelles (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Co}_2\text{B}^{[126]}$ (grün).

Tabelle 75: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von $(\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_2\text{B}$.

Summenformel	Co_2B
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mcm$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	106,94(4)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0323(9)$ $c = 4,2229(9)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,9919(3)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	-0,0158(4)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	12,00 – 40,00
R_{exp}	7,39
R_{wp}	7,17
R_{p}	5,65
GOF	0,97

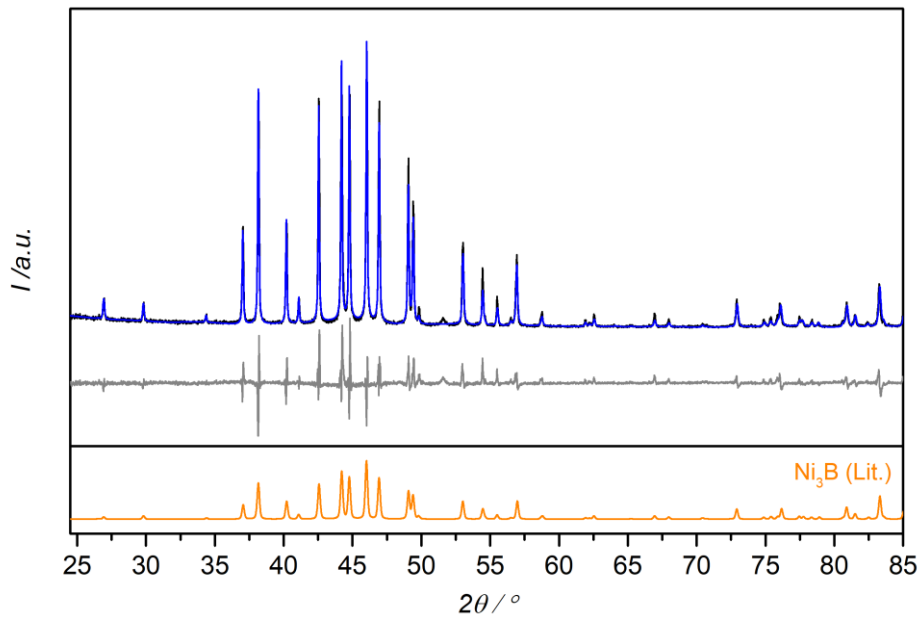


Abbildung 109: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem Ni₃B (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Ni₃B^[128] (orange).

Tabelle 76: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von Ni₃B.

Summenformel	Ni ₃ B
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	151,38(8)
Gitterparameter/ Å	<i>a</i> = 5,2146(1) <i>b</i> = 6,6144(1) <i>c</i> = 4,3890(1)
Kristallographische Dichte/ g cm ⁻³	8,1990(1)
Nullpunktverschiebung/ °2θ	0,0055(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ °2θ	25,00 – 85,00
<i>R</i> _{exp}	9,48
<i>R</i> _{wp}	15,43
<i>R</i> _p	12,01
GOF	1,63

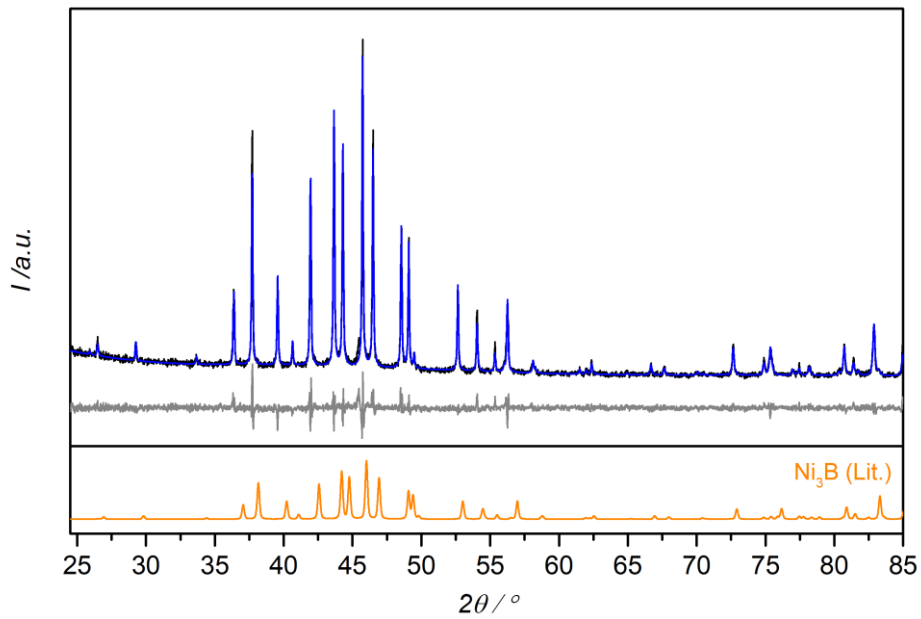


Abbildung 110: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_3\text{B}^{[128]}$ (orange).

Tabelle 77: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_3\text{B}$.

Summenformel	Ni_3B
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	151,38(8)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,2583(3)$ $b = 6,6104(5)$ $c = 4,4004(7)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	8,1152(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,0055(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	25,00 – 85,00
R_{exp}	4,45
R_{wp}	7,50
R_{p}	5,75
GOF	1,69

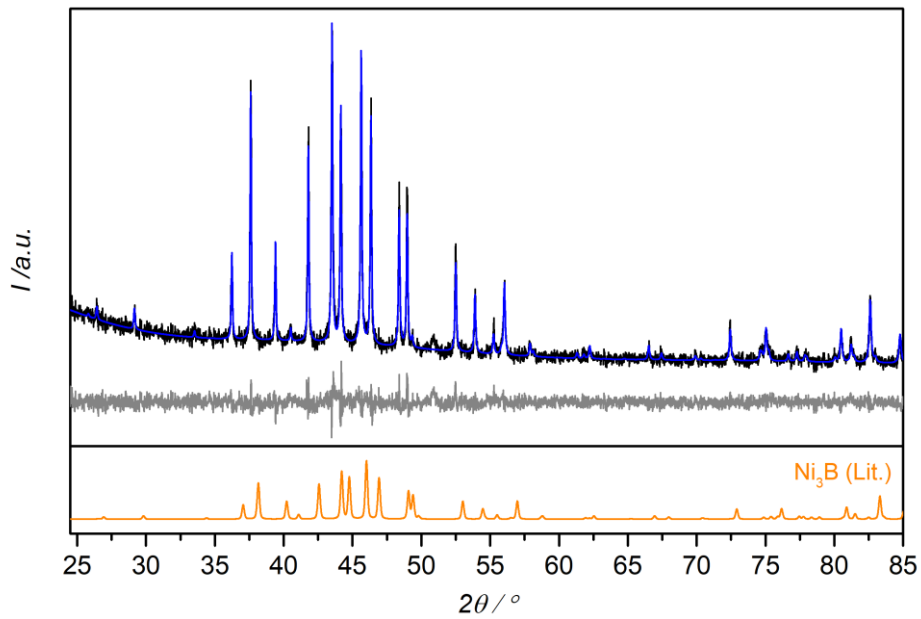


Abbildung 111: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_3\text{B}^{[128]}$ (orange).

Tabelle 78: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_3\text{B}$

Summenformel	Ni_3B
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	153,94(6)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,2748(2)$ $b = 6,6174(6)$ $c = 4,4103(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	8,063(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,002(6)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	25,00 – 85,00
R_{exp}	4,92
R_{wp}	7,02
R_{p}	5,57
GOF	1,43

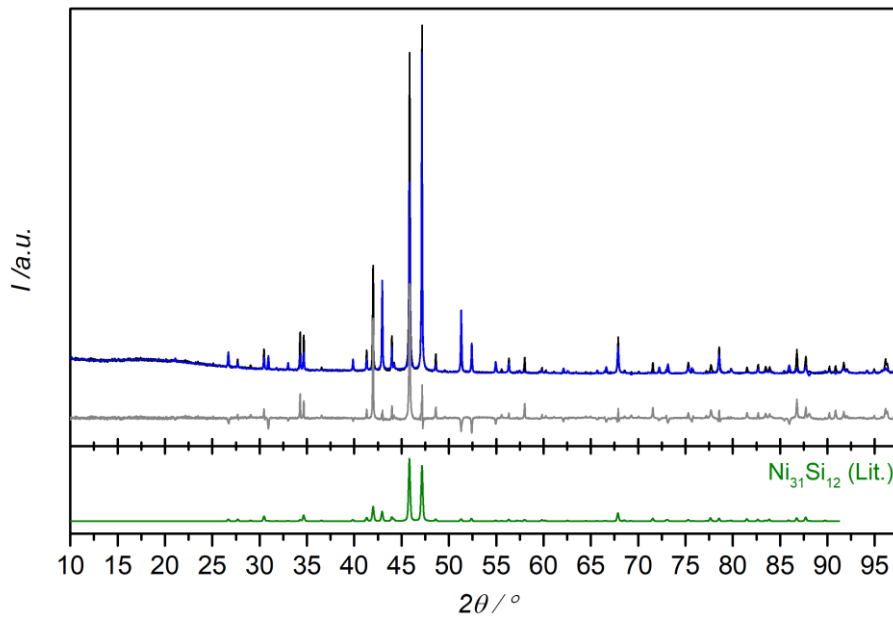


Abbildung 112: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ^[153] (dunkelgrün).

Tabelle 79: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$.

Summenformel	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P321</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	472,99(3)
Gitterparameter/ Å	$a = 6,6701(2)$ $c = 12,2761(4)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	10,008(5)
Nullpunktverschiebung/ $^{\circ}2\theta$	0,011(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	30
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^{\circ}2\theta$	10,00 - 99,89
R_{exp}	4,20
R_{wp}	25,38
R_{p}	15,67
GOF	6,05

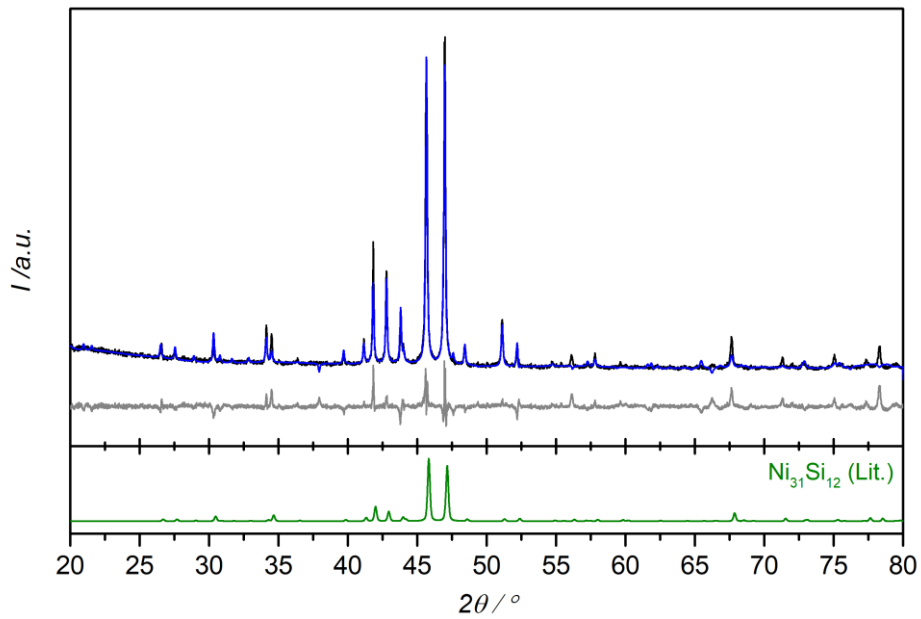


Abbildung 113: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_{31}\text{Si}_{12}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ^[153] (dunkelgrün).

