



FH MÜNSTER
University of Applied Sciences



JÜLICH
Forschungszentrum

HELMHOLTZ-INSTITUT
MÜNSTER

Bachelorarbeit

Synthese und Charakterisierung von Ti-dotiertem Zinkferrit als Aktivmaterial in wässrigen Zink-Ionen-Batterien

Julia Hopster

FH-Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Jüstel

Firmenbetreuerin: Dr. rer. nat. Kerstin Neuhaus

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Dr. Kerstin Neuhaus für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit meine Bachelorarbeit in ihrem Arbeitskreis durchzuführen. Darüber hinaus gilt ein besonderes Dankeschön an Kerstin für die enge Betreuung und ihr stetiges Zuhören bei jeder meiner Frage, Sorgen und Probleme sowie für die schöne und entspannte Atmosphäre im Büro, aber auch im Labor. Außerdem bedanke ich mich für das schnelle Korrekturlesen sowie für die Tipps zu meinen schriftlichen Ausführungen.

Für die Einführung in den vollkommen neuen Themenzweig des Zellbaus möchte ich gerne Susanna Krämer danken, die mit viel Ruhe und Zeit mir geholfen hat meine ersten Zellen zu bauen und mittels der Zyklovoltammetrie sowie den Zyklisierungsversuchen zu testen. Außerdem habe wir gemeinsam im konstruktiven Austausch gemeinsam neue Verbesserungsideen für die Zellen entwickelt, wobei der Spaß auch nicht zu kurz kam.

Außerdem möchte ich mich bei Christina Schmidt bedanken für die enge Zusammenarbeit im Labor in den ersten paar Wochen, die der Materialsynthese dienten, sowie auch für meine ersten Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM).

Im Weiteren will ich David Enseling für seine Hilfestellung bei der optischen Analyse sowie der Auswertung und Beurteilung danken. Im selben Zug gilt auch mein Dank Annika Buchheit, die bei der Impedanzspektroskopie eine große Hilfe war.

Obendrein ist natürlich auch die moralische Unterstützung gepaart mit freundschaftlichem und wissenschaftlichem Austausch wichtig. Deshalb möchte ich meinen Freunden Lucy Schindler und Adeline Kern danken, die immer meinen Problemen immer ein Ohr geliehen haben, obwohl wir uns aufgrund der Entfernung nur digital sehen konnten.

Zudem will ich auch noch meinen Eltern für ihre immerwährende Unterstützung danken, sie haben mir immer den Rücken freigehalten.

Zum Schluss möchte ich auch noch Herrn Professor Jüstel für die enge Zusammenarbeit sowie Betreuung via E-Mail sowie auch Zoom danken, wobei er stets ein offenes Ohr für meine Fragen und Sorgen hatte. Des Weiteren konnte ich durch ihn noch an der Fachhochschule Münster spektroskopische Messungen durchführen. Außerdem würde ich gerne für das schnelle Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken.

Danke an alle für ihre Unterstützung :D

Die Abschlussarbeit wurde im Zeitraum vom 07.07.2023 bis zum 15.09.2023 extern am Helmholtz-Institut Münster – Institut für Energie und Klimaforschung – Ionenleiter als Energiespeicher (IEK-12) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Firmenbetreuer: Dr. Kerstin Neuhaus

Adresse: Forschungszentrum Jülich GmbH
Institute of Energy and Climate Research
IEK-12: Helmholtz Institute Münster (HI MS) Ionics in Energy Storage
Corrensstraße 46
48149 Münster, Nordrhein-Westfalen
Deutschland

FH-Betreuer: Prof. Dr. Thomas Jüstel

Adresse: Fachhochschule Münster
Fachbereich Chemieingenieurwesen
Stegerwaldstraße 39
48565 Steinfurt, Nordrhein-Westfalen
Deutschland

Diese Abschlussarbeit wurde dem Prüfungsausschuss des Fachbereiches Chemieingenieurwesen vorlegt am:

14.09.2023

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt habe und die benutzten Hilfsmittel/Quellen angegeben worden sind.

Julia Hopster

(Unterschrift)

Julia Hopster

Vorname / Nachname

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	4
1 Einleitung	6
2 Theoretischer Teil.....	9
2.1 Spinelle	9
2.2 Elektrische Leitfähigkeit.....	10
2.2.1 Gesamtleitfähigkeit	10
2.2.2 Elektronische Leitfähigkeit.....	11
2.2.3 Ionische Leitfähigkeit	11
2.3 Die Pechini-Methode	13
2.3.1 Synthese über die Pechini-Methode.....	13
2.3.2 Herstellung der Titanyl Nitrat-Lösung.....	14
3 Materialsynthesen	15
3.1 Chemikalien / Ausgangsmaterialien	15
3.2 Synthese mit der Pechini Methode	15
3.2.1 Herstellung des Precursors Titanyl Nitrat in Lösung	15
3.2.2 Sol-Gel-Synthese.....	16
3.2.3 Sinterung	16
3.3 Batteriebau.....	16
3.3.1 Elektrodenherstellung	16
3.3.2 Bau der Swagelokzellen	17
4 Charakterisierungsmethoden.....	18
4.1 μ -Röntgenfluoreszenzanalyse	18
4.2 Röntgenbeugungsdiffraktometrie.....	18
4.3 Rasterelektronenmikroskopie	19
4.4 Dichtebestimmung.....	19
4.5 Impedanzspektroskopie	20
4.6 Rasterkraftmikroskopie.....	20
4.7 Reflexionsspektroskopie	21
4.8 Zyklovoltammetrie	22

5	Ergebnisse & Diskussion.....	23
5.1	Analyse der Elementkonzentrationen mittels μ -XRF.....	23
5.2	Analyse der Phasenreinheit mittels XRD	23
5.3	Analyse der durchschnittlichen Korngröße mittels SEM	27
5.4	Analyse der Dichte mittels einer hydrostatischen Waage sowie XRD	29
5.5	Analyse der Elektronenleitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie	29
5.6	Analyse der Probenoberflächen mittels AFM.....	32
5.6.1	Analyse der Austrittsarbeit mittels KPFM	32
5.6.2	Analyse des Oberflächenpotentials an den Korngrenzen mittels KPFM.....	34
5.6.3	Analyse des Diffusionskoeffizienten mittels Polarisations-Relaxations-Messungen des Oberflächenpotentials mittels AFM.....	35
5.7	Analyse der Absorptionskante und Bandlücke mittels Spektroskopie	38
5.8	Analyse der Elektrodenreaktionen mittels CV	42
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	45
7	Literatur.....	48
8	Verzeichnisse.....	51
8.1	Abbildungsverzeichnis.....	51
8.2	Tabellenverzeichnis.....	52

1 Einleitung

In Anbetracht der steigenden Nachfrage nach nachhaltigen Energiespeichersystemen rückt die Technologie der wiederaufladbaren Zinkionenbatterien weiter in den Fokus der allgemeinen Aufmerksamkeit. Zwar sind Lithium-Batterien aufgrund ihrer hohen Energiedichte im Fokus vieler F&E Aktivitäten, allerdings haben diese einige Nachteile, wie heftige Reaktionen einzelner Komponenten mit Luft und Wasser, leichte Brennbarkeit sowie auch schlechte Verfügbarkeit und steigende Preise von Lithium. In diesen Punkten stechen Zinkionenbatterien in jeder Variante mit ihrer großen chemischen Stabilität und günstigen, leicht verfügbaren Rohstoffen heraus, weshalb sie ein spannendes Forschungsziel für die zukünftige Energiespeicherung darstellen, insbesondere im stationären Bereich. [1,2]

Im kommerziellen Rahmen gibt es keine wiederaufladbare Zink-Ionen-Batterien, der klassische Aufbau besteht hier aus einer metallischen Zinkanode und einer Mangandioxid-Kathode zusammen mit einem wässrigen alkalischen Elektrolyten. Besser bekannt ist dieser Batterietyp als Alkali-Mangan-Batterie. [3–5]

Aufgrund der fehlenden Reversibilität der Entladung einer solchen Alkali-Mangan-Batterie werden weiterhin manganhaltige Materialien als Kathoden in ZIB untersucht, der signifikante Unterschied liegt hierbei im Einsatz eines sauren Elektrolyten. Eine große Verbindungsklasse bleibt dabei das MnO_2 in seinen verschiedenen Modifikationen, welche alle das Potential zur Zn^{2+} Insertion sowie Extraktion aufweisen. Außerdem fallen die beiden bereits erwähnten Spinelle ZnMn_2O_4 und MgMn_2O_4 ebenfalls in diese Kategorie. [4]

Weitere eingesetzte Kathodenmaterialien, die vor allem im Labormaßstab ihre Anwendung finden, für ZIB sind unter anderem vanadiumhaltige Verbindungen. Eine Einteilung hier kann anhand der gebundenen Anionen erfolgen, zum einen die Oxide und zum anderen die Phosphate [4]. Alle Verbindungen zeigen Zn^{2+} Insertion sowie Extraktion. Eine der vielversprechendsten Verbindungen ist hierbei das $\text{Zn}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, da einerseits die Zinkionenleitung sowohl durch die Schichtstruktur des Vanadiumpentoxids als auch das enthaltende Kristallwasser gefördert wird und andererseits das eingelagerte Zn^{2+} zusammen mit dem Strukturwasser das Material während der Zyklisierung stabilisiert [6,7].

Die dritte große Klasse der Kathodenmaterialien besteht aus den Preußisch Blau analogen Verbindungen, wobei vor allem das $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ eine große Rolle spielt [8]. Daneben werden in verschiedenen Modifikationen ebenfalls Ni^{2+} sowie Cu^{2+} als zweiwertige Komponenten oder Na^+ beziehungsweise auch K^+ als einwertige Komponenten auf dem Zinkplatz eingesetzt. [4]

Darüber hinaus sind Chevrel-Phasen Materialien mit einem Zink(II)-Ion sowie auch polymere Materialien ein Entwicklungsziel für den Einsatz als Kathodenmaterial in ZIB. [4]

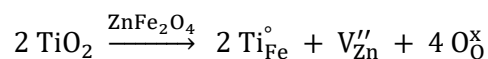
Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, ein Kathodenmaterial für Zink-Ionen-Batterien zu entwickeln, das sich durch eine hohe Zink-Leerstellenkonzentration für den Ionentransport auszeichnet. So soll insgesamt ein Material mit hohen Zn-Ionenleitfähigkeit, hoher spezifischer Kapazität, möglichst hoher Spannung gegen Zn/Zn^{2+} und idealerweise mit guter chemischer Stabilität und Zyklierbarkeit in wässrigen Elektrolyten erreicht werden. Das Material soll die nominelle Zusammensetzung $\text{Zn}_{1-(0.5x)}\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ aufweisen und chemisch phasenrein und stabil hergestellt werden.

Als Grundlage soll das bekannte Material Zinkferrit ZnFe_2O_4 dienen, dessen Elektronenleitfähigkeit im Bereich von 10 mS/cm bei Raumtemperatur liegt [9]. Eine bereits umfangreich untersuchte Einsatzmöglichkeit ist die Anwendung in der Photokatalyse Anwendung, wobei zur Optimierung auch verschiedene Dotierungen eingesetzt werden [10] oder in der Wasserstoffherstellung, wobei die kleine Bandlücke des Materials ausgenutzt wird. Die elektronische Bandlücke E_g liegt bei ca. 1,9 eV [11], hingegen die optische Bandlücke E_p im Bereich von 2,02 eV bis 2,33 eV [11].

Dotiertes ZnFe_2O_4 wurde in einer theoretischen Arbeit von Morkhova *et al.* unter Voraussetzung einer Zink-Leerstellenkonzentration auf dem A Platz von 7% bis 12,5% als möglicher guter Zink-Ionenleiter ermittelt. Der Zink-Ausbau im Spinell wurde dabei durch ein vierwertiges Kation auf dem B Platz als Substitution des dreiwertigen Eisens (im Falle der Simulation: Fe^{4+}) erreicht. [12]

In der Synthese muss das Fe^{4+} durch Ti^{4+} ersetzt werden, da Fe^{4+} im Labor nur schwer realisierbar ist. Ti^{4+} wird gewählt, da der Ionenradius mit 61 pm [13] nur geringfügig kleiner ist als der Ionenradius von Fe^{3+} mit 65 pm [13] in seiner high-spin-Konfiguration auf dem Oktaederplatz der Spinellstruktur, weswegen ein guter Ionenaustausch möglich sein sollte. Es könnte allerdings zu einem Abfall der spezifischen Kapazität kommen. [14,15]

Bei diesem Austausch sollten nach der folgenden Reaktionsgleichung in der Kröger-Vink-Notation Zinkleerstellen in der Struktur entstehen, die den Transport von Zinkionen durch das Material ermöglichen. [16]



Die optimale Titan-Konzentration im Spinell, welche zur höchsten Ionenleitfähigkeit führt, liegt wahrscheinlich unter 10%. Laut der theoretischen Arbeiten liegt das Optimum der Elektronenleitfähigkeit bei Zinkleerstellenkonzentration von 7% bis 12,5%, was einer Titankonzentration von 3,5 % bis 6,25 % im Material entsprechen würde, das heißt in der Summenformel $\text{Zn}_{1-(0.5x)}\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ wäre der Bereich von $x = 0,07$ bis $x = 0,13$ interessant. [12,16]

Laut den theoretischen Arbeiten von Guo *et al.* sowie von Morkhova *et al.* macht vor allem ein geringer Widerstand sowie eine hohe Spannung gegen Zn/Zn^{2+} das Material Ti^{4+} aussichtsreich [12,16,17]. Morkhova *et al.* prognostizieren eine volumetrische Kapazität von 1142 mAh cm^{-3} sowie eine niedrige Aktivierungsenergie der Zn-Ionenleitung von $0,46 \text{ eV}$, wobei die Zn-Ionenleitfähigkeit bei ca. $5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ liegen soll [12,17].