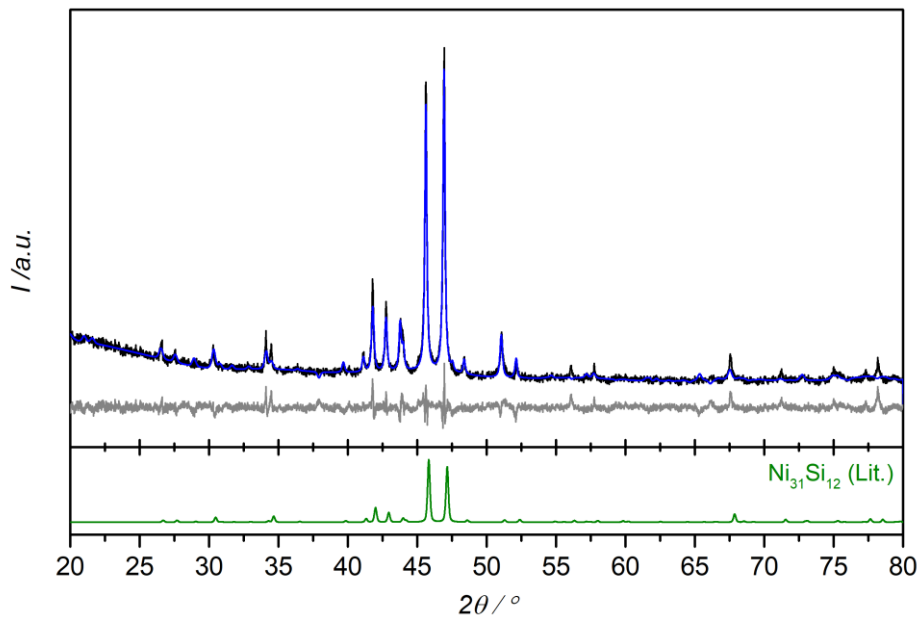


Abbildung 114: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{31}\text{Si}_{12}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ^[153] (dunkelgrün).

Tabelle 80: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{31}\text{Si}_{12}$.

Summenformel	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}21$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	475,96(9)
Gitterparameter/ \AA	$a = 6,6814(6)$ $c = 12,3044(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	9,951(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,101(5)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	20
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	20,00 – 80,00
R_{exp}	3,60
R_{wp}	12,08
R_{p}	8,42
GOF	3,35

Tabelle 81: Atomparameter, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_{31}\text{Si}_{12}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ni1	1b	0	0	1/2	1	3
Ni2	2c	0	0	0,0951(8)	1	1,88
Ni3	2d	1/3	2/3	0,0717(8)	1	1,66
Ni4	2d	1/3	2/3	0,5667(8)	1	1,44
Ni5	6g	0,3958(2)	0,0534(2)	0,0938(9)	1	1,66
Ni6	6g	0,7254(2)	1,0167(2)	0,2098(1)	1	1,56
Ni7	6g	0,4241(2)	0,0364(2)	0,2823(9)	1	1,4
Ni8	6g	0,6582(9)	0,9940(2)	0,4153(2)	1	1,59
Si1	2c	0	0	0,287(2)	1	1,02
Si2	2d	1/3	2/3	0,275(2)	1	0,28
Si3	2d	1/3	2/3	0,774(2)	1	0,01
Si4	3e	0,682(3)	0	0	1	1,32
Si5	3f	0,349(3)	0	1/2	1	0

Tabelle 82: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{31}\text{Si}_{12}$.

Summenformel	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P321$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	479,88(3)
Gitterparameter/ \AA	$a = 6,7009(2)$ $c = 12,340(4)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	9,864(5)
Nullpunktverschiebung/ $^{\circ}2\theta$	0,002(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	20
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^{\circ}2\theta$	20,00 – 80,00
R_{exp}	3,13
R_{wp}	7,75
R_{p}	5,84
GOF	2,48

Tabelle 83: Atomparameter, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})_{31}\text{Si}_{12}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ni1	1b	0	0	1/2	1	3
Ni2	2c	0	0	0,0951(8)	1	1,88
Ni3	2d	1/3	2/3	0,0717(8)	1	1,66
Ni4	2d	1/3	2/3	0,5667(8)	1	1,44
Ni5	6g	0,3972(2)	0,0553(9)	0,0935(9)	1	1,66
Ni6	6g	0,7208(2)	0,2091(2)	0,2091(2)	1	1,56
Ni7	6g	0,4213(3)	0,0347(2)	0,2839(2)	1	1,4
Ni8	6g	0,6566(2)	0,9907(2)	0,4132(2)	1	1,59
Si1	2c	0	0	0,287(2)	1	1,02
Si2	2d	1/3	2/3	0,275(2)	1	0,28
Si3	2d	1/3	2/3	0,774(2)	1	0,01
Si4	3e	0,682(3)	0	0	1	1,32
Si5	3f	0,349(3)	0	1/2	1	0



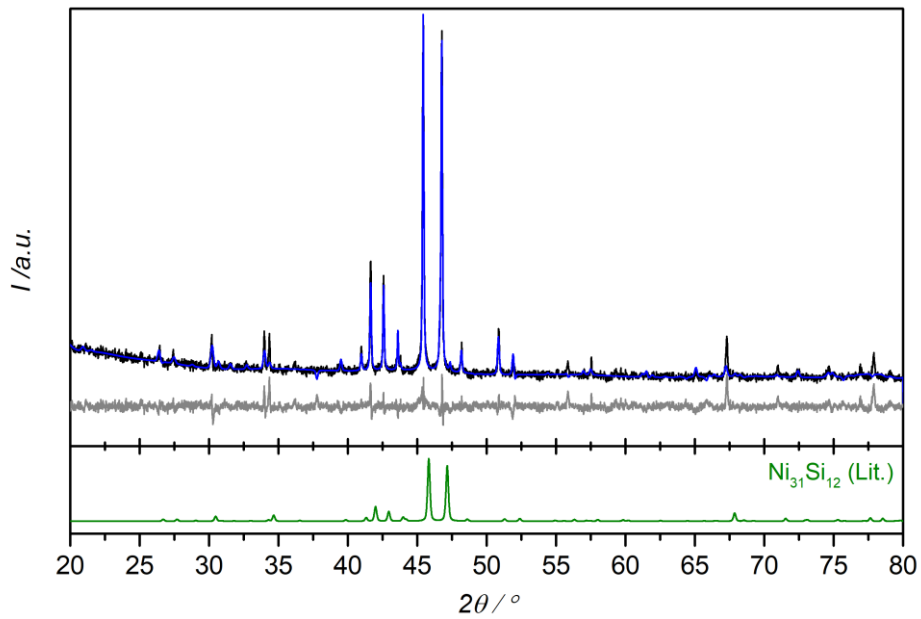


Abbildung 115: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_{31}\text{Si}_{12}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ^[153] (dunkelgrün).

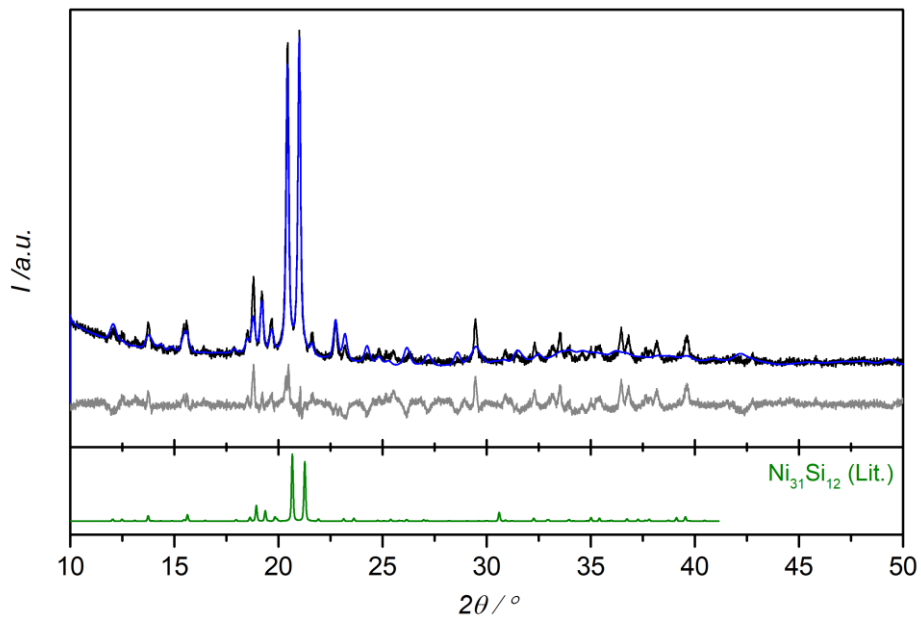


Abbildung 116: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_{31}\text{Si}_{12}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ^[153] (dunkelgrün).

Tabelle 84: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{31}\text{Si}_{12}$.

Summenformel	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P321$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	485,28(2)
Gitterparameter/ \AA	$a = 6,7243(1)$ $c = 12,3926(3)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	9,754(4)
Nullpunktverschiebung/ $^{\circ}2\theta$	0,003(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	20
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^{\circ}2\theta$	20,00 – 80,00
R_{exp}	3,56
R_{wp}	8,52
R_{p}	6,22
GOF	2,39

Tabelle 85: Atomparameter, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{31}\text{Si}_{12}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ni1	1b	0	0	1/2	1	3
Ni2	2c	0	0	0,0951(8)	1	1,88
Ni3	2d	1/3	2/3	0,0717(8)	1	1,66
Ni4	2d	1/3	2/3	0,5667(8)	1	1,44
Ni5	6g	0,3959(2)	0,0595(3)	0,0925(2)	1	1,66
Ni6	6g	0,7249(2)	1,0143(2)	0,2102(2)	1	1,56
Ni7	6g	0,4164(3)	0,0328(3)	0,2746(2)	1	1,4
Ni8	6g	0,6592(2)	0,9971(2)	0,4160(2)	1	1,59
Si1	2c	0	0	0,287(2)	1	1,02
Si2	2d	1/3	2/3	0,275(2)	1	0,28
Si3	2d	1/3	2/3	0,774(2)	1	0,01
Si4	3e	0,682(3)	0	0	1	1,32
Si5	3f	0,349(3)	0	1/2	1	0



Tabelle 86: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$.

Summenformel	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P321$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	488,32(5)
Gitterparameter/ \AA	$a = 6,7392(4)$ $c = 12,4153(6)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	9,693(9)
Nullpunktverschiebung/ $^{\circ}2\theta$	0,011(9)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	10
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^{\circ}2\theta$	10,00 – 50,00
R_{exp}	3,62
R_{wp}	8,75
R_{p}	6,47
GOF	2,42

Tabelle 87: Atomparameter, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{31}\text{Si}_{12}$.

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Auslenkungsparameter
Ni1	1b	0	0	1/2	1	3
Ni2	2c	0	0	0,0951(8)	1	1,88
Ni3	2d	1/3	2/3	0,0717(8)	1	1,66
Ni4	2d	1/3	2/3	0,5667(8)	1	1,44
Ni5	6g	0,3703(5)	0,0351(4)	0,0920(2)	1	1,66
Ni6	6g	0,6375(2)	0,9687(2)	0,2039(2)	1	1,56
Ni7	6g	0,3853(3)	0,0259(3)	0,2904(2)	1	1,4
Ni8	6g	0,7238(3)	1,0040(3)	0,4189(2)	1	1,59
Si1	2c	0	0	0,287(2)	1	1,02
Si2	2d	1/3	2/3	0,275(2)	1	0,28
Si3	2d	1/3	2/3	0,774(2)	1	0,01
Si4	3e	0,682(3)	0	0	1	1,32
Si5	3f	0,349(3)	0	1/2	1	0

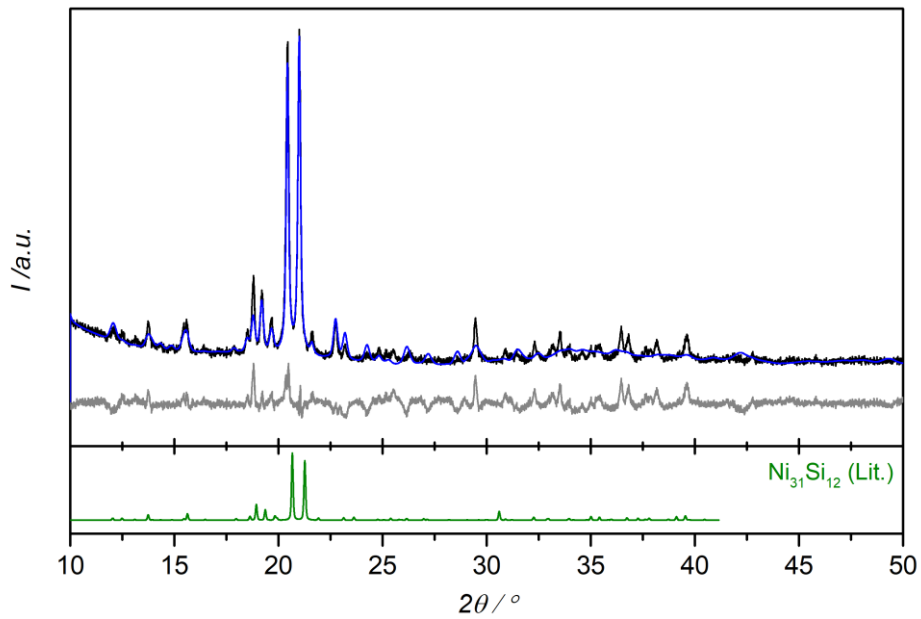


Abbildung 117: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$ (schwarz) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ ^[153] (dunkelgrün).

Tabelle 88: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$.

Summenformel	$\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P321$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	491,60(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 6,7698(1)$ $c = 12,4188(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	9,629(4)
Nullpunktverschiebung/ $^{\circ}2\theta$	0,003(4)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	20
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Verfeinerungsbereich/ $^{\circ}2\theta$	10,00 – 50,00
R_{exp}	1,06
R_{wp}	3,97
R_{p}	3,05
GOF	3,74

Tabelle 89: Atomparameter, Besetzungsfaktoren und Auslenkungsparameter von $(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{31}\text{Si}_{12}$.

Atom	Wyckoff- Lage	x/a	y/b	z/c	Besetzungs- faktor	Auslenkungs- parameter
Ni1	1b	0	0	1/2	1	3
Ni2	2c	0	0	0,0951(8)	1	1,88
Ni3	2d	1/3	2/3	0,0717(8)	1	1,66
Ni4	2d	1/3	2/3	0,5667(8)	1	1,44
Ni5	6g	0,4200(7)	0,0133(3)	0,0891(3)	1	1,66
Ni6	6g	0,6451(5)	0,9479(3)	0,2141(3)	1	1,56
Ni7	6g	0,4147(7)	0,0841(4)	0,2794(4)	1	1,4
Ni8	6g	0,6419(6)	0,9853(9)	0,4194(5)	1	1,59
Si1	2c	0	0	0,287(2)	1	1,02
Si2	2d	1/3	2/3	0,275(2)	1	0,28
Si3	2d	1/3	2/3	0,774(2)	1	0,01
Si4	3e	0,682(3)	0	0	1	1,32
Si5	3f	0,349(3)	0	1/2	1	0

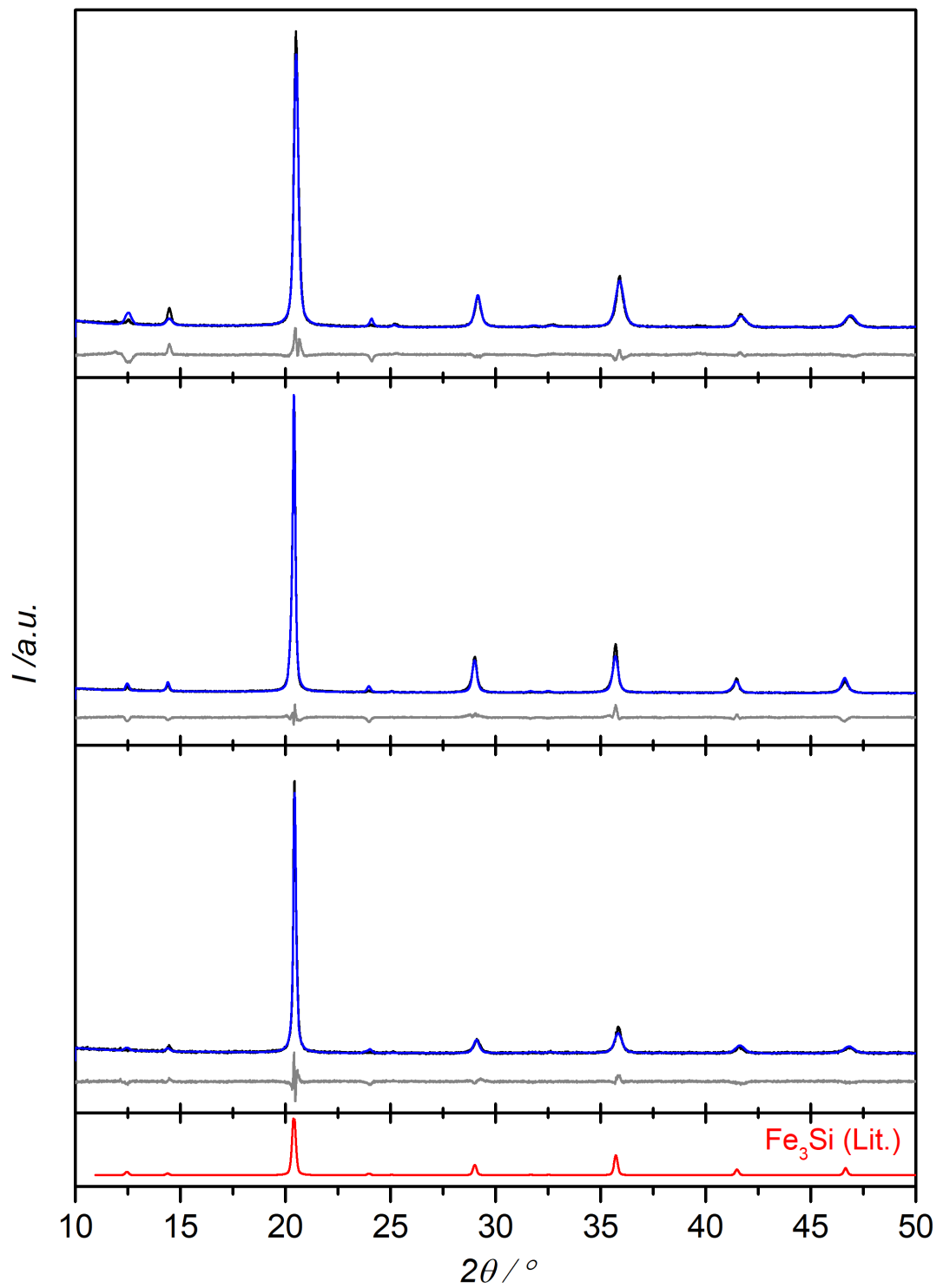


Abbildung 118: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem Fe_3Si (oben), $(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_3\text{Si}$ (Mitte) und $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_3\text{Si}$ unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_3\text{Si}^{[161]}$ (rot).

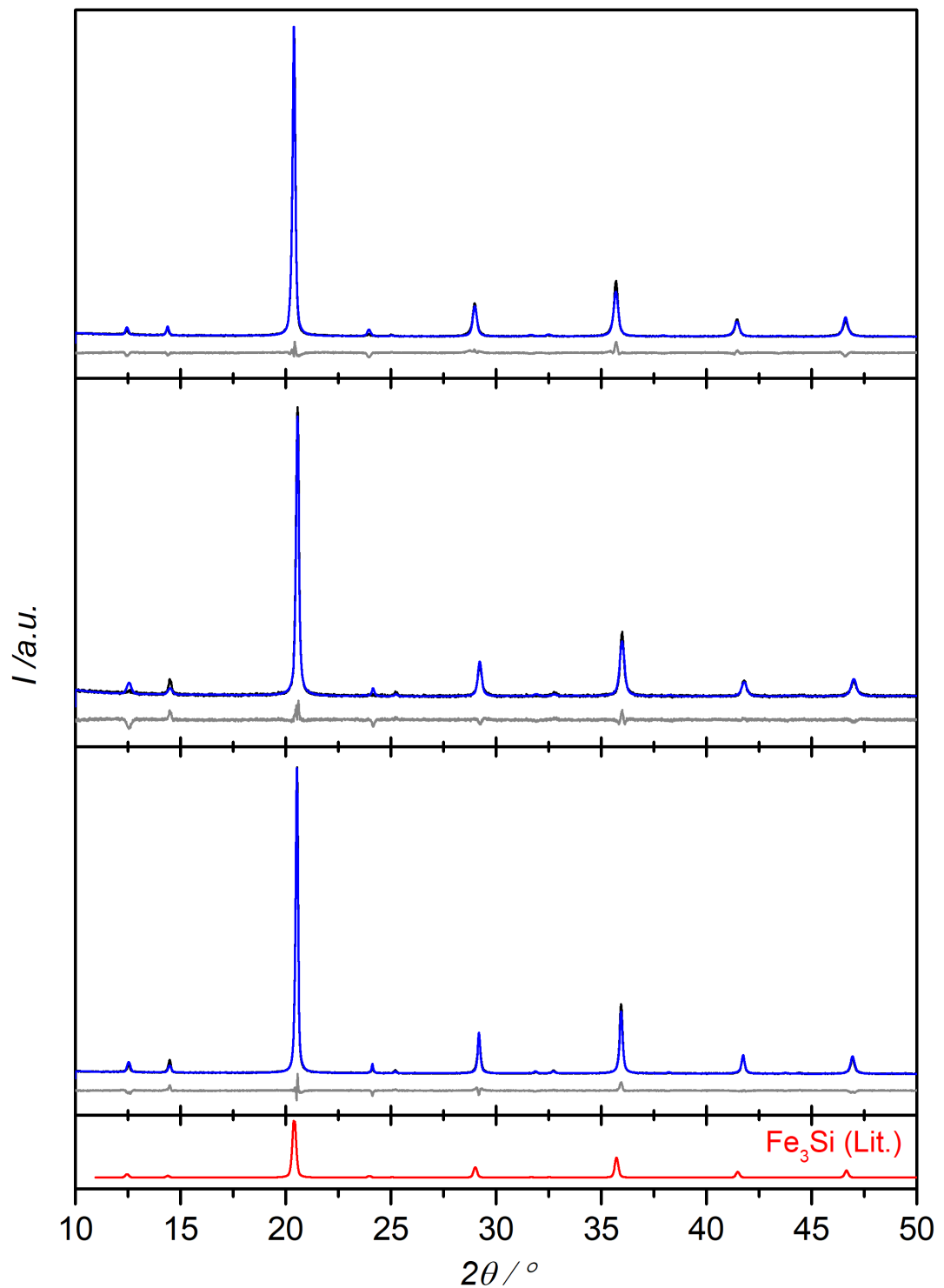


Abbildung 119: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_3\text{Si}$ (oben), $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_3\text{Si}$ (Mitte) und $(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_3\text{Si}$ (unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe_3Si ^[161] (rot).