Zudem ist ZnFe_2O_4 bereits als Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) bekannt. Allerdings tritt hier das Problem auf, dass durch die Raumdehnung der Elementarzelle zwar theoretisch 12 Li^+ eingelagert werden können, jedoch aber zumindest die letzten Reaktionsschritte der Einlagerung irreversibel sind, wodurch es zu einem Kapazitätsabfall der LIBs kommt. Es kommt während der Zyklisierung zu einer Legierungsbildung zwischen Li^+ und Zn, wodurch die ursprüngliche Spinellstruktur schnell zu ZnO und Fe_2O_3 zersetzt wird [18].

Die Herstellung soll idealerweise über eine Sol-Gel-Synthese, genauer über die Pechini-Methode, stattfinden, in deren Folge die Pulver zu keramischen Tabletten gesintert werden sollen. Am Ende der Arbeit soll ein einphasiges Material mit Spinellstruktur (AB_2O_4) stehen, welches auf die elektrochemischen sowie spektroskopischen Eigenschaften untersucht wird. Im Anschluss wird das Material zur Kathode gegen eine metallischen Zinkanode untersucht. Als Flüssigelektrolyt wird der Standardelektrolyt Zinktriflat in wässriger Lösung mit dem leicht sauren pH-Wert von 5 – 6 genutzt [2], die Standardkonzentration beträgt dabei 3 M.

Das übergeordnete Ziel ist die Bewertung von Ti-dotiertem ZnFe_2O_4 als Kathodenmaterial zum Einsatz in wässrigen Zink-Ionen-Batterien (ZIB) als nachhaltigere Alternative zu bereits bestehenden Batterie- und Akkumulatorsystemen. Dazu sollen die bei der Materialcharakterisierung erhaltenen Messwerte wie Aktivierungsenergie, Leitfähigkeit etc. mit den Literaturdaten verglichen und eingeordnet werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 Spinelle

Der natürliche Spinell ist ein Mineral aus der Gruppe der Oxide und hat die Zusammensetzung MgAl_2O_4 [19]. Zahlreiche weitere Verbindungen kristallisieren in derselben Kristallstruktur, wodurch der Spinell zusammen mit den Perowskiten sowie den Granaten zu den häufigsten Strukturtypen der Ionengitter gehört [20].

Allgemein besitzen Spinelle die Summenformel AB_2X_4 , dabei entspricht normalerweise das A einem zweifach positiv geladenen Kation und das B einem dreifach positiv geladenen Kation [19]. Das X steht dann für ein zweifach negativ geladenes Ion, welches die Koordination beziehungsweise die Kristallstruktur vorgibt, meistens ist das X Sauerstoff [19]. Es können aber auch Sulfide, Selenide, Halogenide und Pseudohalogenide in diesem Strukturtyp vorliegen [21].

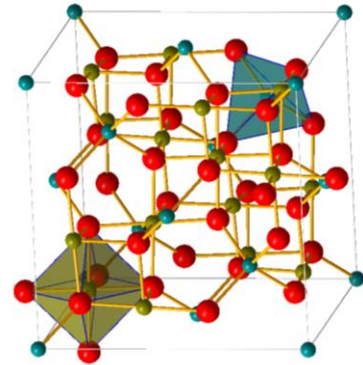


Abbildung 1: Elementarzelle des ZnFe_2O_4 Spinells, blau $\triangleq \text{Zn}^{2+}$, grün $\triangleq \text{Fe}^{3+}$ und rot $\triangleq \text{O}^{2-}$

Sauerstoffanionen formen im Spinell eine kubisch dichteste Kugelpackung [21] und in dessen Folge sich ein kubisch-flächenzentriertes Gitter bildet [19]. Am häufigsten treten normale Spinelle, sogenannte (2,3)-Spinelle, auf, wo $1/3$ der Kationen tetraedrisch und $2/3$ der Kationen oktaedrisch koordiniert sind. Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, sind die blauen Zinkionen des A-Platzes tetraedrisch (blauer Tetraeder) koordiniert, während die grünen Eisen(III)ionen oktaedrisch (olivfarbener Oktaeder) mit den Sauerstoffanionen verbunden sind. Die Ionenverteilung ist damit $\text{A}(\text{BB})\text{X}_4$, wobei die Kationen in der Klammer auf den Oktaederplätzen lokalisiert sind [20]. In Falle der (2,3)-Spinelle sitzt A^{2+} auf $1/8$ der Tetraederlücken und B^{3+} auf $1/2$ der Oktaederlücken [19].

Im Gegensatz dazu herrscht in einem inversen Spinell eine Ionenverteilung von $\text{B}(\text{AB})\text{X}_4$ [20], das heißt, dass A^{2+} sowie die Hälfte der B^{3+} auf den Oktaederlücken sitzen, während der Rest B^{3+} sich auf $1/8$ der Tetraederlücken befindet [21].

Doch ob es sich nun bei einer Verbindung des Typs AB_2X_4 um einen normalen oder einen inversen Spinell handelt, kommt auf verschiedene Faktoren an. Nach der Größe könnte vermutet werden, dass die inverse Struktur bevorzugt wird, weil B^{3+} zumeist kleiner als A^{2+} ist und somit besser auf die kleineren Tetraederlücken passen würde [21]. Allerdings ist die Gitterenergie, welche größtenteils durch die Ionenladung bestimmt ist, höher, wenn sich das dreiwertige Kation umgeben von sechs Anionen auf dem Oktaederplatz befindet anstatt nur von vier Anionen auf dem Tetraederplatz [19].

Darüber hinaus fällt auch die Ligandenfeldstabilisierungsenergie, welche ebenfalls ein Parameter der Gitterenergie ist, als Faktor ins Gewicht. So haben alle Ionen die Bestrebung, eine möglichst hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie zu erreichen, damit eine größtmögliche chemische Stabilität erreicht wird. Die Übergangsmetalle haben aufgrund der unterschiedlichen Kristallfeldaufspaltung der Oktaederplätze sowie der Tetraederplätze verschiedene Ligandenfeldstabilisierungsenergien, sodass bestimmte Konfigurationen bevorzugt werden [21]. Somit bevorzugen also einige Übergangsmetalle abhängig von der Besetzung der d-Orbitale eines Übergangsmetalls in einer Oktaederlücke oder einer Tetraederlücke die inverse Struktur. [19].

Deshalb ist bei dem anvisierten Spinell ZnFe_2O_4 in der Ti^{4+} -Dotierung zu beachten, dass eine vollständige Mischbarkeit von Ti^{4+} und Fe^{3+} auf dem Oktaederplatz des Spinells nicht zu erwarten ist, da das Endglied der Dotierungsreihe ZnTi_2O_4 eine orthorhombische Kristallstruktur [22] aufweist. Dadurch ist die Isotypie des Materials nicht mehr gegeben.

Neben dem normalen und dem inversen (2,3)-Spinellen, können die acht negativen Ladungen der vier Sauerstoffanionen auch anders neutralisiert werden, so kann es auch (4,2)-Spinelle sowie (6,1)-Spinelle geben. Diese sind jedoch nicht so häufig vertreten. [20]

2.2 Elektrische Leitfähigkeit

2.2.1 Gesamtleitfähigkeit

Die Gesamtleitfähigkeit σ eines Festkörpers, auch elektrische Leitfähigkeit genannt, ist die Summe der Leitfähigkeiten aller Ladungsträger. Ladungsträger sind verschiedener Natur und können im klassischen Fall Elektronen sein, aber auch Löcher (auch Defektelektronen genannt), Ionen oder Leerstellen sein [23].

Dadurch wird die Gesamtleitfähigkeit in die elektronische Leitfähigkeit sowie die ionische Leitfähigkeit unterteilt. Für Ersteres sind die Elektronen und Defektelektronen im Leitungsband verantwortlich, während bei Zweiterem die Ionen und Leerstellen eine Rolle spielen. Die Gesamtleitfähigkeit setzt sich aus der Summe der Teilleitfähigkeiten zusammen, woraus sich folgende Gleichung für die Gesamtleitfähigkeit ergibt [24]:

$$\sigma_{\text{gesamt}} = \sigma_{\text{n}} + \sigma_{\text{p}} + \sigma_{\text{ion}}$$

mit: σ_{n} = elektronische Leitfähigkeit der Elektronen

σ_{p} = elektronische Leitfähigkeit der Löcher

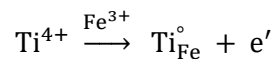
σ_{ion} = ionische Leitfähigkeit

2.2.2 Elektronische Leitfähigkeit

Die elektronische Leitfähigkeit beruht darauf, dass Elektronen im Leitungsband freibeweglich sind und somit Ladung transportieren können. Die Elektronen wandern aufgrund des Konzentrationsgradienten im Material von Pol zu Pol. [23]

Bei Halbleitern trennt die Bandlücke das mit Elektronen besetzte Valenzband (VB) vom unbesetzten Leitungsband (LB). Dadurch können Halbleiter in Bezug auf ihre elektrischen Leitfähigkeiten sowohl als Leiter als auch als Isolator fungieren [23,25].

Das unbesetzte Leitungsband kann auf verschiedene Weise mit Elektronen besetzt werden, so dass doch eine elektronische Leitfähigkeit durch frei bewegliche Elektronen im LB herrscht. Eine Möglichkeit sind die Wärmeschwingungen, welche schon bei Raumtemperatur Elektronen aus dem vollbesetzten VB ins LB anregen. Eine weitere Möglichkeit der Elektronenanregung ist die Absorption von Licht bzw. Strahlung. Darüber hinaus kann auch eine Dotierung mit einem höherwertigen Kation auf den Platz eines niederen Kations zur Freisetzung eines Elektrons ins LB und somit zu einer Leitfähigkeit führen. [23,25,26]



2.2.3 Ionische Leitfähigkeit

Ionen als Ladungsträger sind zumeist durch ihre Masse sowie durch den Einbau in die Struktur in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt, wodurch die ionische Leitfähigkeit zumeist unter der elektronischen Leitfähigkeit liegt [24]. Trotzdem spielt die ionische Leitfähigkeit bei der Diffusion im Ionentransport eine wichtige Rolle [26].

Im Gegensatz zu einem idealen Kristall weist ein realer Kristall Gitterfehler oder Kristallfehler auf und weicht somit von der sich unendlich oft wiederholenden Elementarzelle in allen drei Raumrichtungen ab, hier gibt es keine strenge Fernordnung oder vollkommen periodische Anordnung. Dazu muss die Entropie gleich null sein, dies ist allerdings lediglich aufgrund des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik am absoluten Nullpunkt der Fall. [27,28]

Die Fehlernordnungen eines realen Kristalls werden durch höhere Temperaturen begünstigt, da diese Defekte einer Verringerung der freien Enthalpie zur Folge haben. Grund hierfür ist, dass in der Gleichung zur Berechnung der freien Enthalpie, also der Triebkraft eines Prozesses, ein temperaturabhängiger Entropiebeitrag enthalten ist. Die Gegenkraft kann durch den energetischen Aufwand, der für eine Atomverschiebung aus seinem regulären, idealen Platz nötig ist, beschrieben werden. Ein Gleichgewicht dieser beiden Prozesse ist dann erreicht, wenn die freie Enthalpie minimal ist. [27,28]

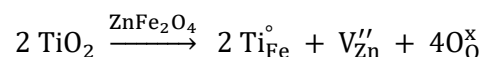
Der einfachste Fehlordnungstyp in einem Kristallgitter eines realen Kristalls sind Punktdefekte, auch nulldimensionale Fehler genannt, dazugehören insbesondere: Leerstellen, Zwischengitter- oder auch Substitutionsteilchen. Weitere Gitterfehler sind eindimensionale Fehler wie Stufen- oder Schraubenversetzungen, zweidimensionale Fehler wie Oberflächen- oder Korngrenzen sowie dreidimensionale Fehler wie Hohlräume oder Einschlüsse [23,26].

Im Falle der nulldimensionalen Punktdefekte wird zwischen den intrinsischen und den extrinsischen Defekten unterschieden. Defekte in reinen undotierten Kristallen werden als intrinsische Defekte bezeichnet, dabei handelt es sich zumeist um thermische Defekte [29]. Dagegen stehen die extrinsischen Defekte im Zeichen der Dotierung oder Verunreinigung eines reinen Kristalls mit höherwertigen oder niederwertigen Elementen. Hierbei entstehen zum Ladungsausgleich zumeist Leerstellen oder es werden Zwischengitterplätze besetzt. [30]

Zur genaueren Klassifizierung der zuvor beschriebenen Punktdefekte wird zumeist die Kröger-Vink-Notation genutzt. Nach dieser Kröger-Vink-Symbolik: A_B^C werden die Gitterplätze mit ihrer Teilchenspezies sowie der relativen Ladung zum Gitter beschrieben [23,26].