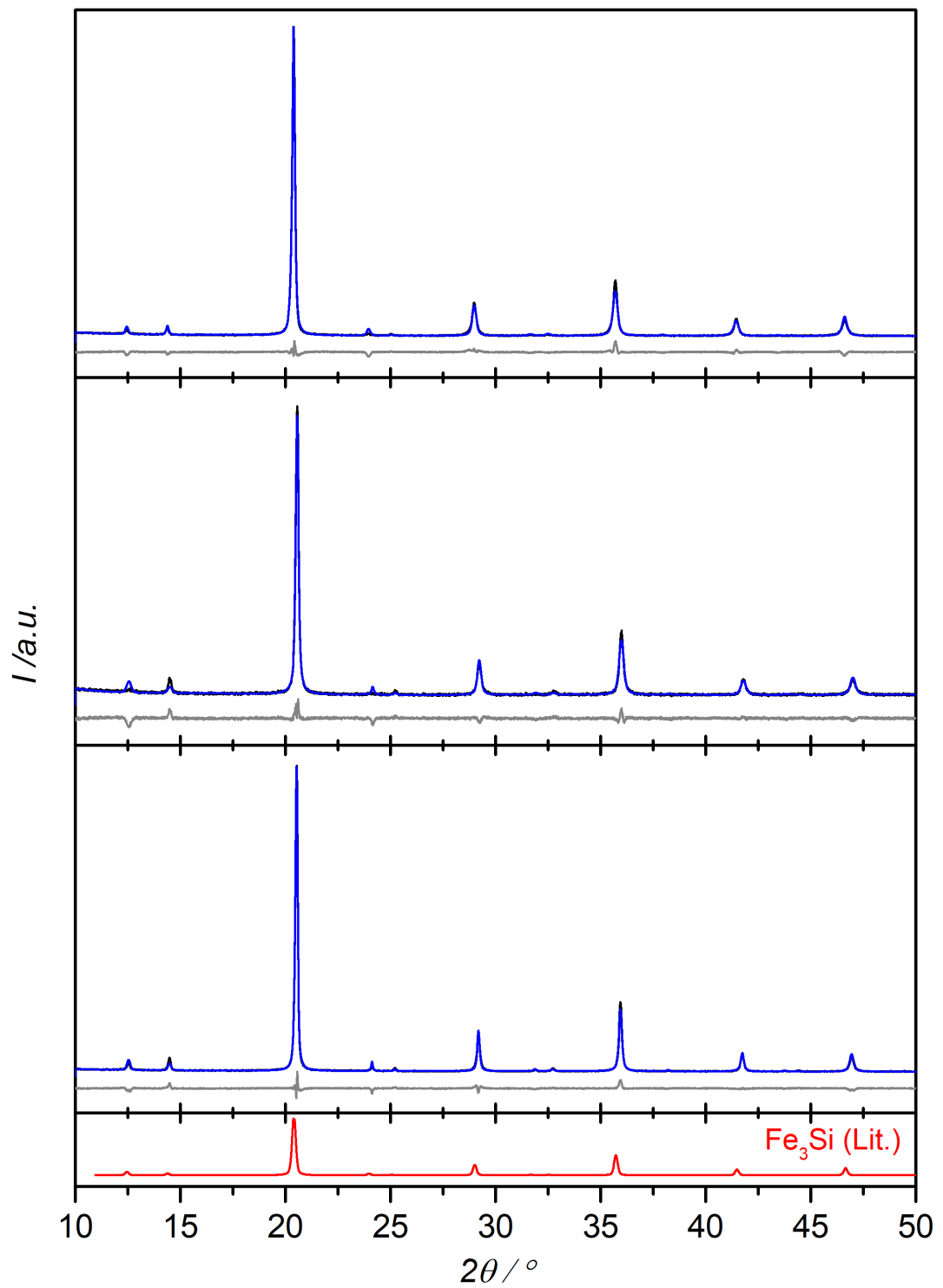


Abbildung 120: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_3\text{Si}$ (oben), $(\text{Fe}_{0.65}\text{Co}_{0.35})_3\text{Si}$ (Mitte) und $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_3\text{Si}$ (unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe_3Si ^[161] (rot).

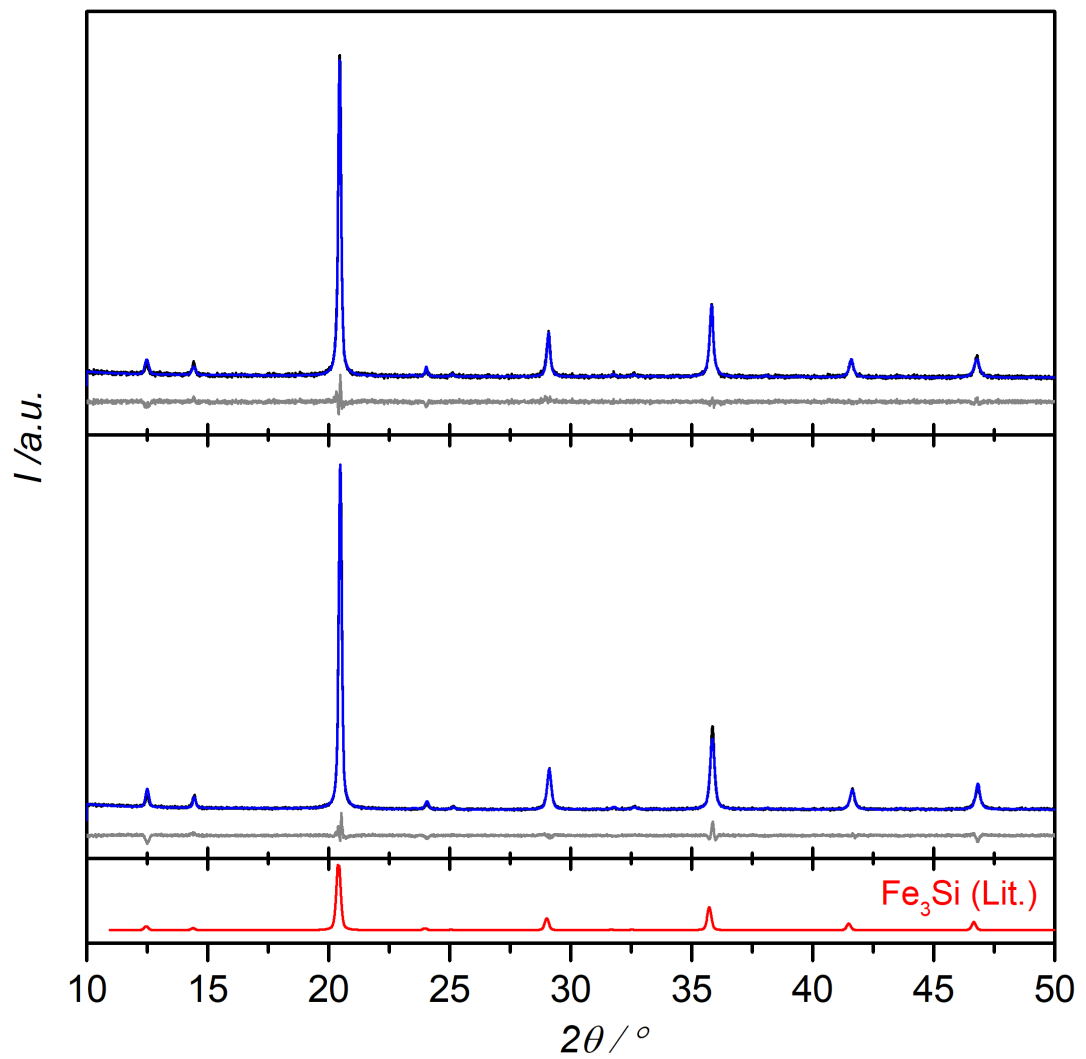


Abbildung 121: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem (Fe_{0,55}Co_{0,45})₃Si (oben) und (Fe_{0,5}Co_{0,5})₃Si (unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe₃Si^[161] (rot).

Tabelle 90: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem Fe₃Si, (Fe_{0,95}Co_{0,05})₃Si und (Fe_{0,9}Co_{0,1})₃Si.

Summenformel	Fe ₃ Si	(Fe _{0,95} Co _{0,05}) ₃ Si	(Fe _{0,9} Co _{0,1}) ₃ Si
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	178,50(5)	182,68(4)	197,34(6)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,6325(3)$	$a = 5,6741(4)$	$a = 5,6393(6)$
Kristallographische Dichte/ g cm ⁻³	7,271(2)	7,113(2)	7,245(3)
Nullpunktverschiebung/ °2θ	0,027(2)	0,039(2)	0,056(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2	8	8
Verfeinerungsbereich/ °2θ	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
<i>R</i> _{exp}	3,08	3,12	5,07
<i>R</i> _{wp}	7,46	7,54	7,43
<i>R</i> _p	4,58	5,04	5,74
GOF	2,42	2,42	1,46

Tabelle 91: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem (Fe_{0,85}Co_{0,15})₃Si, (Fe_{0,8}Co_{0,2})₃Si und (Fe_{0,75}Co_{0,25})₃Si.

Summenformel	(Fe _{0,85} Co _{0,15}) ₃ Si	(Fe _{0,8} Co _{0,2}) ₃ Si	(Fe _{0,75} Co _{0,25}) ₃ Si
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	182,40(3)	178,16(4)	178,75(2)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,6712(3)$	$a = 5,6268(4)$	$a = 5,6331(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm ⁻³	7,124(9)	7,294(2)	7,269(8)
Nullpunktverschiebung/ °2θ	0,011(1)	0,045(2)	0,010(2)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8	8	8
Verfeinerungsbereich/ °2θ	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
<i>R</i> _{exp}	2,49	4,47	2,57
<i>R</i> _{wp}	6,01	7,56	6,20
<i>R</i> _p	3,86	5,06	4,06
GOF	2,41	1,69	2,42

Tabelle 92: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_3\text{Si}$, $(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_3\text{Si}$.

Summenformel	$(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_3\text{Si}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	178,59(2)	180,39(2)	180,33(2)
Gitterparameter/ \AA	$a = 5,6314(3)$	$a = 5,6502(2)$	$a = 5,6497(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,276(9)	7,203(8)	7,205(7)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,012(9)	0,027(1)	0,005(9)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8	8	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
R_{exp}	2,58	2,85	3,07
R_{wp}	5,67	5,28	6,28
R_{p}	3,72	3,65	4,31
GOF	2,20	1,86	2,04

Tabelle 93: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem und $(\text{Fe}_{0,55}\text{Co}_{0,45})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_3\text{Si}$.

Summenformel	$(\text{Fe}_{0,55}\text{Co}_{0,45})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_3\text{Si}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	180,32(3)	179,99(2)
Gitterparameter/ \AA	$a = 5,6496(3)$	$a = 5,6461(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,206(1)	7,219(7)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,008(2)	0,005(9)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
R_{exp}	8,35	3,65
R_{wp}	8,87	5,39
R_{p}	6,89	3,91
GOF	1,06	1,48

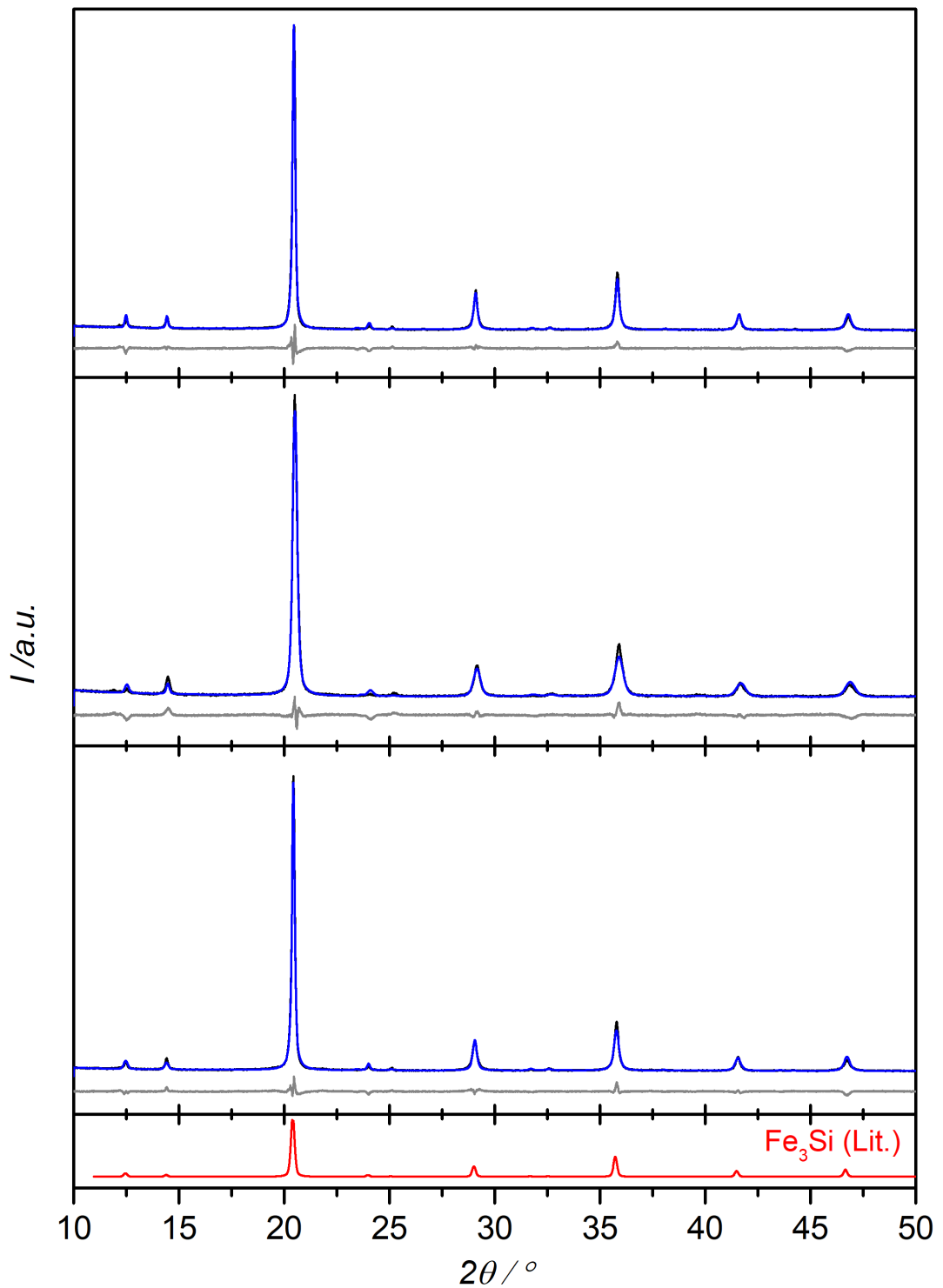


Abbildung 122: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_3\text{Si}$ (oben), $(\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_3\text{Si}$ (Mitte) und $(\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_3\text{Si}$ (unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe_3Si ^[161] (rot).

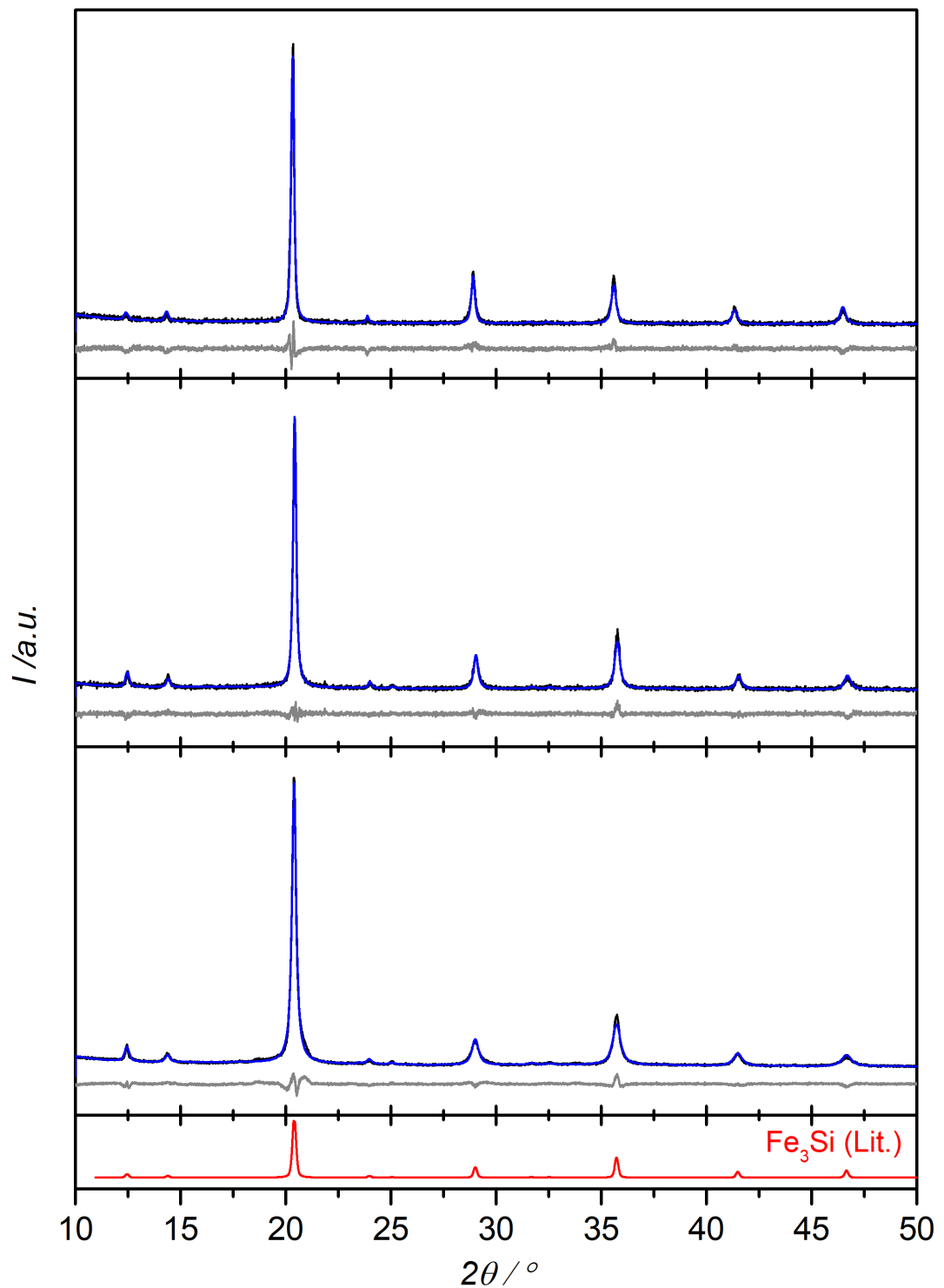


Abbildung 123: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem (Fe_{0.8}Ni_{0.2})₃Si (oben), (Fe_{0.75}Ni_{0.25})₃Si (Mitte) und (Fe_{0.7}Ni_{0.3})₃Si (unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe₃Si^[161] (rot).

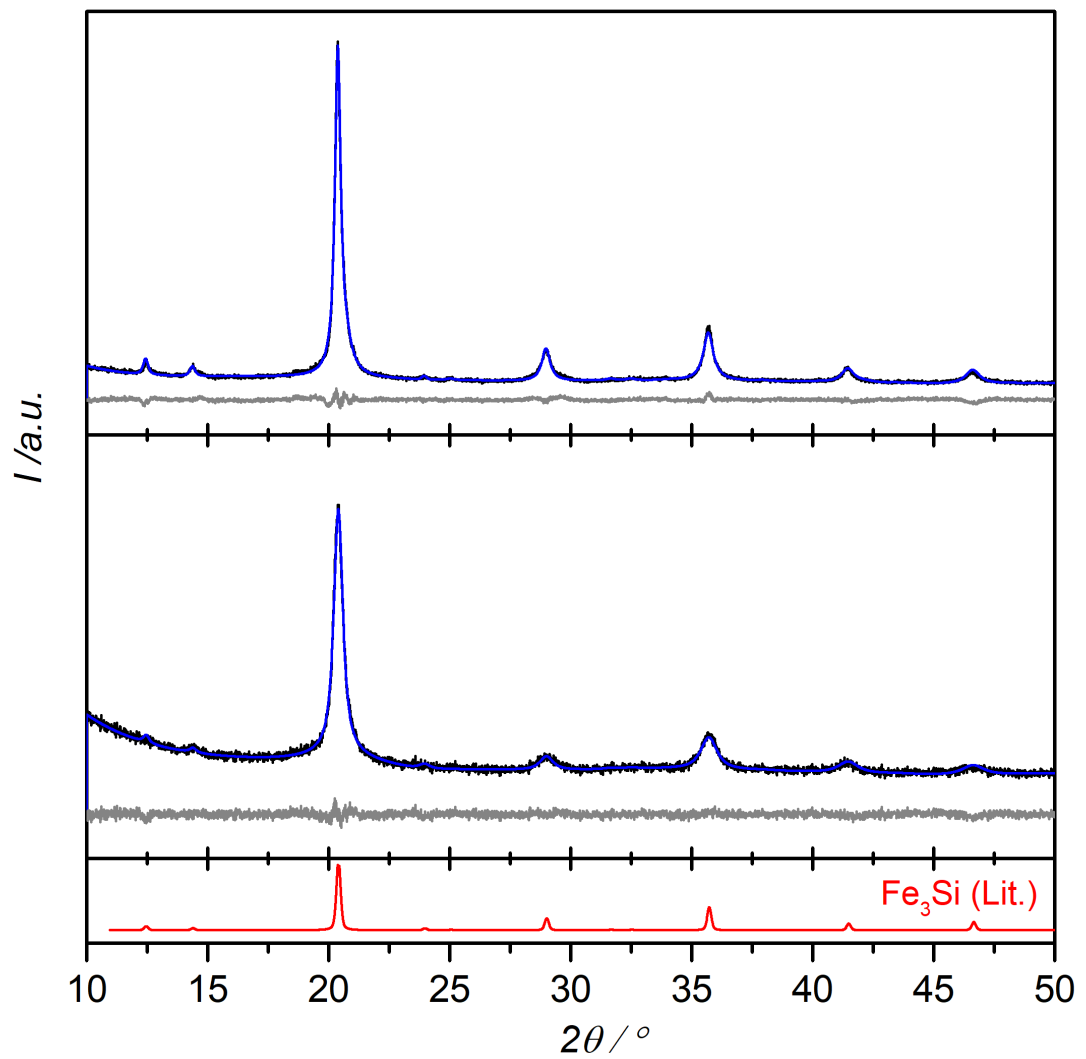


Abbildung 124: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35})_3\text{Si}$ (oben) und $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_3\text{Si}$ (unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_3\text{Si}^{[161]}$ (rot).

Tabelle 94: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,5})_3\text{Si}$, $(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$.