- $A \triangleq$ vorliegende Spezies
 - Möglichkeiten: Elementsymbol, Leerstelle V, Elektron e oder Loch h
- $B \triangleq$ Gitterposition, die durch die vorliegende Spezies A besetzt wird
 - Platz eines Elements oder der eines Zwischengitterplatzes i
- $C \triangleq$ elektrische Ladung A auf dem Platz B relativ zur Ladung des Gitters
 - Möglichkeiten: negativ ('), positiv (°) oder neutral (x - wird oft weggelassen)

Im Ti-dotierten Spinell ist der Leerstellen-Defekt vorherrschend:



Das Zinkkation verlässt seinen normalen Gitterplatz, dabei hinterlässt es eine Leerstelle. Im Folgenden wird angenommen, dass die Zinkdiffusion in erster Linie über den Leerstellenmechanismus erfolgt; die Diffusion über das Zwischengitter sowie über die Korngrenzen spielen nur eine untergeordnete Rolle [31]. Der Ionentransport, auch Leerstellenaustausch genannt, erfolgt in diesem Fall unter Vermittlung der Leerstellen des Gitters, wodurch auch von Leerstellenwanderung gesprochen werden kann. Hierbei gibt es immer die Möglichkeit einer Rückdiffusion, welche auch als Korrelation bezeichnet wird. Daraus resultiert der sogenannte „random walk“ der diffundierenden Spezies, also eine Verkettung zufälliger Bewegungen. [26,32]

Dabei hängt die Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger mit der Anzahl der Leerstellen des Kristalls zusammen, wodurch die Zinkleerstellen-Konzentrationen ein Maß für die ionische Leitfähigkeit wird. [28]

Bei dem Einbau des Ti^{4+} auf den Platz des Fe^{3+} entstehen zum Ladungsausgleich Zinkleerstellen, die dann zur Diffusion genutzt werden können. Somit sollte mit steigender Zinkleerstellen-Konzentrationen eine Verbesserung der Zinkleitfähigkeit erreicht werden [26].

In Keramiken ist ein weiterer wichtiger Diffusionsprozess unabhängig von den Leerstellen die Oberflächen- und Korngrenzdiffusion. Hier spielen vor allem die energetisch ungünstigen Gitterplätze eine Rolle, in deren Resultat höhere Sprungfrequenzen sowie niedrige Aktivierungsenthalpien sind. [32]

2.3 Die Pechini-Methode

2.3.1 Synthese über die Pechini-Methode

Der Begriff Sol-Gel-Prozess bezieht sich im Wesentlichen auf anorganische Reaktionsprinzipien, durch welche keramische Werkstoffe aber auch Silikatgläser hergestellt werden. Das Prinzip besteht darin, Metallionen, meist in Form ihrer Nitrates, in Lösung zu bringen und umzusetzen. Dabei wird über ein harzförmiges Zwischenprodukt sowie mehrere thermische Behandlungen ein keramisches Metalloxid mit kleinen Partikelgrößen sowie geringen Defektdichte gewonnen. [33,34] Auf molekularer Ebene ist im Vergleich zu Festkörpersynthesen die homogene Verteilung der Edukte besser, wodurch selbst bei geringeren Temperaturen höhere Sintertriebkraften erreicht werden können und so feinkörnige Oxidkeramiken hergestellt werden können [33].

In diesem Prozess wird das Sol als eine anorganische kolloidale Lösung beziehungsweise Dispersion bezeichnet, in welcher die Partikelgrößen im unteren Nanometer-Bereich vorliegen, wo die Rayleigh-Streuung keine Rolle spielt. Daneben sind die Gele durch ihre geringe mechanische Stabilität gekennzeichnet, und weisen darüber hinaus die Eigenschaft auf, dass sie in ihrer Struktur mindestens zweiphasig sind. Ein Gel ist also ein weitmaschiges Netzwerk mit einer festen Phase, dessen Zwischenräume mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase gefüllt sind. [33]

In der Synthese selbst basiert die Pechini-Synthese auf vier Bausteinen: zum einen auf löslichen Verbindungen anorganischer Werkstoffe und einem passenden Lösungsmittel sowie zum anderen einer Hydroxycarbonsäure, die als Chelator dient, und einem mehrwertigen sowie unter 100 °C flüssigen Alkohol, der in einer Veresterung polymerisationsfähig ist und als letztes in die Lösung hinzugegeben wird [33,35]

Die Basisreaktion der Pechini-Methode ist eine Polyveresterung der Hydroxycarbonsäure, meistens Zitronensäure, und dem mehrwertigen Alkohol, oftmals Ethylenglykol oder 1,4-Butandiol, beispielhaft dargestellt in Abbildung 2 [36].

Bei dieser Reaktion bildet sich ein organisches Netzwerk um die homogen und feinstverteilten Metallkationen. Im nachfolgenden Schritt wird das entstandene Polymernetzwerk im Ofen ausgeheizt, sodass ein feingekörniges oxidisches Zwischenprodukt entsteht. [33]

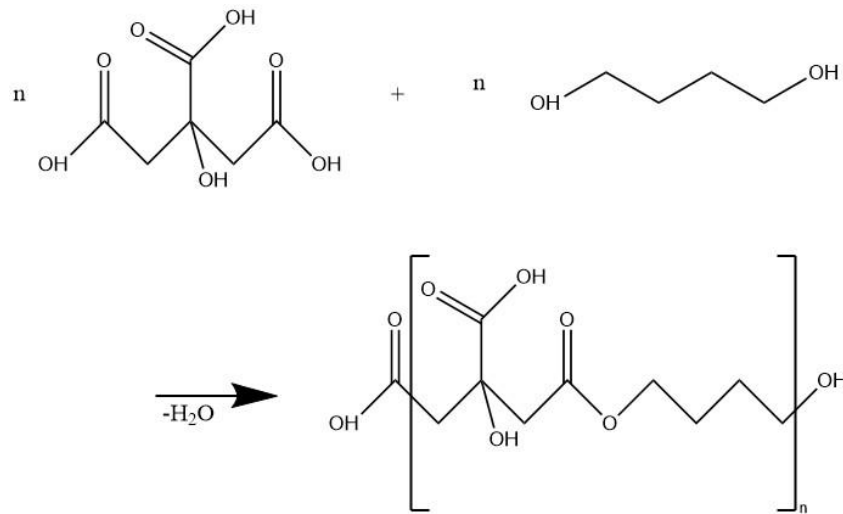


Abbildung 2: Reaktionsgleichung der Polyveresterung in der Pechini-Methode am Beispiel von Zitronensäure mit Butandiol

2.3.2 Herstellung der Titanyl Nitrat-Lösung

In dem Fall hier mit der gewünschten Titandotierung ergibt sich ein Hindernis. Für das gewählte Lösemittel Wasser existiert keine leichtlösliche oder vollständig lösliche Titanverbindung, somit bestand die Notwendigkeit das gewünschte Titan(IV) über einen Umweg in Lösung zu bringen mittels eines Stabilisators in Lösung zu halten. [37]

Als Titan(IV)-Quelle wurde Titan(IV)-isopropoxid (TTIP bzw. $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) eingesetzt. Dieses wird in dieser Synthese in Wasser gegeben, wobei sich ein weißer Niederschlag von Titandioxid bildet, der organische Rest verbleibt in Lösung. Der Feststoff wird dann abgenutscht, hierbei muss der Rückstand ständig befeuchtet werden, da Titandioxid nach einer Dehydratisierung kaum mehr in Salpetersäure löslich ist. Dafür wird unablässig mit Wasser gewaschen, auch damit die organischen Reste ausgespült werden. Das Abtrennen der Organik ist wichtig, um exotherme Reaktionen zu organischen Säuren zu vermeiden. Nach dem Lösen des TiO_2 mittels Salpetersäure, wobei das gewünschte Titanyl Nitrat entsteht, wird das Molekül mit Zitronensäure komplexiert und somit stabilisiert. [37]

Aufgrund des unbekannten Titangehaltes der Lösung wird eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Hierzu wird ein wenig Lösung in einem Keramiktiegel im Ofen erhitzt und dabei kontinuierlich gewogen. Der gravimetrische Faktor kann dann über das Verhältnis aus der theoretischen und der tatsächlich ermittelten Menge Titan(IV) in der Lösung berechnet werden. [38]

3 Materialsynthesen

3.1 Chemikalien / Ausgangsmaterialien

Zinknitrat-Hexahydrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\geq 99\%$; Sigma-Aldrich; 297,46 g/mol)

Eisennitrat-Nonahydrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\geq 98\%$ Sigma-Aldrich; 403,99 g/mol)

Titan(IV)-isopropoxid ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$; 97%; Sigma-Aldrich; 284,2153 g/mol)

Salpetersäure (HNO_3 ; 65%; Fisher Scientific; 63,01 g/mol)

Zitronensäure-Monohydrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; p.a.; Sigma-Aldrich; 210,14 g/mol)

1,4-Butandiol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$; $\geq 99,0\%$; Merck KgaA; 90,121 g/mol)

Zintriflat ($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$; $> 98\%$; TCI; 363,51 g/mol)

Zinkfolie (Zn 100 μm Dicke; 99,99%; HMW Hauner; 65,38 g/mol)

3.2 Synthese mit der Pechini Methode

3.2.1 Herstellung des Precursors Titanylnitrat in Lösung

Da es keine leicht wasserlösliche Titanverbindung für die Pechini-Methode existiert, muss eine Titanylnitrat-Lösung aus Titan(IV)isopropoxid (TTIP) hergestellt werden.

Dazu werden 27 mmol $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ unter starkem Rühren in 80 mL deionisiertes Wasser getropft und 5 Minuten lang gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag (Titanhydrat) wird abgenutscht und mit deionisiertem Wasser gewaschen, dabei ist darauf zu achten, dass der Filterkuchen im Büchnertrichter ständig feucht gehalten wird. Anschließend wird der Filtrückstand in ein Becherglas mit Eisbad überführt und mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. In die Suspension wird langsam unter Rühren die vierfache Stoffmenge HNO_3 hinzugegeben. Bevor der nächste Schritt durchgeführt wird, sollte in zwei bei drei Stunden bis zu einer klaren Lösung gerührt werden. Im Anschluss wird in der homogenen Flüssigkeit die vierfache Stoffmenge Zitronensäure zur Komplexierung gelöst.

Anschließend kann die Lösung mittels der bereits im Theorieteil erklärten Methodik TGA auf ihren Titangehalt untersucht werden. Hierzu wurden 10 mg der Lösung in einem Keramiktiegel einer Q5000 SA mit IR Ofen von TA Instruments gewogen. Dieser Tiegel wurde dann in einen Heliumstrom von 25L min^{-1} eingeschleust, wo die Lösung mit einer konstanten Heizrate von 5 K min^{-1} im Temperaturbereich von 20 bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt wird und dabei kontinuierlich gewogen wird.

3.2.2 Sol-Gel-Synthese

Die Ansatzgröße wird zu 5 g gewählt. Die Edukte $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ werden in wenig Lösungsmittel, hier destilliertes Wasser, gelöst, dazu wird die selbsthergestellte und mittels TGA-bestimmte $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gegeben. Anschließend wird auf 50 °C aufgeheizt und die Ionen werden mit der doppelten Kationen-Stoffmenge Zitronensäure komplexiert, dabei wird die Lösung 30 Minuten auf 50 °C gerührt.

Nun wird die Polykondensation durch die Zugabe der vierfache Kationen-Stoffmenge 1,4-Butandiol initiiert, währenddessen wird die Temperatur auf 80 °C erhöht und es wird weitere 30 Minuten gerührt. Daraufhin wird die Temperatur auf 300 °C erhöht und die Lösung wird auf der Rührplatte eingedampft. Nach etwa 2 Stunden wird die restliche Flüssigkeit im Becherglas in den Trockenschrank gegeben und dort über Nacht bei 150 °C ausgeheizt, sodass ein Gel der homogen verteilten Metallkationen entsteht.

3.2.3 Sinterung

Das entstandene Gel wird dann in Porzellantiegel umgefüllt und vorkalziniert. Zum Vorkalzinieren wird die Organik bei zunächst 400 °C für zwei Stunden und direkt im Anschluss bei 600 °C für eine Stunde ausgebrannt.

Zur Keramikherstellungen werden Tabletten aus 500 mg Pulver in einem runden Presswerkzeug mit 13 mm Durchmesser mit einem Druck von ungefähr 3,7 kbar 5 Minuten vorverdichtet und dann bei einem Druck von circa 7,4 kbar komprimiert. In einem Korundtiegel mit einem Platinblech am Boden gegen Anhaftungen werden die Tabletten bei 1200 °C gesintert und anschließend nach den folgenden Charakterisierungsmethoden auf ihre Eigenschaften, wie zum Beispiel die Phasenreinheit, untersucht.

Für beide Schritte wurde ein kleiner Kammerofen der Firma Nabertherm des Models LHTCT 01/16 mit einer Heizkapazität von bis zu 1550 °C genutzt.

3.3 Batteriebau

3.3.1 Elektrodenherstellung

Die Ansatzgröße des herzustellenden Slurrys wurde auf 0,5 g gewählt. In einem Verhältnis von 80 Gew-% Aktivmaterial, 10 Gew-% Kohlenstoff sowie 10 Gew-% Binder in Form von Polyvinylidendifluorid (PVDF) wurden die Komponenten eingewogen. Der Binder PVDF lag als 10%-ige Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) vor.

Aufgrund des hohen Aufwandes bei der Herstellung der Kathoden wurde nur zwei Proben für die Elektrodenherstellung ausgewählt, zum einen die Reinprobe als Vergleichsprobe und zum anderen die Ti-dotierte Probe mit etwa 6% Ti^{4+} auf dem B-Platz des Spinells.

Nach der Einwaage der Komponenten wurde das Gemisch noch mit 2 mL NMP und für 24 Stunden gerührt, damit es zu einem Kohlenstoffbeschichtungsprozess an dem Material kommen kann. Im Anschluss wurde der entstandene Slurry in einer $300\text{ }\mu\text{m} \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ dicken Schicht auf eine 15 μm dicken Edelstahlfolie aufgetragen. Nach der Trocknung wurde das entstandene Sheet auf 70% seiner vorher bestimmten Dicke kalandriert.

Im Anschluss konnten die Elektroden auf einen Durchmesser von 12 mm ausgestochen werden. Die so gewonnenen Elektroden wurden ein zweites Mal im Vakuum getrocknet, um jeden Rest des NMPs zu entfernen. Dazu wurden die Elektroden in einem Schnappdeckelglas in einen Büchi gestellt und an eine Vakuumpumpe angeschlossen, dann wurde zunächst für 8 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend für 12 Stunden bei 110 °C unter Vakuum getrocknet.