Summenformel	$(\text{Fe}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,85}\text{Ni}_{0,15})_3\text{Si}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	180,29(2)	179,46(4)	180,89(3)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,6493(2)$	$a = 5,6401(5)$	$a = 5,6555(3)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,207(8)	7,241(2)	7,183(8)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,003(9)	0,018(2)	0,005(9)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	2	8	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
R_{exp}	2,99	2,57	2,98
R_{wp}	6,32	6,75	6,22
R_{p}	4,67	4,59	4,42
GOF	2,12	2,63	2,09

Tabelle 95: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_3\text{Si}$, $(\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})_3\text{Si}$.

Summenformel	$(\text{Fe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})_3\text{Si}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle/ Å^3	183,63(5)	181,24(5)	181,89(5)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,6829(5)$	$a = 5,6592(5)$	$a = 5,6628(5)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,076(2)	7,169(2)	7,156(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,007(2)	0,000(9)	0,012(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8	8	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
R_{exp}	10,27	10,12	3,09
R_{wp}	11,77	10,49	6,80
R_{p}	9,29	8,01	5,18
GOF	1,15	1,04	2,20

Tabelle 96: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_3\text{Si}$.

Summenformel	$(\text{Fe}_{0,65}\text{Ni}_{0,35})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})_3\text{Si}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	182,21(6)	182,22(2)
Gitterparameter/ \AA	$a = 5,6693(6)$	$a = 5,6693(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,131(3)	7,131(7)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,015(3)	0,010(7)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
R_{exp}	3,63	4,25
R_{wp}	4,92	4,34
R_{p}	3,80	3,43
GOF	1,36	1,02

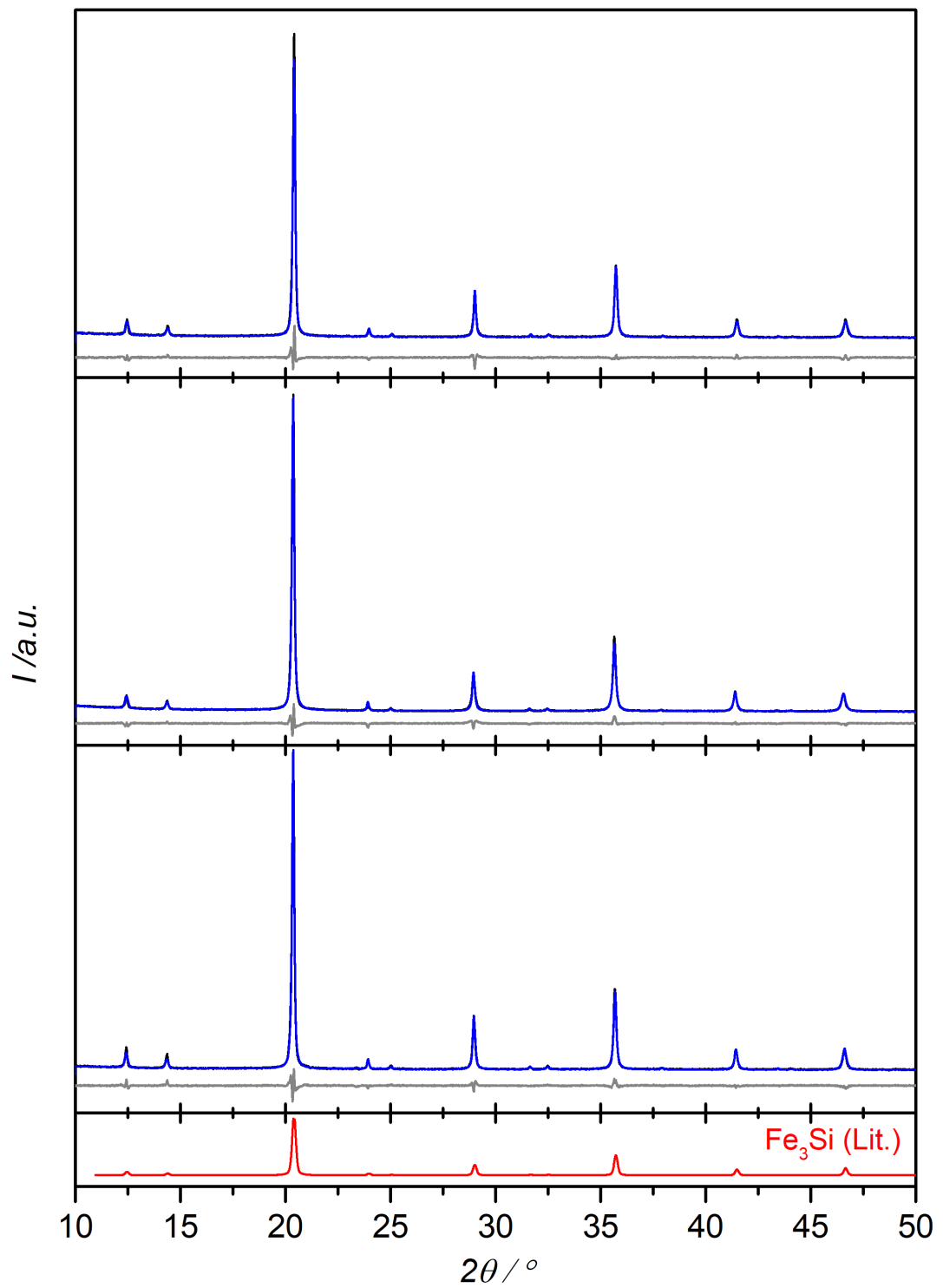


Abbildung 125: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_3\text{Si}$ (oben), $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})_3\text{Si}$ (Mitte) und $(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_3\text{Si}$ (unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von $\text{Fe}_3\text{Si}^{[161]}$ (rot).

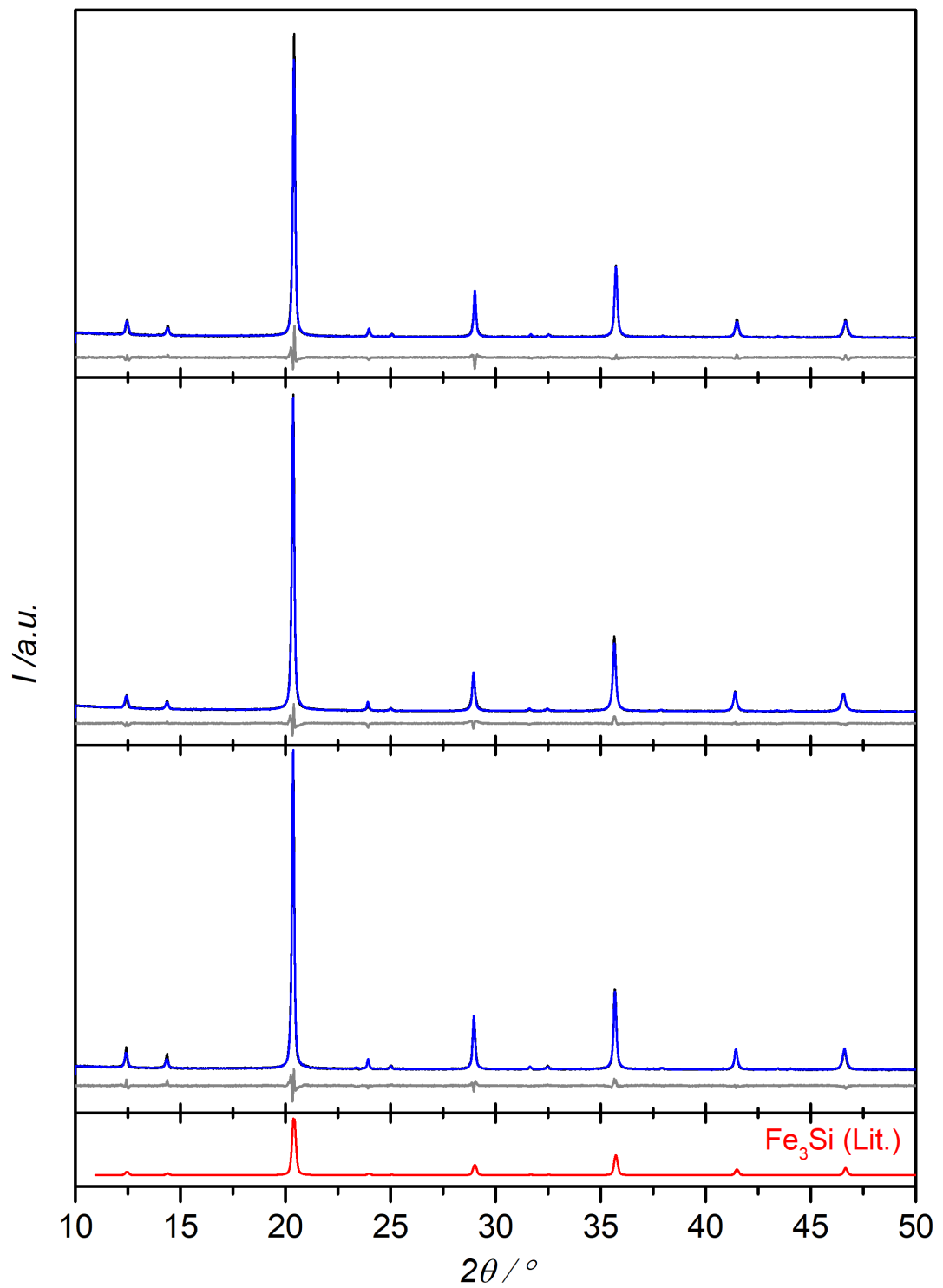


Abbildung 126: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von mikrokristallinem (Fe_{0.7}Mn_{0.3})₃Si (oben), (Fe_{0.65}Mn_{0.35})₃Si (Mitte) und (Fe_{0.6}Mn_{0.4})₃Si (unten) mit Rietveld-Anpassung des Strukturmodells (blau) und Differenzkurve (grau) im Vergleich mit den Literaturdaten von Fe₃Si^[161] (rot).

Tabelle 97: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_3\text{Si}$, $(\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_3\text{Si}$.

Summenformel	$(\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25})_3\text{Si}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	182,58(3)	180,14(2)	180,35(2)
Gitterparameter/ \AA	$a = 5,6730(3)$	$a = 5,6477(2)$	$a = 5,6810(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,117(9)	7,213(6)	7,086(2)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,004(2)	0,032(7)	0,003(7)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8	8	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
R_{exp}	2,41	3,76	2,71
R_{wp}	7,98	6,95	6,36
R_{p}	5,33	5,10	4,51
GOF	3,32	1,85	2,35

Tabelle 98: Gitterparameter und Ergebnisse der Rietveld-Anpassung von mikrokristallinem $(\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})_3\text{Si}$, $(\text{Fe}_{0,65}\text{Mn}_{0,35})_3\text{Si}$ und $(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_3\text{Si}$.

Summenformel	$(\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,65}\text{Mn}_{0,35})_3\text{Si}$	$(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_3\text{Si}$
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Volumen der Elementarzelle/ \AA^3	181,80(3)	182,89(2)	181,93(2)
Gitterparameter/ \AA	$a = 5,6650(2)$	$a = 5,6652(2)$	$a = 5,6664(2)$
Kristallographische Dichte/ g cm^{-3}	7,147(6)	7,105(5)	7,142(5)
Nullpunktverschiebung/ $^\circ 2\theta$	0,002(7)	0,001(1)	0,034(6)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	8	8	8
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8	8	8
Verfeinerungsbereich/ $^\circ 2\theta$	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00	10,00 – 50,00
R_{exp}	3,87	2,61	3,62
R_{wp}	6,56	5,17	6,09
R_{p}	4,89	3,70	4,67
GOF	1,69	1,98	1,68

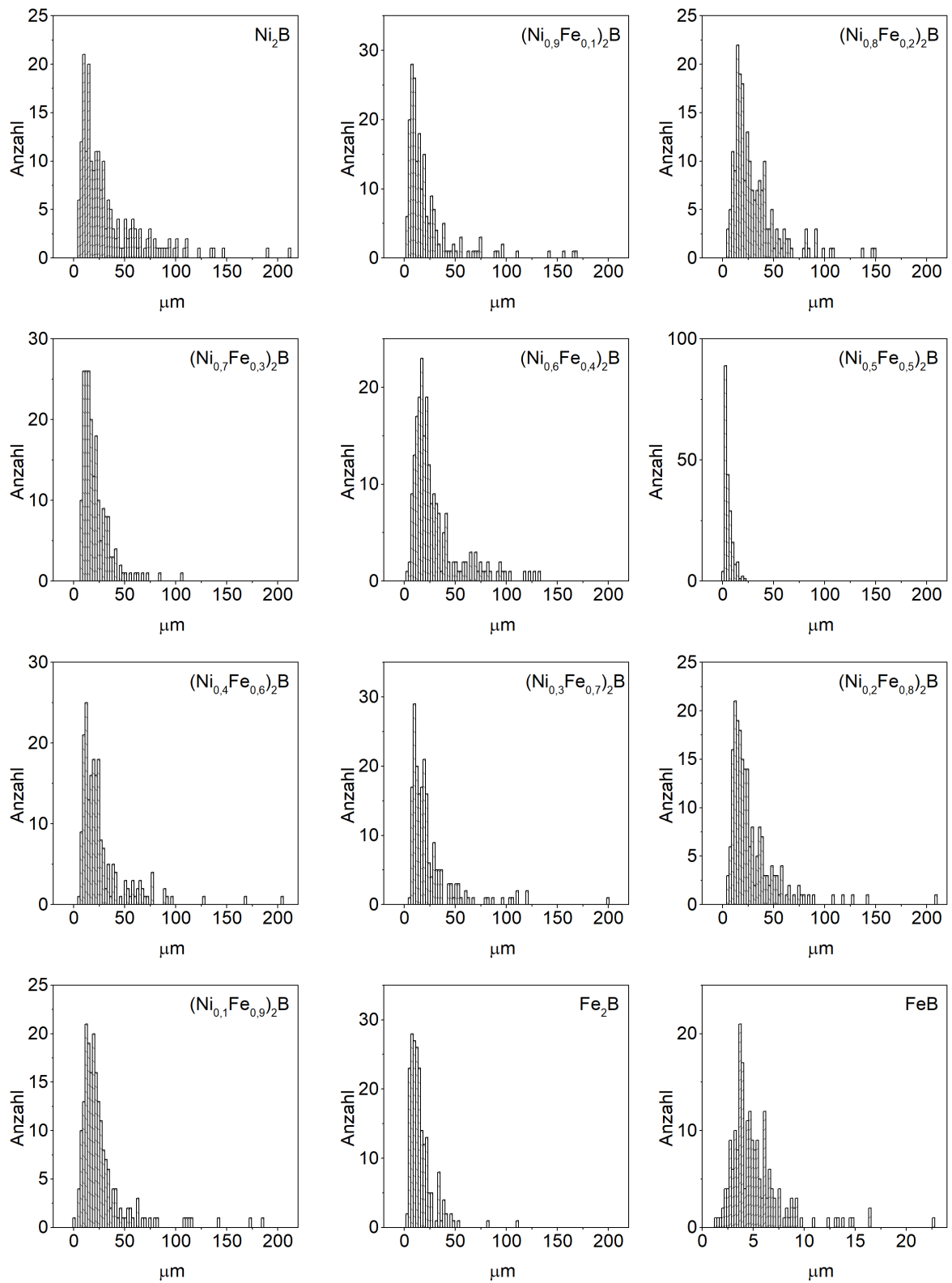


Abbildung 127: Partikelgrößenverteilung von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$) und FeB

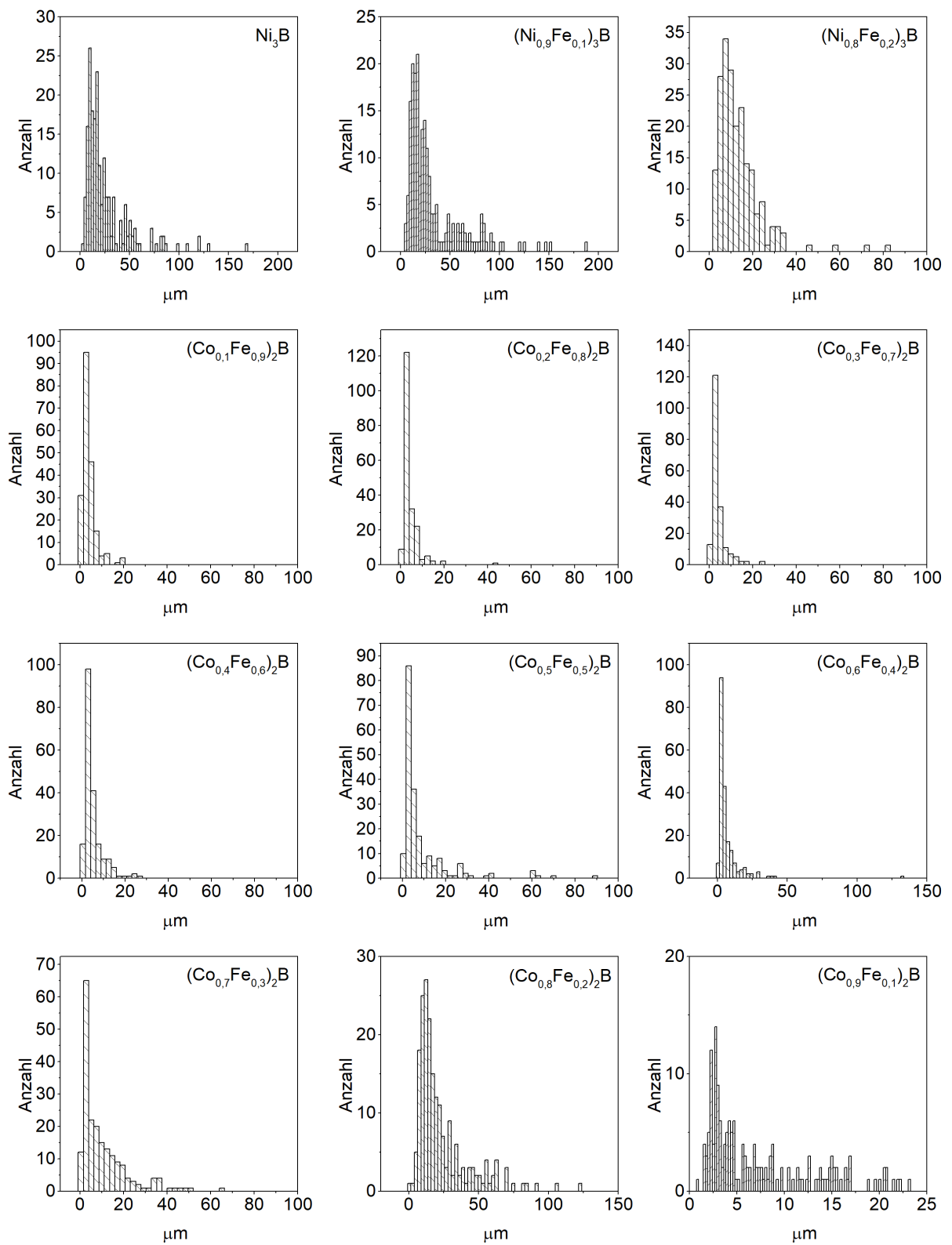


Abbildung 128: Partikelgrößenverteilung von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{B}$ ($x = 0; 0,1; 0,2$) und $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{B}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$).

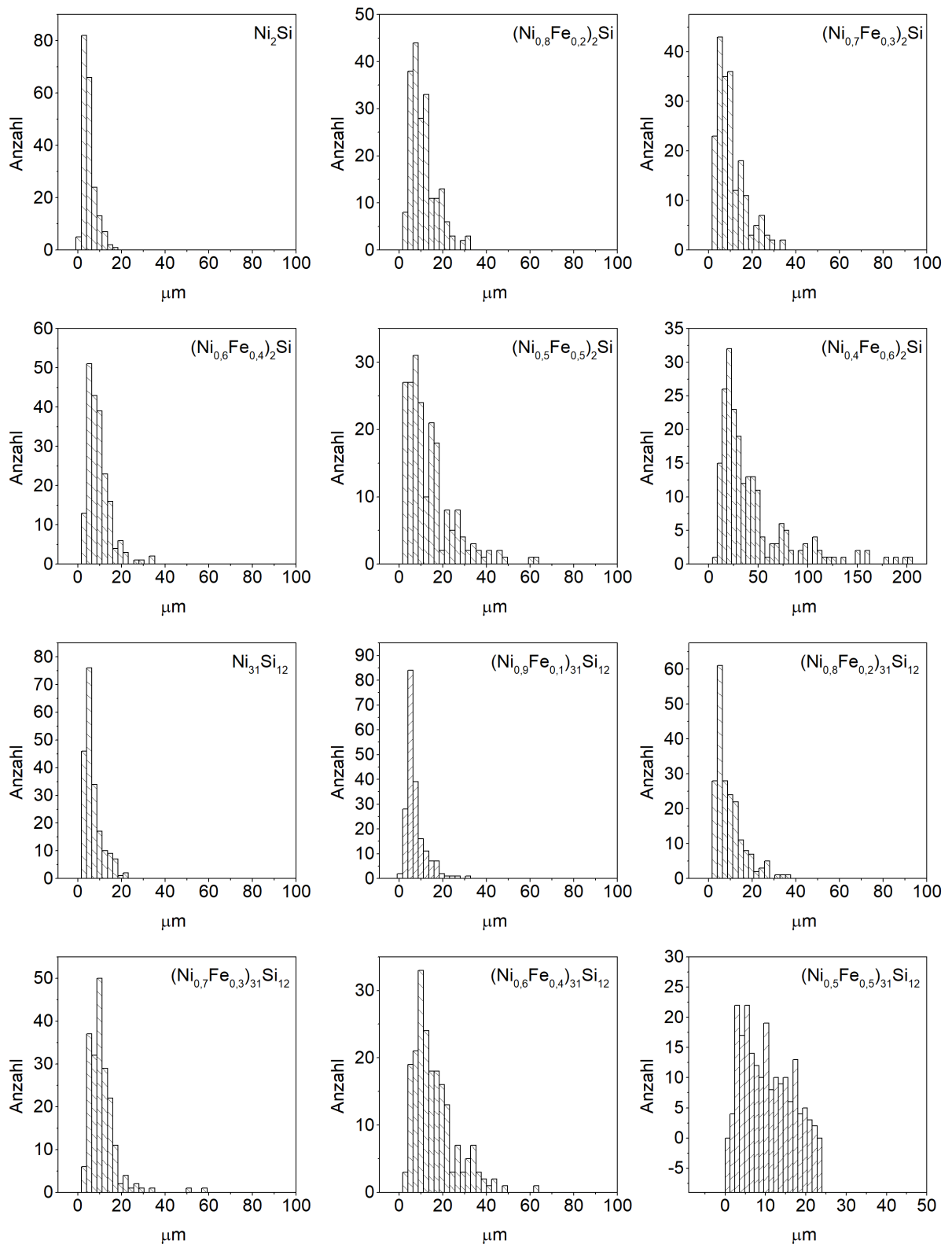


Abbildung 129: Partikelgrößenverteilung von $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Si}$ ($x = 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$) und $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x)_{31}\text{Si}_{12}$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$).