3.3.2 Bau der Swagelokzellen

Die ersten Zelltest wurden an Swagelok-Zellen durchgeführt. Die gebauten Zellen werden mit den selbsthergestellten Elektroden aus dem entwickelten Aktivmaterial als Kathode betrieben, während ein poliertes Zinkblech mit einem Durchmesser von 10 mm oder Aktivkohle auf einem Titan-Stromsammmler mit 12 mm Durchmesser als Anode dient. Getrennt werden die beiden Elektroden mit einem 13 mm Glasfaserseparator, genauer gesagt dem Whatman GF/D. Der Kontakt wurde dann mit 120 μL einer 3 M Zinktriflat-Lösung hergestellt, mit welcher der Separator getränkt wurde. Die Referenz, ein kleines Stück gefaltetes Zinkblech, wurde ebenfalls mit einem 8 mm Whatman GF/D Glasfaserseparator abgetrennt, welches durch 60 μL einer 3 M Zinktriflat-Lösung mit der Zelle kontaktiert wurde.

4 Charakterisierungsmethoden

4.1 μ -Röntgenfluoreszenzanalyse

Die μ -Röntgenfluoreszenzanalyse (engl.: μ -X-ray fluorescence, μ -XRF) ist ein Teil der Elementanalytik und ermöglicht es kleinste Probenbereiche auf ihre elementare Zusammensetzung zu untersuchen. Grundlage hierfür ist die Entdeckung der elementspezifischen Röntgenlinien, welche in einer quadratischen Abhängigkeit zur Ordnungszahl stehen. [39] Das Prinzip beruht auf der Anregung der Probe mit einem Primärstrahl, der Elektronen aus den inneren Schalen der Atome rausgelöst, welche wiederum durch Elektronen der höheren Schalen aufgefüllt werden. Dabei wird elementcharakteristische sekundäre Röntgenstrahlung emittiert. Darüber hinaus kann anhand der Signalintensitäten eine quantitative Analyse erfolgen, sodass eine prozentuale Elementzusammensetzung ermittelt werden kann. [40]

Für diese Messung wurde der M4-Tornado von Bruker nano (Berlin) mit einem Rhodiumtarget in der Röntgenröhre, welche an eine Polykapillar-Linse angeschlossen ist und eine maximale Leistung von 30 W aufweist, verwendet. Zur Messung der zwölf statistisch verteilten Messpunkte wurde die Röntgenröhre auf einer Spannung von 50 kV und einer Stromstärke von 600 μ A für eine Messzeit von 10 ms pro Punkt betrieben.

4.2 Röntgenbeugungsdiffraktometrie

Röntgenbeugung (engl.: X-ray diffraction, XRD) wurde verwendet, um die Kristallstrukturen zu charakterisieren und Verbindungen sowie Phasenreinheit eindeutig zu bestimmen. Allgemein gilt nach der Bragg Gleichung: Je nach Einstrahlwinkel des Röntgenstrahls sowie kristallographischer Beschaffenheit der Probe reflektieren nur bestimmte Netzebenen des Kristalls unterschiedlich intensiv. [41,42]

$$n * \lambda = 2d * \sin(\theta) \quad [41]$$

mit: n = Beugungsordnung
 λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 d = Gitterebenenabstand
 θ = Winkel zwischen der Gitterebene und dem Röntgenstrahl

Zur Analyse wurde mit einer Scandauer von 90 Minuten ein Bereich von 10° bis 80° des 2θ [°] Winkels abgefahren, da sich hier die signifikanten sowie intensivsten Reflexe des Materials im Röntgendiffraktogramm befinden. Das verwendete Bruker D8 Advance arbeitet mit einer nickelgefilterten Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ [42]) sowie einer Bragg-Brentano-Geometrie.

4.3 Rasterelektronenmikroskopie

In der Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy, SEM) werden Elektronen als Informationsträger genutzt, um Oberflächen darzustellen. Der erzeugte Elektronenstrahl wird auf die Probe fokussiert, welche dann punkt- sowie linienweise durch Ablenkspulen abgerastert wird, sodass ein Bild entsteht [43,44]. Um Aufladungen der Probe und damit ein rauschendes Bild zu vermeiden, werden die Proben mit einer leitenden Schicht wie Kohlenstoff oder Gold mittels einer Sputtereinrichtung bedampft [45].

Im Falle der hier hergestellten Keramiken werden die aufgenommenen SEM-Bilder zur Korngrößenbestimmung genutzt. Dazu wird in einer Aufnahme der Körner eine gerade Linie durch den größten Korndurchmesser gelegt und vermessen. Dies wird 100-mal je Probe gemacht, sodass ein vergleichbares und belastbares Ergebnis erreicht wird.

Hier wurde das JSM-6510 der Firma Jeol mit einer Wolfram-Glühdrahtkathode verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 5kV und bei einem analytischen Arbeitsabstand von 4,9 bis 7 mm wurden in verschiedenen Vergrößerungen Bilder der Proben aufgenommen. Zusätzlich werden die Proben in der Vorbereitung mit einer Goldschicht beschichtet, um eine gute Ableitung der Elektronen zu ermöglichen.

4.4 Dichtebestimmung

Eine einfache Methode zur Dichtebestimmung ist die archimedische Wägung mit einer hydrostatischen Waage. Die Keramik wird dazu zunächst trocken gewogen und anschließend in Wasser nochmal gewogen. Nach dem archimedischen Prinzip der Hydrostatik erfährt ein in eine Flüssigkeit getauchter Gegenstand einen Auftrieb, der dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit entspricht [46]. Somit kann über die beiden Gewichte sowie über die bekannte Wasserdichte bei Raumtemperatur die Dichte errechnet werden [47].

Aus dem XRD kann zusätzlich über die Reflexlage sowie die Miller'schen Indizes, also der Kristallfläche des Reflexes, die theoretische Dichte des Materials berechnet werden. Zusätzlich braucht man noch die Informationen über die Atomanzahl der Elementarzelle, deren molare Masse sowie die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. [48]

Zur Messung der Dichte durch eine Wägung wurde eine Waage der Firma Sartorius genutzt. In dem Aufbau wurden die gesinterten Keramiken zunächst trocken und anschließend in einem Wasserbad gewogen. Das Wasserbad hatte dabei eine Badtemperatur von 22 °C, damit beläuft sich die Wasserdichte auf 0,9978 g/cm³.

4.5 Impedanzspektroskopie

Zur Untersuchung der Gesamtleitfähigkeit σ eines Systems und der Beweglichkeit μ von Ladungsträgern in einem Material kann die elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet werden. Durch das Anlegen einer Wechselspannung und Messung der resultierenden Wechselstromantwort können einzelne Vorgänge unterschieden werden. [49]

Die entsprechenden Vorgänge können dann mittels einem Ersatzschaltbild aus elektrischen Bauteilen unterschieden werden. Dazu werden bei keramischen Proben gewöhnlich der ohm'sche Widerstand R , der Kondensator C oder eine Kombination der beiden verwendet. Der Kondensator C kann dabei zudem durch ein sogenanntes „constant phase element“ (CPE) ersetzt werden, das eine Zwitterrolle zwischen Widerstand und Kapazität einnehmen kann. Möglich ist diese Unterscheidung aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Prozesse auf eine angelegte Spannung, welche dann frequenzabhängig aufgelöst werden können. [50,51]

Hierzu wurden die Messungen an einem Potentiostaten M204 der Firma Metrohm Autolab BV mit einem FRA32M Modul als Frequenzbereichsscanner und der dazugehörigen Software NOVA 2.1.4 durchgeführt. Die Temperierung während der Messung erfolgte in einem Klimaschrank MK053 der Firma Binder, der auch über NOVA 2.1.4 gesteuert wurde. Gemessen wurde in einem Frequenzbereich von 106 Hz bis 1 Hz bei einer Wechselspannung von 10 mV. Die Proben wurden im Temperaturbereich zwischen 0 und 80 °C in Temperaturschritten von 10 °C doppelt vermessen. In der Probenpräparation wurden die keramischen Tabletten beidseitig mit dünn Gold beschichtet, der Rand abgeschliffen und anschließend mit Platindraht kontaktiert. Zur Auswertung wurde die Software ZView 2 3.2 mit dem integrierten Nyquist-Plot sowie das Ersatzschaltbild aus Abbildung 3 verwendet.

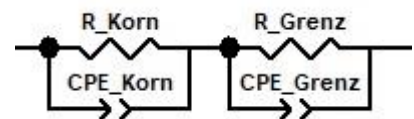


Abbildung 3: Ersatzschaltbild für Keramiken mit Leitfähigkeiten über Korninnere sowie über Korngrenzen

4.6 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscope, AFM) kann neben den SEM und dem klassischen Lichtmikroskop ebenfalls zur Charakterisierung der Probenoberfläche verwendet werden. In der Raster-Kelvin-Mikroskopie (engl.: Kelvin (Probe) Force Microscopy, KPFM) tastet ein Cantilever mit einer nanoskopischen Spitze mechanisch systematisch die Probenoberfläche ab, dabei wird die Wechselwirkungsenergie der Spitze mit der Probenoberfläche, genauer der Grad der Verbiegung der Blattfeder, detektiert. Die Position des Cantilevers wird mit einem Laser sowie dessen Winkelreflexion bestimmt. [52,53]

Für diese Analysen der Austrittsarbeit sowie der Potentialdifferenz an den Kornflächen wurde das Cypher ES AFM von Asylum Research/Oxford Instruments genutzt. In der Messung wurde im dual-pass Verfahren mit einer Messspitze des Typs PPP-NCSTPt mit Pt/Ir-Beschichtung von Nanosensors gemessen. Die gesamte Messung wurde nach einer Argonspülung der Probenkammer ebenfalls in einer Ar-Atmosphäre durchgeführt. Die Messungen wurden an den Keramiken ohne eine Vorbehandlung durchgeführt, um eine Defektbildung an der Oberfläche durch Polieren zu vermeiden. Zwischen den Proben wurde auf eine Referenz zurückgemessen, als Referenz diente hochorientierter pyrolytischer Graphit (engl.: Highly oriented pyrolytic graphite, HOPG), welches vor jeder Messung frisch mit einem Streifen Tesafilm abgezogen wurde.

Darüber hinaus sind mit dem AFM Polarisations-Relaxations-Messungen möglich. Dabei wird mit dem Cantilever eine definierte Punktspannung angelegt und nach einer bestimmten Zeit abgeschaltet. Im Anschluss wird der entstandene Gradient im Oberflächenpotential der Probe über eine bestimmte Zeit lang beobachtet und die Auslenkung der Atome detektiert. [54]

Für die Polarisations-KPFM-Messungen wurde das 5500 AFM der Firma Keysight Technologies verwendet. An Raumluft wurde im single-pass Verfahren mit der Messspitze des Typs PPP-NCSTPt mit Pt/Ir-Beschichtung von Nanosensors die Probe untersucht. Dabei wurden polierte Proben verwendet, die mit einer Ringelektrode aus Ag-Leitlack rund um den Rand kontaktiert wurden. Anschließend wurde zunächst mit der AFM-Spitze als Arbeitselektrode eine Spannung von -2,0 V, -0,5V oder -0,1 V für jeweils 60 s angelegt. Dadurch kommt es zu einem lokalen Defektgradienten, der sich in einem lokal veränderten Oberflächenpotential widerspiegelt. Anschließend wurde die Relaxation des Oberflächenpotentials der Probe im zeitlichen Verlauf beobachtet.

4.7 Reflexionsspektroskopie

Die Reflexionsspektroskopie ist als Teil der Spektroskopie eine Untergruppe der analytischen Chemie. Hierbei wird das vollständige oder teilweise Zurückstrahlen eines eingestrahnten Lichtstrahls, nach dessen Auftreffen auf eine Grenzfläche zweier optisch differenter Materialien. Dieser Prozess ist abhängig vom Brechungsindex. [55,56]

In der Reflexionsspektroskopie wird über eine Ulbricht-Kugel die diffuse Reflexion gemessen, dabei wird durch monochromatische Strahlung die Abhängigkeit des Reflexionsgrades einer Probe von der Wellenlänge gemessen. In diesem Fall ist nicht mehr der Brechungsindex interessant, denn abhängig von den enthaltenen Elementen interessiert nun die wellenlängenabhängige sowie materialspezifische Absorption A der elektromagnetischen Strahlung, welche nun der Materialcharakterisierung dienen kann. [55]

Zur Analyse der Reflexion wurde das Edinburgh Instruments FS920 Spektrometer kombiniert mit einer teflonbeschichteten Ulbricht-Kugel genutzt. Zur Messung wurde die Xe900 Bogenlampe der Firma Edinburgh Instruments mit 450 W sowie ein auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ Peltier-gekühlter R928 Detektor der Firma Hamamatsu verwendet. Zusätzlich ist jeweils auf der Anregungs- und Emissionsseite ein TMS300 Monochromator mit einem Gitter von 1800 Rillen/mm verbaut. Die Strahlen werden über eine Linsenoptik durch das Spektrometer geleitet. Gemessen wurde zunächst im Wellenlängenbereich von 250 nm bis 500 nm mit einer Schrittweite von 1,0 nm und dann von 480 nm bis 800 nm mit einem 455 nm Filter, ebenfalls mit einer Schrittweite von 1,0 nm. Anschließend wurden beide Spektren bei 490 nm zusammengefügt. Als Reflexionsstandard wurde Bariumsulfat (BaSO_4 ; 99,99%; Sigma-Aldrich; LOT: MKBK2783V; 2333,38 g/mol) genommen.