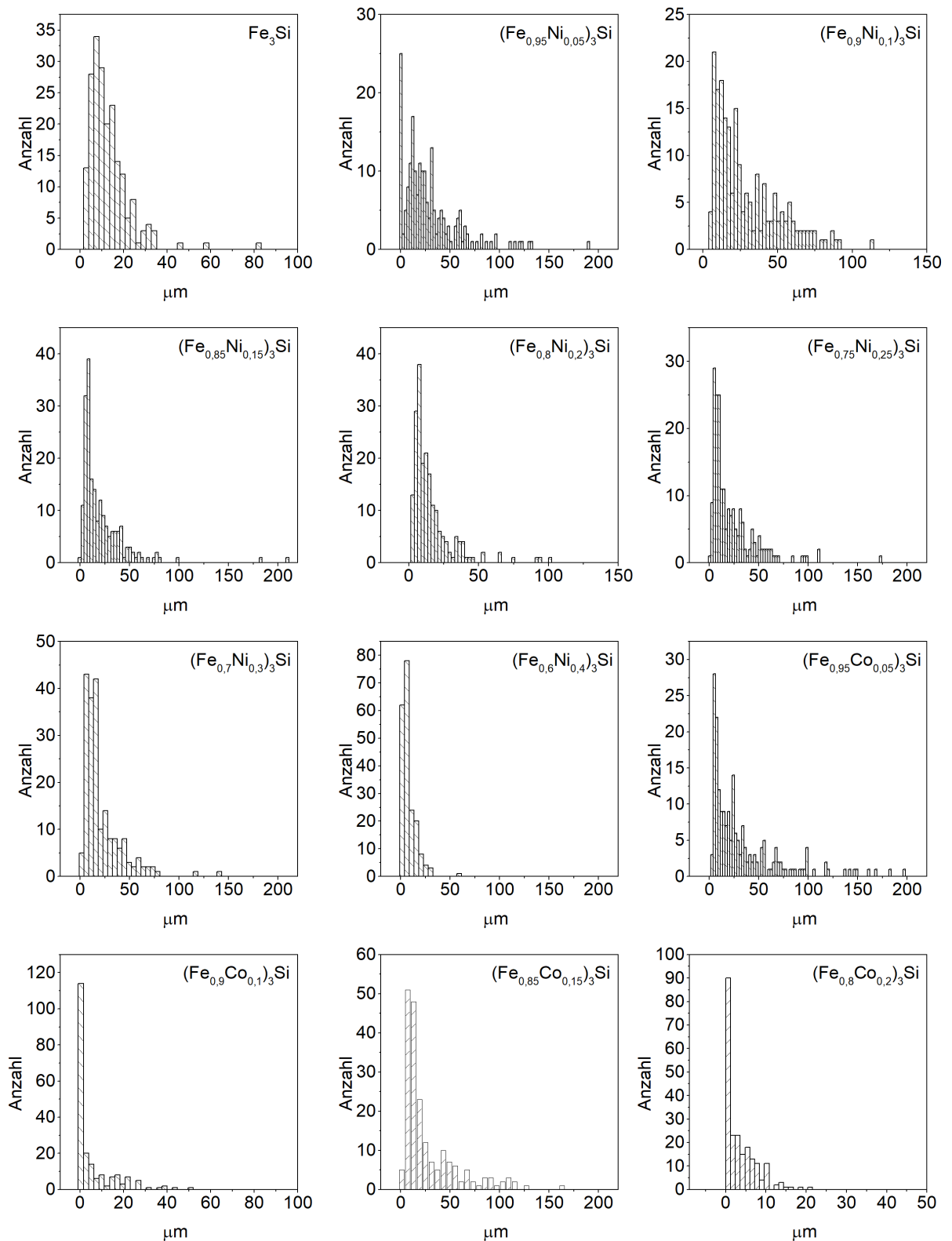


Abbildung 130: Partikelgrößenverteilung von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Si}$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4$) und $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$).

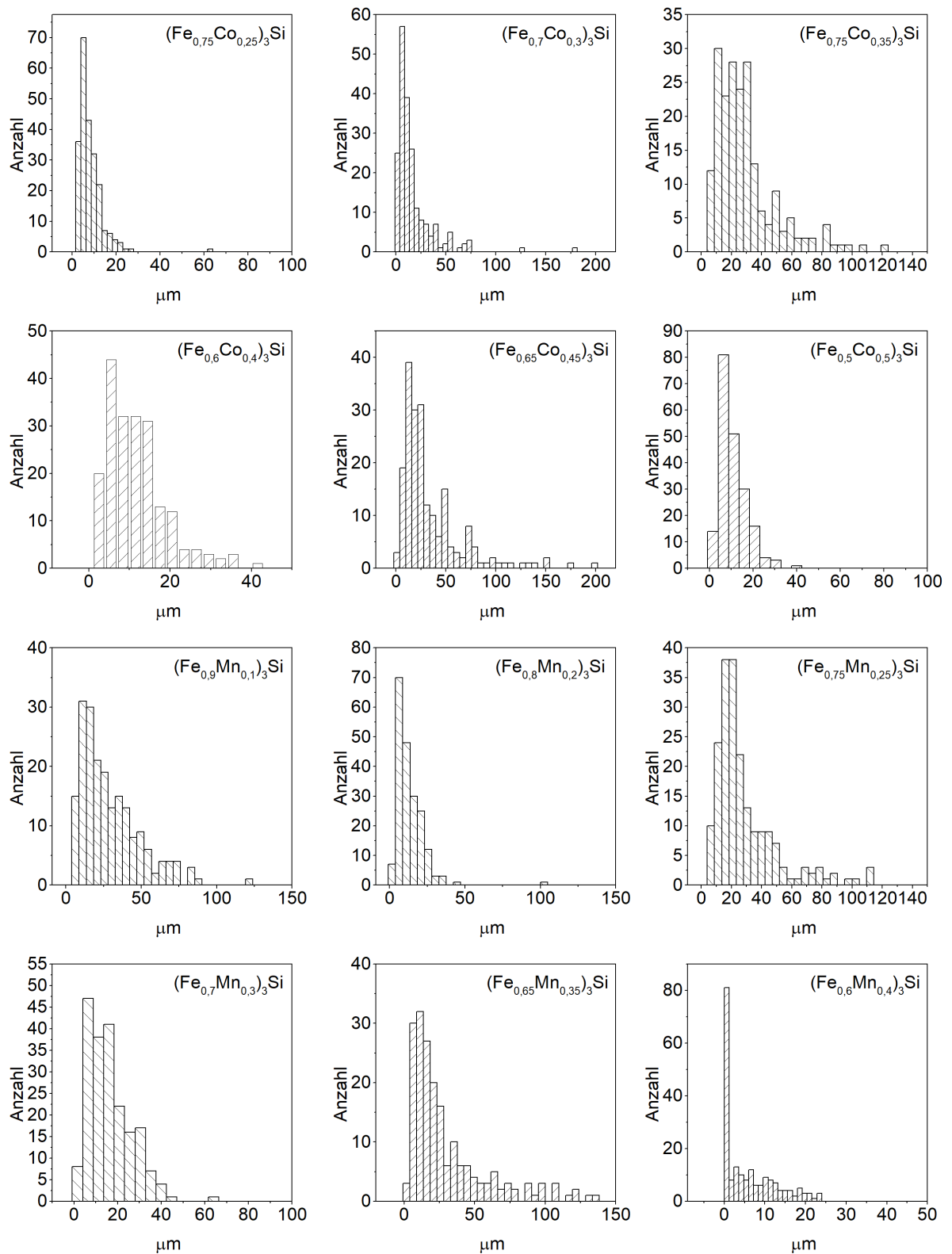


Abbildung 131: Partikelgrößenverteilung von $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{Si}$ ($x = 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5$), $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Si}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4$).

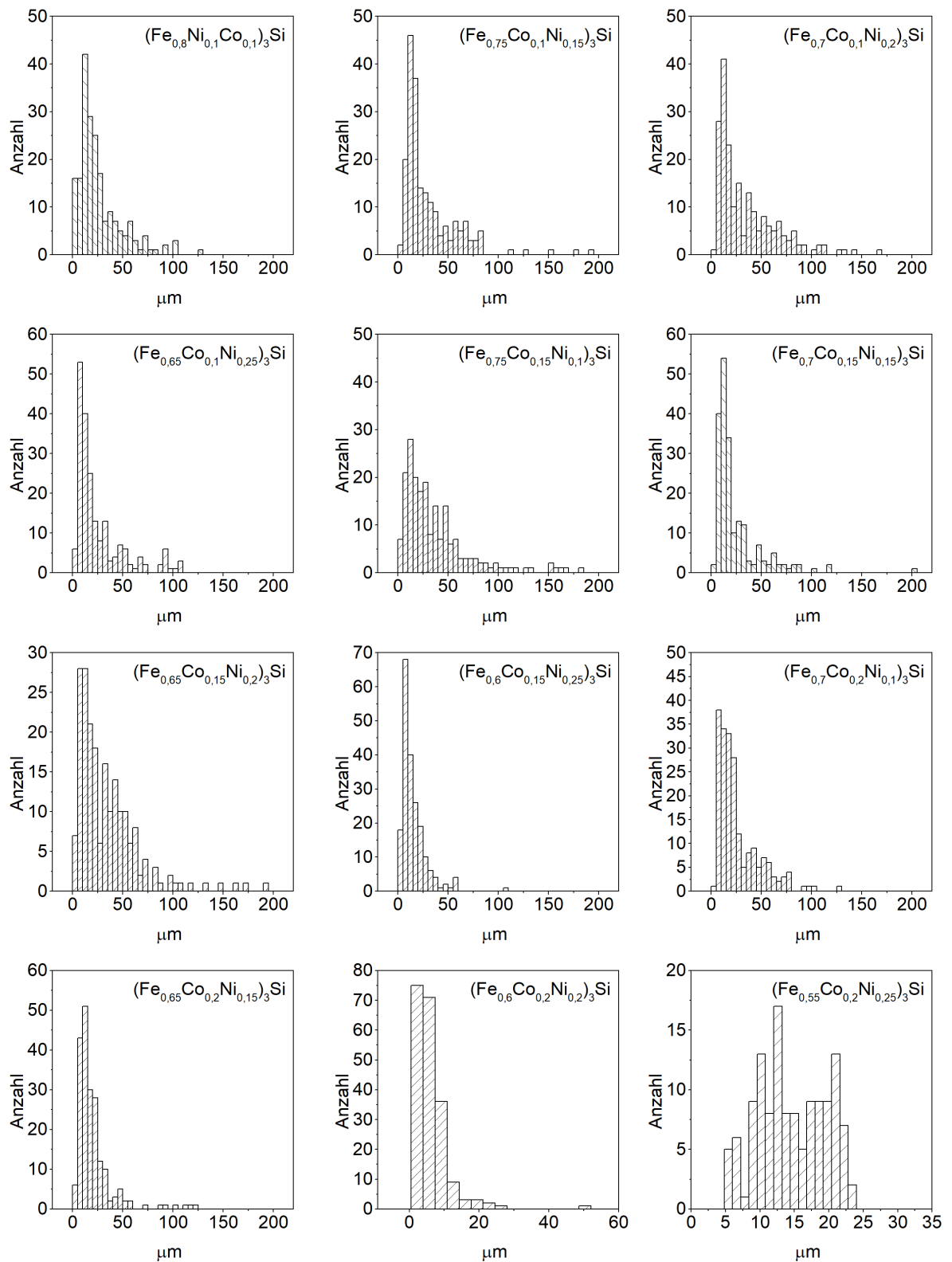


Abbildung 132: Partikelgrößenverteilung von $(\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Ni}_y)_3\text{Si}$.

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

(Katja Habrich)