4.8 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie (engl.: cyclovoltammetrie, CV) dient der Untersuchung von Elektrodenreaktionen. Hierbei werden gegen eine bekannte Referenz-Elektrode Informationen über die Arbeitselektrode oder den Elektrolyten gewonnen. Es wird zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode eine definierte Spannung U , welche mit der Geschwindigkeit v zwischen den eingestellten Spannungsgrenzen verändert wird, angelegt. In dieser Messmethodik kann auch zyklisiert werden, indem die Spannung innerhalb der Spannungsgrenzen periodisch variiert wird. Startpunkt ist in der Messung der Ruhezustand, auch Leerlaufspannung (engl.: open-circuit potential, OCP) genannt, an welchem Punkt keinerlei Elektrodenvorgänge stattfinden, also kein Stromfluss stattfindet. [57]

Für diese Messung bei Raumtemperatur wurde eine Swagelok-Zelle mit einem Potentiostat M204 von Metrohm Autolab BV untersucht. Gemessen wurden beginnend von der Leerlaufspannung jeweils drei Zyklen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 0,2\text{ mV s}^{-1}$. Das Potentialfenster lag zwischen 0,7 und 1,8 V gegen Zn/Zn^{2+} , später wurde das Potentialfenster auf 0,7 bis 1,65 V gegen Zn/Zn^{2+} begrenzt.

5 Ergebnisse & Diskussion

5.1 Analyse der Elementkonzentrationen mittels μ -XRF

Aufgrund der ungenauen Bestimmung des Titan(IV)-Gehaltes der Titanylнитrat-Lösung wird jede Keramik mittels der μ -XRF auf die genaue chemische Zusammensetzung untersucht, dabei ergab sich folgende Konzentrationsreihe mit einem Fehler von $x \pm 0,01$.

- $\text{Zn}_{0,95}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$
- $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{1,98}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_4$
- $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{1,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_4$
- $\text{Zn}_{1,04}\text{Fe}_{1,76}\text{Ti}_{0,09}\text{O}_4$
- $\text{Zn}_{0,96}\text{Fe}_{1,89}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$
- $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{1,88}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_4$
- $\text{Zn}_{1,06}\text{Fe}_{1,44}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$

5.2 Analyse der Phasenreinheit mittels XRD

Im Anschluss wird über ein Pulver-Röntgendiffraktogramm das hergestellte Material auf seine Phasenreinheit überprüft, um über die Materialeigenschaften die weiteren gewonnenen Informationen besser einordnen zu können.

Das reine theoretische natürlich Zinkferrit besitzt im XRD durch seine kubische Struktur einen charakteristischen Hauptreflex bei einem 2Θ [°] Winkel von $35,265^\circ$ auf, welcher sich der Kristallebene (311) im Spinell zuweisen lässt. Diesem Reflex wird die theoretische Intensität von 100% zugeschrieben, sodass alle weiteren Reflexe in einem Intensitätsverhältnis betrachtet werden können. [58]

Der zweite verbindungsspezifische Reflex mit einer Intensität von nur noch 35% lässt sich der Ebene (220) bei einem 2Θ [°] Winkel von $29,920^\circ$ zuordnen. Darüber hinaus lassen sich noch die kristallstrukturspezifischen Reflexe der kubischen Verbindungen bei den 2Θ [°] Winkel von $53,112^\circ$ (12% Intensität), $56,631^\circ$ (31% Intensität) und $62,213^\circ$ (35% Intensität) mit den Kristallebenen (422), (511) und (440) identifizieren. [58]

Der erste Reflex im XRD stammt durch die Reflexion an der Kristallebenen (111), welche einem 2Θ [°] Winkel von $18,190^\circ$ bei einer Intensität von 7% entspricht. Ebenfalls mit einer geringeren Intensität von 6 % reflektiert in einem 2Θ [°] Winkel von $36,868^\circ$ die Kristallebene (222) die Röntgenstrahlung. Weiterhin lässt sich der Reflex der Kristallebene (400) mit einem 2Θ [°] Winkel von $42,845^\circ$ mit 17% Intensität als charakteristisch einstufen. [58]

Darüber hinaus gibt es weitere fünf Reflexe in dem Bereich bis zum 2Θ [°] Winkel von $80,0^\circ$, die jedoch alle im Bereich von 65° liegen und mit geringen Intensitäten fast vernachlässigbar für die Charakterisierung sind. Der Vollständigkeit halben werden sie noch aufgeführt. Die übrigen Reflexe weisen eine pyramidale Intensitätsverteilung auf, am intensivsten reflektiert mit 9% der mittlere Reflex, welcher sich der Kristallebene (533) im 2Θ [°] Winkel $73,515^\circ$ zuordnen lässt, Danach kommen mit jeweils 4% Intensität die Kristallebene (620) des 2Θ [°] Winkels $70,492^\circ$ sowie die Kristallebene (622) des 2Θ [°] Winkel $74,535^\circ$. Zuletzt sind nur noch die Reflexe mit der marginalen Intensität von 1% und 2% der Kristallebenen (531) und (444) dem Spinell zugehörig und liegen bei $65,341^\circ$ sowie $78,429^\circ$. [58]

Von einer Messung weiter in den Bereich oberhalb des 2Θ [°] Winkel von $80,0^\circ$ wurde abgesehen, da in dem Bereich nur noch geringe, wenig charakteristische Reflexintensitäten zu erwarten sind. [58]

Der Vollständigkeit halber wurden neben den XRDs der bei 1200°C für 6 Stunden gesinterten Proben auch die vorkalzinierten Proben, also das ausgeheizte Gel der Pechini-Methode, vermessen.

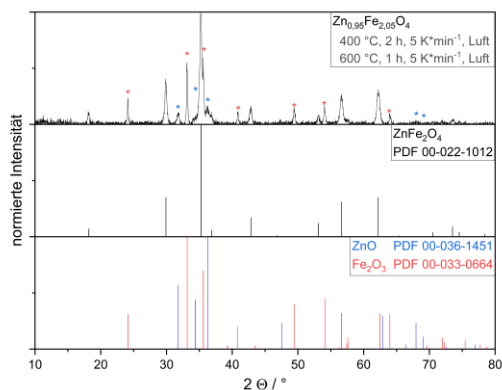


Abbildung 4: Röntgendiffraktogramm der Reinprobe aus der Synthese mit Ethylenglykol nach dem Vorkalzinieren mit einem Referenzspektrum [58] des gewünschten Produktes sowie Vergleichsspektren der vorhandenen Nebenphasen ZnO [59,60] und Fe_2O_3 [61]

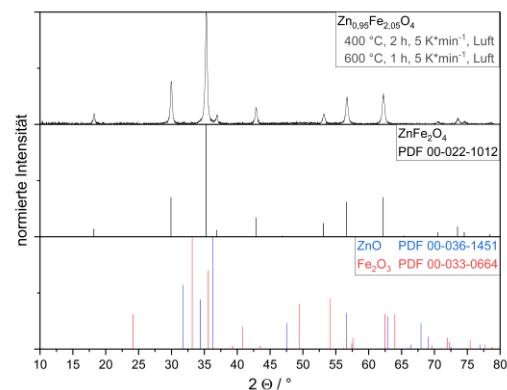


Abbildung 5: Röntgendiffraktogramm der Reinprobe aus der Synthese mit 1,4-Butandiol nach dem Vorkalzinieren mit einem Referenzspektrum [58] des gewünschten Produktes sowie Vergleichsspektren der möglichen Nebenphasen ZnO [59,60] und Fe_2O_3 [61]

Im Vergleich der Abbildung 4 mit der Abbildung 5 wurde derselbe Syntheseweg der Pechini-Methode gewählt, einziger Unterschied ist, dass in der Synthese für das Produkt der Abbildung 4 Ethylenglykol als polymerisationsfähiger Alkohol verwendet wurde, während in Abbildung 5 1,4-Butandiol genutzt wurde.

Es lässt sich also festhalten, dass sich 1,4-Butandiol besser zur Synthese des Materials eignet, da hier im Vergleich zu der Ethylenglykol-Variante schon bei niedrigeren Temperaturen ein phasenreines Produkt, wenn auch leicht amorphes Produkt, entsteht.

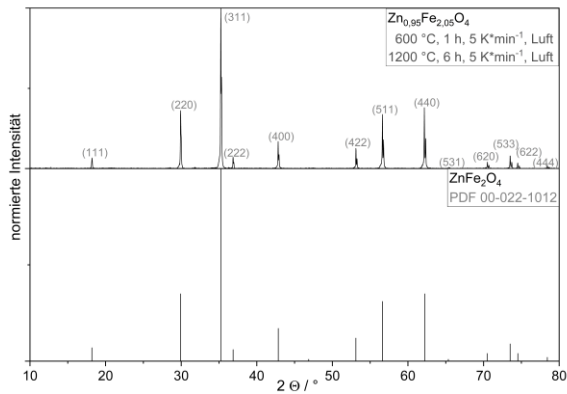


Abbildung 6: Röntgendiffraktogramm der Reinprobe nach dem Sintern bei 1200 °C für 6 Stunden mit einem Referenzspektrum des gewünschten Produktes [58]

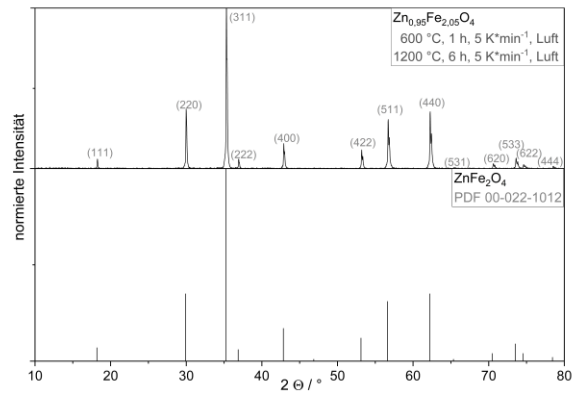


Abbildung 7: Röntgendiffraktogramm des Probe mit 5,0% Ti^{4+} nach dem Sintern bei 1200 °C für 6 Stunden als stellvertretendes Beispiel mit einem Referenzspektrum [58] des gewünschten Produktes

Abbildung 6 zeigt das gemessene XRD-Spektrum der gemörsterten Keramik der Reinprobe, hierbei ist zu erkennen, dass die Hauptreflex bei 35,19 ° liegt und somit zur Referenz aus Quelle [58], gefunden in der Powder Diffraction File Datenbank (PDF), passt. Auch die weiteren zuvor bereits verbindungsspezifischen Reflexe sind zu erkennen und können über die hkl-Werte zugeordnet werden. Daraus resultierend kann gesagt werden, dass das grundlegende Material $ZnFe_2O_4$ phasenrein synthetisiert werden kann.

In nebenstehenden Abbildung 7 ist beispielhaft ein XRD-Spektrum einer gemörsterten Keramik mit Titandotierung (in diesem Fall mit 5% Titan) dargestellt. Auch hier sind alle charakteristischen Reflexe vorhanden, darüber hinaus sind auch keine weiteren Reflexe in der Messung vorhanden, die nicht in der Referenz zu erkennen sind. Somit können auch diese Proben mit einer Titandotierung $\leq 5\% Ti^{4+}$ als phasenrein betrachtet werden und für weitere elektrochemische sowie spektroskopische Messungen eingesetzt werden.

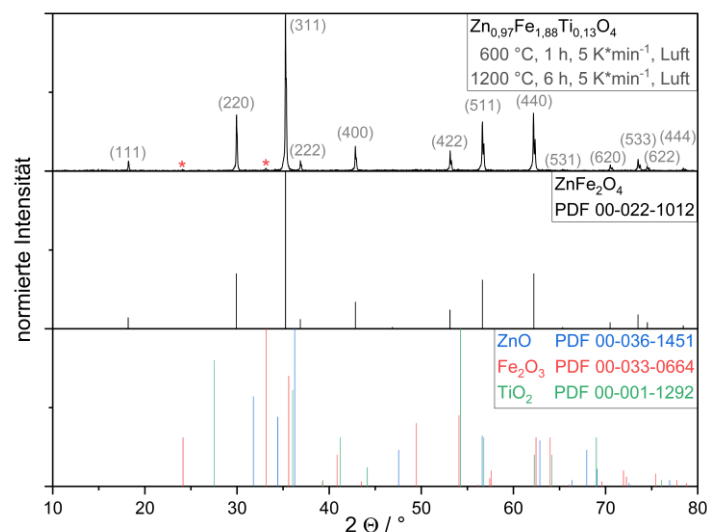


Abbildung 8: Röntgendiffraktogramm des $Zn_{0.97}Fe_{1.88}Ti_{0.13}O_4$ nach dem Sintern bei 1200 °C für 6 Stunden mit einem Referenzspektrum [58] des gewünschten Produktes sowie Vergleichsspektren der möglichen Nebenphasen ZnO [59,60], Fe_2O_3 [61] und TiO_2 [62]

Bei der Abbildung 8 handelt es sich um Probe mit 6,5% Ti-Dotierung, hier lässt sich eine geringe Nebenphase an Hämatit – Fe_2O_3 – feststellen, somit kann diese Probe zwar nicht mehr als phasenrein betrachtet werden. Trotzdem kann auch diese Probe für eine Batterieanwendung in Betracht gezogen, da die Fe_2O_3 Nebenphase für einen kompletten Einbau des Ti^{4+} spricht, wodurch eine maximale Zinkleerstellenkonzentration erreicht wird. Darüber hinaus verursacht eine Nebenphase weitere Fehler in der Kristallstruktur, wodurch eine ionische Leitfähigkeit erhöht werden sollte.

Für einen besseren Vergleich der Proben werden in dem untenstehenden Diagramm der Abbildung 9 alle sieben hergestellten Proben zusammen abgebildet, sodass ein interner Vergleich zwischen den verschiedenen Titankonzentrationen im Bereich von 0% bis 12,5% stattfinden kann. Hier ist auch zu erkennen, dass bei der höchsten Titandotierung mit 12,5% Ti^{4+} sich eine neue Nebenphase bildet, welche dem orthorhombischen Pseudobrookit Fe_2TiO_5 [63] zugeordnet werden kann. Damit eignet sich die Probe nicht für einen Zelltest, da die Nebenphase hier in einer höheren Konzentration als bei der Probe mit der 6,5%-igen Titan(IV)-Dotierung vorliegt. Darüber hinaus ist in der Struktur im Gegensatz zum Hämatit auch Ti^{4+} enthalten, wodurch ein Zinkausbau im Spinell verringert wird.

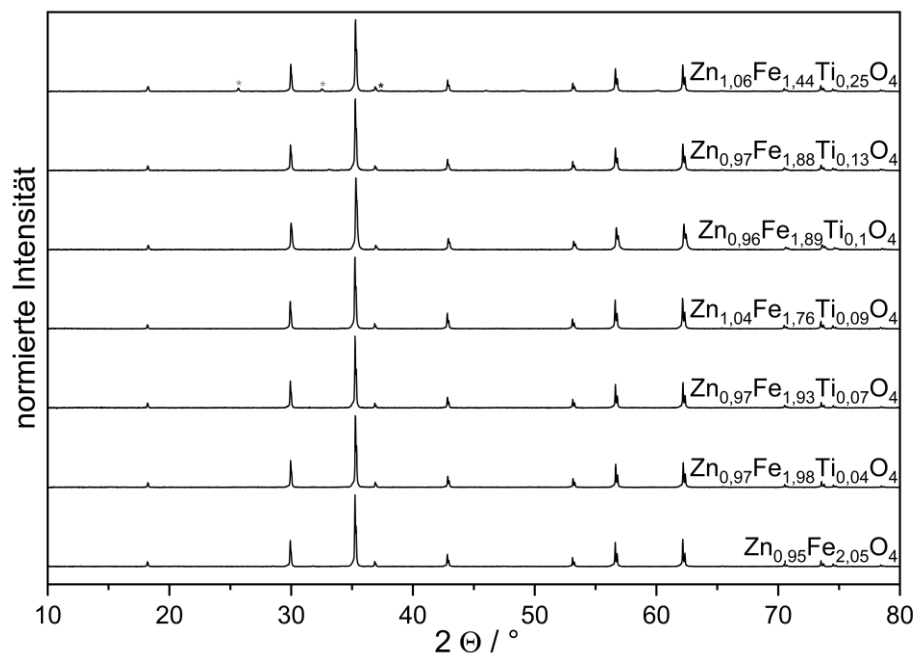


Abbildung 9: vergleichende Darstellung der Röntgendiffraktogramme aller Zinkferrit-Proben im Titan(IV)-Konzentrationsbereich von 0% bis 12,5% nach dem Sintern bei 1200 °C für 6 Stunden

In diesem Vergleich der Röntgendiffraktogramme in Abbildung 9 ist auch zu erkennen, dass ein Austausch des Fe^{3+} durch Ti^{4+} keine signifikante Verschiebung der Reflexe zur Folge hat, was wahrscheinlich an den sehr ähnlichen Ionenradien des Ti^{4+} mit 61 pm [13] und des Fe^{3+} mit 65 pm [13] liegt. Außerdem sind die einzelnen Titankonzentrationen in dem Spinell sehr gering, sodass solche Reflexverschiebungen auch nicht hinreichend detektiert werden.

5.3 Analyse der durchschnittlichen Korngröße mittels SEM

Bei Messungen der Leitfähigkeit von Keramiken ist die Korngrößenverteilung beziehungsweise der Korngrenzanteil wichtig zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse. Korngrenzen weisen aufgrund ihrer höheren Defektdichte oft eine bessere elektronische Leitfähigkeit als das Korninnere auf, während sie oft die ionische Leitfähigkeit absenken. [64]

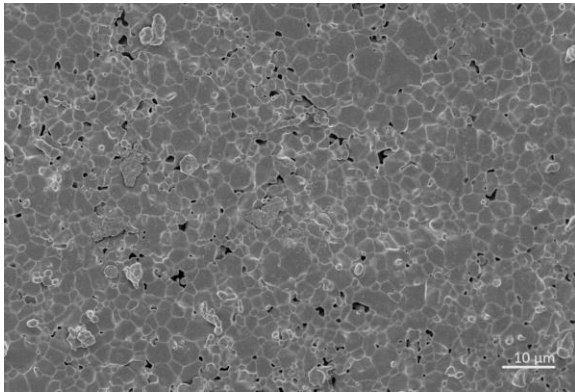


Abbildung 10: beispielhafte SEM-Aufnahme der Reinprobe ohne Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 5 mm

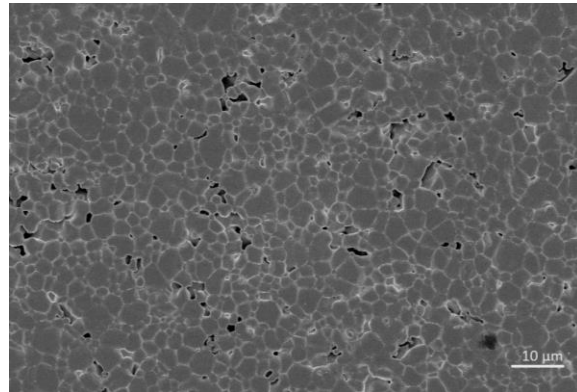


Abbildung 11: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 2,0% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 5 mm

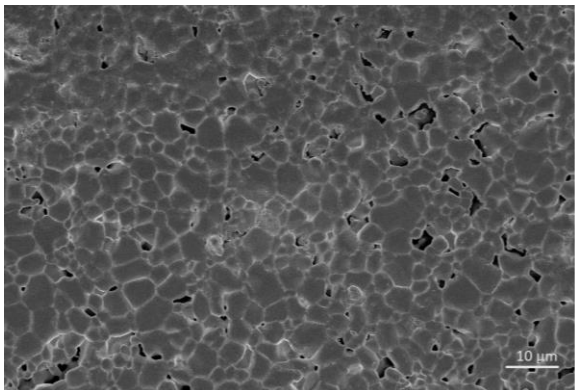


Abbildung 12: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 3,5% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 4,9 mm

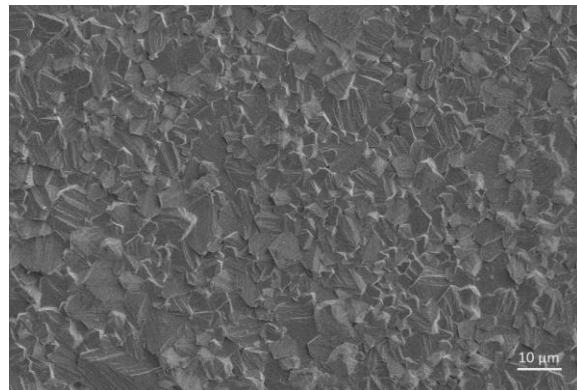


Abbildung 13: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 4,5% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 7 mm

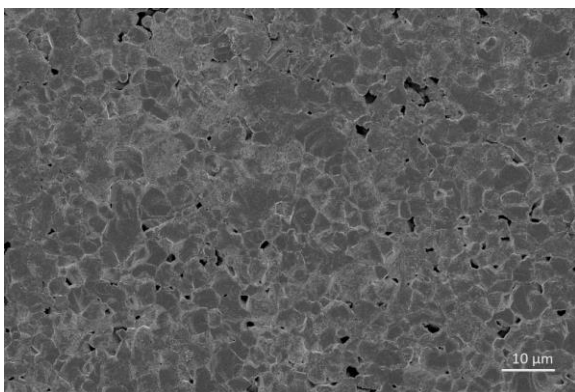


Abbildung 14: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 5,0% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 4,9 mm

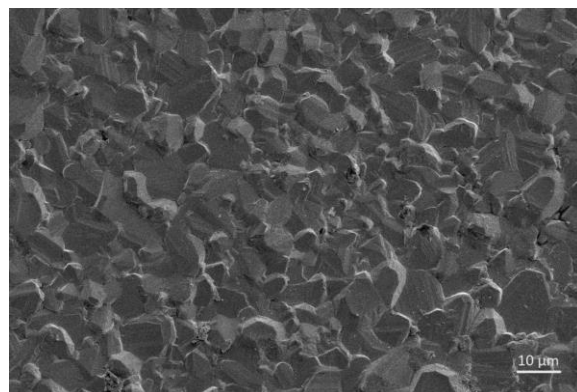


Abbildung 15: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 6,5% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 7 mm

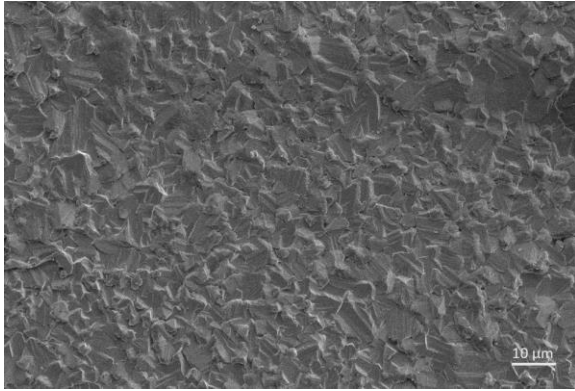


Abbildung 16: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 12,5% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 7 mm

Aus diesen Bildern ergeben sich nach statistischer Auswertung folgende durchschnittliche Korngrößen des Materials in der Keramik:

Tabelle 1: Korngrößenverteilung der gesinterten keramischen Tabletten

Ti(IV)-Gehalt [%]	Ø Korngröße [µm]
0,0 (Ethylenglykol)	$3,5 \pm 1,4$
0,0 (1,4-Butandiol)	$4,1 \pm 1,7$
2,0	$3,4 \pm 1,4$
3,5	$4,5 \pm 1,8$
4,5	$4,3 \pm 1,7$
5,0	$4,5 \pm 1,5$
6,5	$6,6 \pm 2,8$
12,5	$6,2 \pm 2,6$

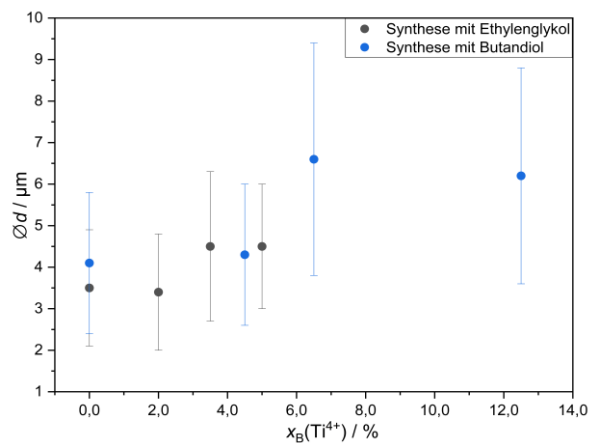


Abbildung 17: Durchschnittliche Korngröße der Keramiken der verschiedenen Titan(IV)-Konzentrationen

Hier sieht man eine leichte Tendenz, dass mit steigender Titankonzentration im Material die durchschnittlich Korngröße ansteigt. Allerdings ist schon in den SEM-Aufnahmen die inhomogene Korngrößenverteilung deutlich zu erkennen, sodass sich die Ergebnisse insgesamt in einem sehr ähnlichen Bereich bewegen und sich lediglich ein leichter Trend ausmachen lässt. Darüber hinaus ist auch erkennen, dass die Korngrößen der Proben mit 1,4-Butandiol etwas höher ausfallen, eine mögliche Begründung könnte darin liegen, dass die Phase bei niedrigen Temperaturen entsteht, sodass es früher zu einem Kornwachstum kommt.

Ein Grund für die steigende Korngröße mit steigendem Titan(IV)-Gehalt könnte sein, dass durch die vermehrten erzwungenen Defekte im Material das Kristallwachstum begünstigt wird, sodass die durchschnittliche Korngröße ansteigt. Eine weitere verwandte Erklärung könnte die steigende Ionenleitfähigkeit der Probe sein, welche schon im Sinterprozess die Ionen besser an ihre Kristallpositionen leitet, sodass sich einfacher das Gitterstruktur bildet, wodurch es verhältnismäßig früh zu einem Kristallwachstum kommen kann. [65]

5.4 Analyse der Dichte mittels einer hydrostatischen Waage sowie XRD

In Keramiken ist neben der Korngrößenverteilung auch die Dichte ρ beziehungsweise ihr Gegenspieler die Porosität eine wichtige Größe zur Beurteilung sowie auch Vergleichbarkeit der Messergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen, denn bei einer geringen Probendichte behindern die Poren eine Wanderung der Ladungsträger [66]. Ziel sind bei Keramiken Dichten von über 95%, da hier vergleichbare und reproduzierbare Messwerte für die Leitfähigkeit erzielt werden können [66].

Tabelle 2: Analyse der relativen Dichte der gesinterten keramischen Tabletten

Ti(IV)-Gehalt [%]	$\rho_{\text{theor.}}$ [g/cm ³]	ρ_{gemessen} [g/cm ³]	ρ_{relativ} [%]
0,0	5,3211	4,95	93
2,0	5,3167	4,73	89
3,5	5,3448	4,58	86
4,5	5,3360	4,80	91
5,0	5,3167	3,22	59
6,5	5,3651	4,79	89
12,5	5,3510	4,85	90

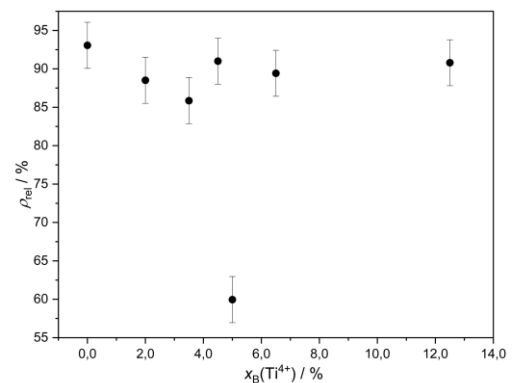


Abbildung 18: relative Dichte der Keramiken der verschiedenen Titan(IV)-Konzentrationen

Insgesamt zeigt sich, dass die gepressten Keramiktabletten keine relative Dichte von > 95% erreichen. Eine Abweichung zeigt die Probe $\text{Zn}_{0,96}\text{Fe}_{1,89}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_4$, ansonsten bewegen sich die Messergebnisse innerhalb des Fehlers in derselben Dichte. Aufgrund der niedrigen Dichten sollte bei der nächsten Probenpräparation vielleicht darauf geachtet werden, dass der Pressdruck höher gewählt wird.

Damit ist die Messung der Impedanz kritisch zu betrachten, da durch die geringe sowie inkonsistente Dichte die Leitfähigkeit geringer eingeschätzt wird als diese tatsächlich ist. Eine Begründung hier ist die behinderte Ladungsträgerwanderung durch Poren, in deren Folge der Widerstand höher ausfällt. Aus diesem Grund wird bei Berechnung der Leitfähigkeit aus den Widerständen der Impedanzmessungen die relative Dichte in die Zellkonstante einberechnet.

5.5 Analyse der Elektronenleitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie

Aufgrund der Annahme, dass die elektronische Leitfähigkeit deutlich über der ionischen Leitfähigkeit liegt, wird mit nicht-Zn-Ionenleitenden Kontakten aus Platin gearbeitet. Somit soll mittels der Impedanzspektroskopie die Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit von der Ti^{4+} -Dotierung als theoretische Donordotierung [16,67] überprüft werden.

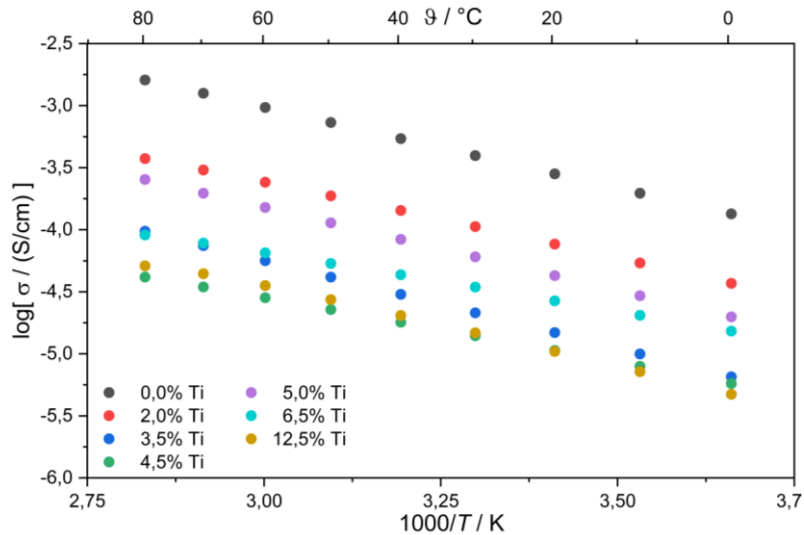


Abbildung 19: elektronische Leitfähigkeit der Keramiken in Abhängigkeit der Temperatur

Wie bereits im vorherigen Abschnitt 5.4 erwähnt, wurde in den Leitfähigkeitsberechnungen aufgrund der inkonsistenten Dichte der Keramiktabletten die relative Dichte mit in die Zellkonstante einbezogen. Diese Rechenoperation fasst allerdings nicht mit ein, dass durch die Brüchigkeit Risse unterhalb der Goldschicht aufgetreten sein könnten, sodass es dort zu einer schlechten Kontaktierung kam, sodass durch die kleinere Zellkonstante tatsächliche Leitfähigkeit des Materials steigen würde.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden in der folgenden Abbildung 20 die Leitfähigkeitsdaten bei 20 °C über der Titan(IV)-Konzentration dargestellt und zusätzlich wurde in Abbildung 21 ein konzentrationsabhängiger Vergleich der Aktivierungsenergien abgebildet.

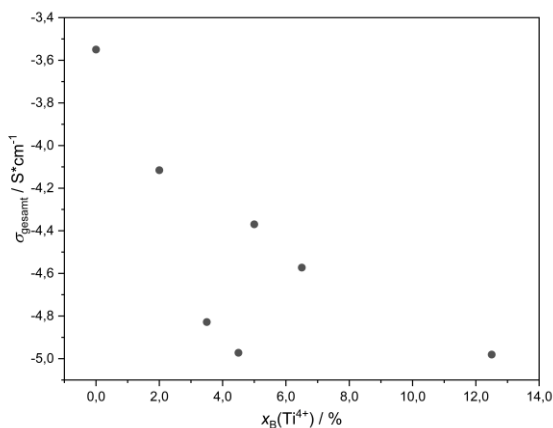


Abbildung 20: vergleichende Gesamtleitfähigkeit bei 20 °C in Bezug auf die verschiedenen Titan(IV)-Konzentrationen, die Fehlerbalken sind kleiner als Symbole

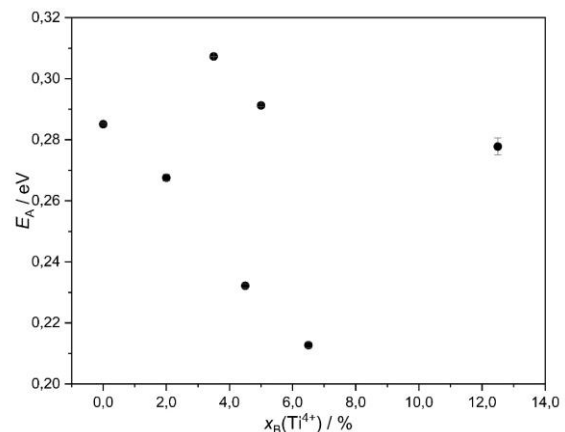
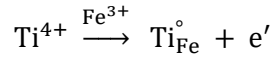


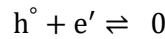
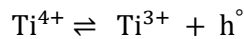
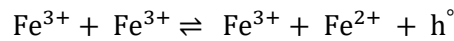
Abbildung 21: vergleichende Darstellung der Aktivierungsenergie, berechnet aus der Arrhenius Gleichung, in Bezug auf die verschiedenen Titan(IV)-Konzentrationen; für $x \leq 6,5\%$ sind die Fehlerbalken kleiner als Symbole

Bei Betrachtung von Abbildung 20 fällt vor allem auf, dass es sich entgegen der Erwartungen bei der Ti^{4+} -Dotierung nicht um Donordotierung beziehungsweise n-Dotierung [16,67] handelt: die Leitfähigkeit wird mit steigender Titan(IV)-Konzentration geringer, obwohl nach der folgenden Kröger-Vink-Gleichung mehr Elektronen im Leitungsband vorhanden sein müssten.



Allerdings passt dieses Ergebnis zu den Messergebnissen zu einer wissenschaftlichen Veröffentlichung von Grigoryan *et al.* [14]. Auch hier wird beobachtet, dass mit einer sinkenden Titan(IV)-Konzentration die Elektronenleitfähigkeit steigt. Darüber hinaus passen auch die berechneten Aktivierungsenergien zu Daten von Parker *et al.* [68]: Hier liegt beim untersuchten Nickelferrit mit einer Cobaltdotierung auf dem B-Platz der Bereich von 0,15 eV bis 0,4 eV

Ein Erklärungsansatz könnte es sein, dass es bei gemischten Leitern zur Bildung von Defektassoziaten kommen kann, das heißt eine formal positiv geladene Leerstelle kann ein oder mehrere Elektronen an sich binden [25,26]. Dieser Prozess ist mit den formal negativ geladenen Zinkleerstellen unwahrscheinlich, weshalb eine andere Vermutung in den Vordergrund rückt. Durch den im Folgenden dargestellten Donor-Akzeptor-Mechanismus der Eisenatome (small polaron hopping [69]) kann es zur Bildung von formal positiven Löchern kommen [14,70], die dann wiederum mit den Elektronen des Leitungsbandes rekombinieren, sodass die Zahl der freibeweglichen Elektronen sinkt und die Leitfähigkeit abnimmt.



Auf Grundlage der μ -XRF-Messung lässt sich die schlechte Leitfähigkeit der Proben mit 4,5% sowie 12,5% Titan(IV)-Gehalt damit erklären lässt, dass diese beiden Probenzusammensetzungen weniger Eisen(III)-Kationen aufweisen als die restlichen Probenzusammensetzungen.

Für die Entscheidung welche Dotierung für den Zellbau verwendet wird, muss neben der Leitfähigkeit auch die Aktivierungsenergie betrachtet werden. Die Probe mit einer Titan(IV)-Konzentration von 6,5% hat hierbei die geringste Aktivierungsenergie des Ladungsträgertransportes, während die Proben mit 2,0% und 5,0% die besten Leitfähigkeiten aufweisen. Nach dem der theoretischen Arbeit von Morkhova *et al.* liegt das Optimum der Elektronenleitfähigkeit bei einer Titankonzentration von 3,5 % bis 6,25 % im Material [12]. Aufgrund dessen bieten sich die Proben mit 5,0% oder 6,5% Titan(IV)-Konzentration für Zelltests an. Beim Vergleich der Leitfähigkeit zeigt die Probe mit 6,5% Ti^{4+} keine signifikant schlechtere Leitfähigkeit – $\sigma_{5,0\% \text{ Ti}} = 74 \mu\text{S cm}^{-1}$ im Vergleich zu $\sigma_{6,5\% \text{ Ti}} = 30 \mu\text{S cm}^{-1}$ bei 20 °C. Jedoch im Hinblick auf die Aktivierungsenergie des Ladungsstransportes schneidet diese Probe mit $E_{A,6,5\% \text{ Ti}} = 0,21 \text{ eV}$ besser ab als die Probe mit 5,0% Ti^{4+} und $E_{A,5,0\% \text{ Ti}} = 0,29 \text{ eV}$. Deshalb wurde in Bezug auf die Messergebnisse der Impedanzspektroskopie somit für den Batteriebau die Probe mit 6,5% Titan(IV)-Gehalt bevorzugt.

5.6 Analyse der Probenoberflächen mittels AFM

5.6.1 Analyse der Austrittsarbeit mittels KPFM

Die Austrittsarbeit steht in direktem Zusammenhang mit der elektronischen Leitfähigkeit. Mittels des Oberflächenpotentials sowie einer Referenz kann das Fermi-Level des Halbleiters bestimmt werden, sodass auf eine p- / n-Dotierung des Halbleiters geschlossen werden kann. So können die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie überprüft werden.

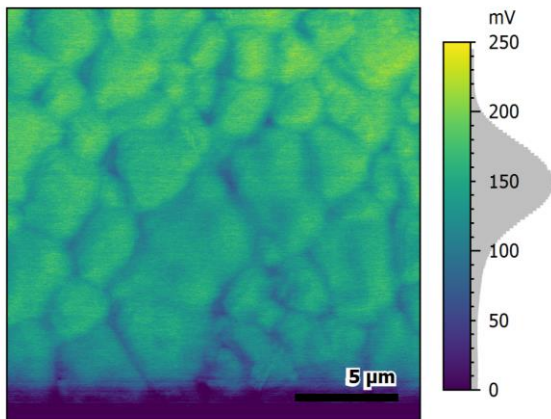


Abbildung 22: Oberflächenpotential der Reinprobe

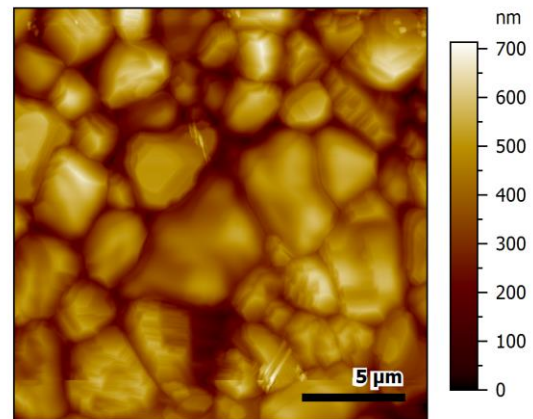


Abbildung 23: Topographieaufnahme der Reinprobe

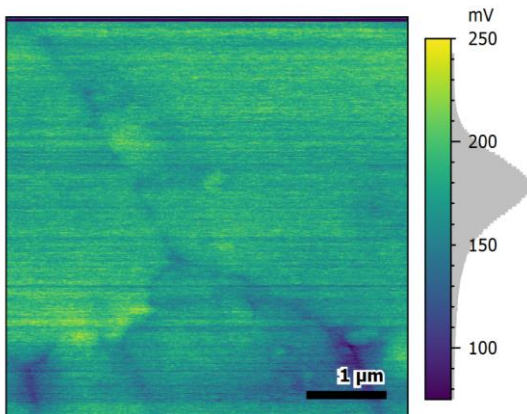


Abbildung 24: Oberflächenpotential der Probe mit 3,5% Ti^{4+}

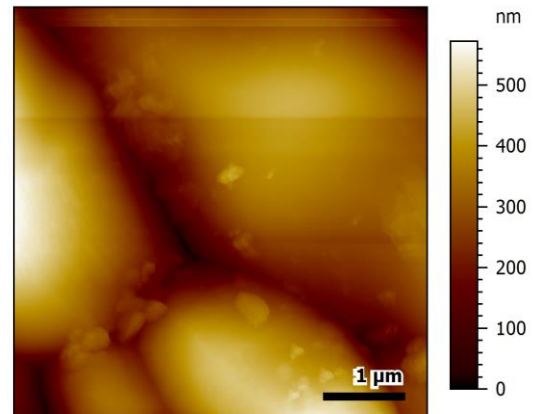


Abbildung 25: Topographieaufnahme der Probe mit 3,5% Ti^{4+}

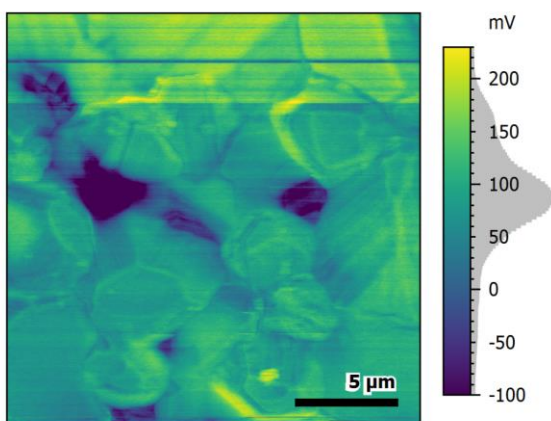


Abbildung 26: Oberflächenpotential der Probe mit 6,5% Ti^{4+}

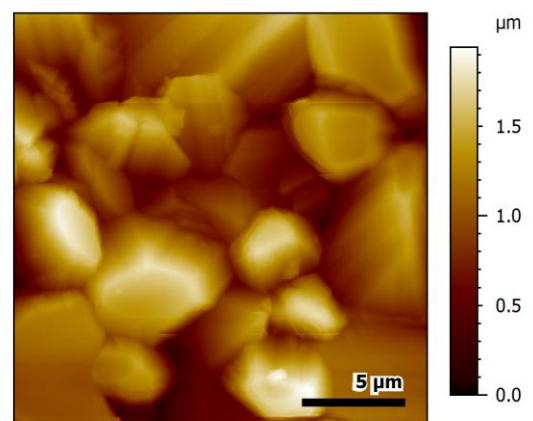


Abbildung 27: Topographieaufnahme der Probe mit 6,5% Ti^{4+}

In der Abbildung 22 bis Abbildung 27 ist vergleichend zu erkennen, dass das Oberflächenpotential der Proben gut über die aufgenommene Topographie der Proben passt, sodass vermutet werden kann, dass an den Korngrenzen eine besonders hohe Defektdichte herrscht, sodass hier das Oberflächenpotential absinkt. Diese Vermutung wird weiter in Punkt 5.6.2 Analyse des Oberflächenpotentials an den Korngrenzen diskutiert.

Hier wird zunächst das Oberflächenpotential mittels einer Referenz in die Austrittsarbeit umgerechnet und in der folgenden Abbildung 28 dargestellt.

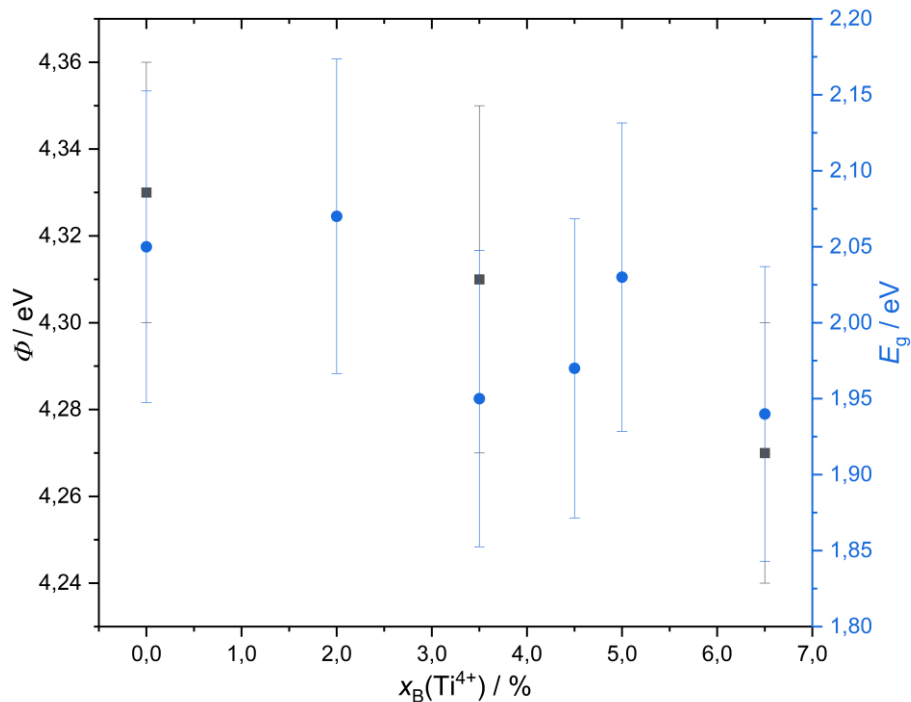


Abbildung 28: Austrittsarbeit der Keramiken in Abhängigkeit der Titan(IV)-Konzentration im Material im Vergleich zur Bandlücke der pulvrigen Materialien ebenfalls in Abhängigkeit der Titan(IV)-Konzentration der Probe

Mit der aufgetragenen Bandlücke wird sich im nächsten Abschnitt 5.7 Analyse der Absorptionskante und Bandlücke mittels Spektroskopie näher auseinandergesetzt, hier dient sie dem Vergleich mit der bestimmten Austrittsarbeit.

In Abbildung 28 ist zu erkennen, dass die Austrittsarbeit mit steigendem Titangehalt sinkt, was einer Absenkung des Fermi-Niveaus entspricht. Im Vergleich dazu lässt sich sagen, dass die Bandlücke sich innerhalb des Fehlers nicht mit steigendem Titan(IV)-Konzentration signifikant ändert, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Ti^{4+} -Dotierung einen Einfluss auf die Austrittsarbeit und somit auch auf das Fermi-Niveau des Materials hat.

Diese Beobachtung ist eine Tatsache, die im Einklang mit der sinkenden Leitfähigkeit aus der Impedanzspektroskopie gegen Ti^{4+} als eine Donordotierung spricht [16,67]. Dieses Verhalten des Fermi-Niveaus erfüllt eher den Sachverhalt einer p-Dotierung beziehungsweise Akzeptordotierung [70].

5.6.2 Analyse des Oberflächenpotentials an den Korngrenzen mittels KPFM

Mit dem Rasterkraftmikroskop lassen sich auch die Korngrenzen auf ihr Oberflächenpotential untersuchen. Dabei ist vor allem interessant, ob es eine Veränderung des Oberflächenpotentials im Vergleich zum Korninneren gibt, da das dafürsprechen kann, dass sich Defekte an den Korngrenzen sammeln und so zum Beispiel die Korngrenzleitfähigkeit in Keramiken beeinflusst wird. [71]

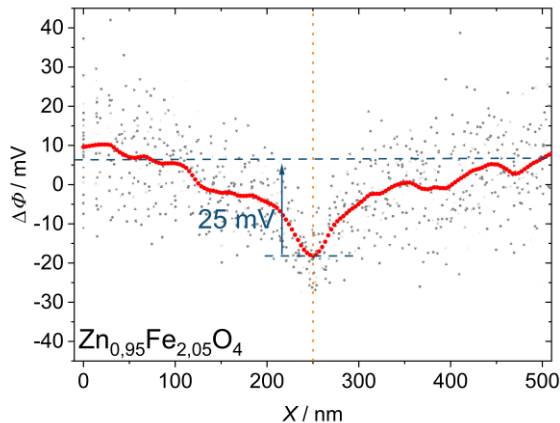


Abbildung 29: Messung des Oberflächenpotentials der Reinprobe ZnFe_2O_4

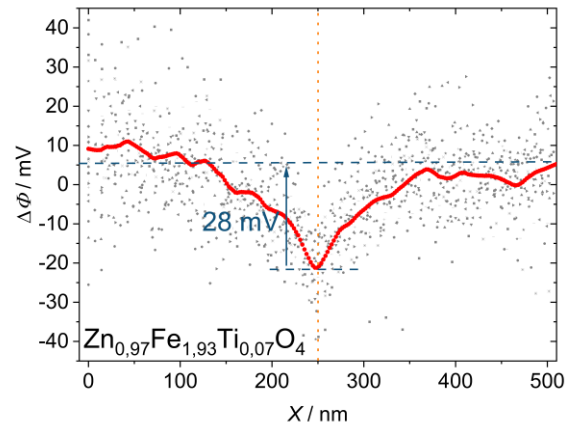


Abbildung 30: Messung des Oberflächenpotentials der Ti-dotierten Probe $\text{ZnFe}_{1.93}\text{Ti}_{0.07}\text{O}_4$ mit 3,5% Titan(IV)

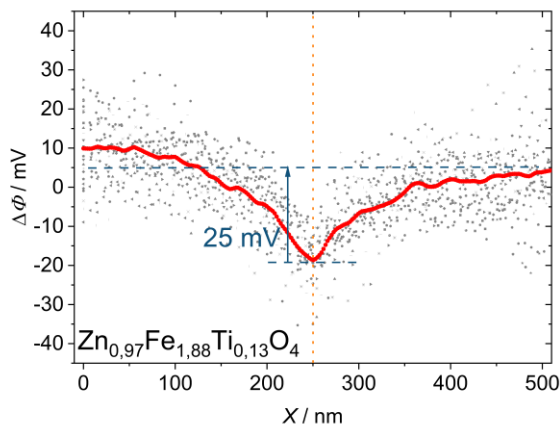


Abbildung 31: Messung des Oberflächenpotentials der Ti-dotierten Probe $\text{ZnFe}_{1.87}\text{Ti}_{0.13}\text{O}_4$ mit 6,5% Titan(IV)

Bei Betrachtung der Messung des Oberflächenpotentials fällt auf, dass es zwar bei allen drei Messungen ein Minimum im Oberflächenpotential an der Korngrenze gibt. Trotzdem streut die Messung sehr stark, sodass kein genauer Fehler angegeben werden kann, wodurch die Unterschiede des Oberflächenpotentials im Rahmen des Fehlers für die drei Zusammensetzungen liegen. Bei den Abweichungen handelt es sich vermutlich nur um eine typische Bandverbiegung, welche bei Halbleiterkontakten sowie an Korngrenzen in elektronenleitenden Materialien auftritt [71].

Somit kann keine Abhängigkeit der Potentialbarriere an den Korngrenzen von der Titan(IV)-Konzentration festgestellt werden. Darüber hinaus kann auch nicht festgestellt werden, dass Materialfehler wie Zinkleerstellen nicht in einem erhöhten Ausmaß aus dem Korninneren geschoben werden.

5.6.3 Analyse des Diffusionskoeffizienten mittels Polarisations-Relaxations-Messungen des Oberflächenpotentials mittels AFM

Wenn die elektronische Leitfähigkeit einer Probe hoch ist, werden zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit in der Impedanzspektroskopie elektronenblockierende Kontakte benötigt, die allerdings gleichzeitig die Fähigkeit der Ionenleitung, in diesem Fall der Zink-Ionenleitung, aufweisen müssen. Da dies schwer zu realisieren ist, können Polarisations-Relaxations-Messungen des Oberflächenpotentials Aufschluss über den chemische Diffusionskoeffizienten, der in direktem Zusammenhang mit der ionischen Leitfähigkeit steht, geben. Nachteil ist dabei, dass Polarisations-Relaxations-Messungen des Oberflächenpotentials einen hohen Zeitaufwand aufweisen, der die Möglichkeiten einer Bachelorarbeit übersteigt, deshalb werden hier nur drei exemplarische Ergebnisse der Analysen an der Reinprobe mit jeweils einer kleinen Versuchsstatistik von 5 bis 7 Versuchen gezeigt.

Die kleinste angelegte Spannung für 60 s betrug dabei -0,1 V, dargestellt in Abbildung 32. Die Bilder der Abbildung gehören zu den Daten des Versuches 4 des Graphen.

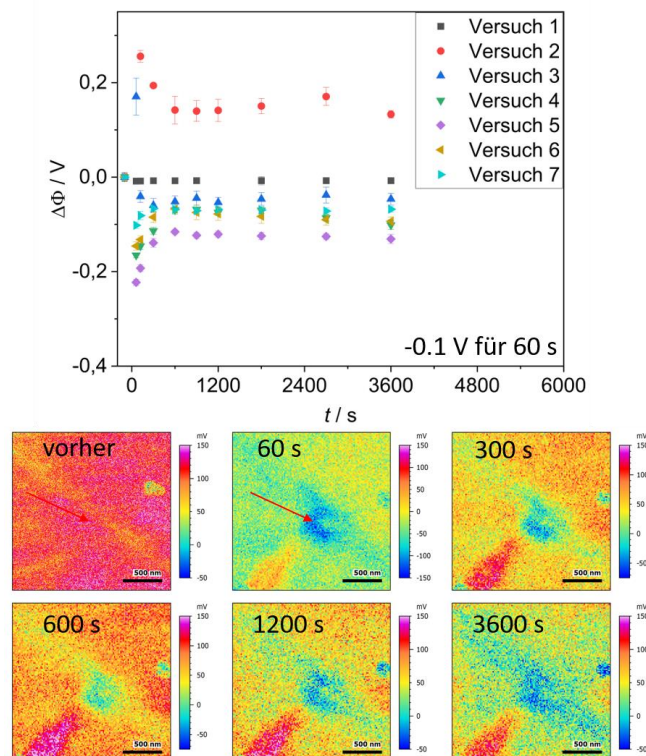


Abbildung 32: Auswertung der AFM-Messung für die Polarisation der Reinprobe mit -0,1 V für 60 s mit der AFM Spitze als Arbeitselektrode; Normierung der Werte auf den Ausgangswert des Oberflächenpotentials

Hier ist durch den roten Pfeil die Kontaktstelle zwischen Probe und der Spitze markiert, dort ist eine Reduktion der Probe durch die Polarisierung erkennen. Dabei treten aber durch die angelegte Spannung keinerlei Oberflächenveränderungen auf, was darauf hindeutet, dass keine irreversiblen Veränderungen im Material stattfinden. Über alle sieben Versuche hinweg erreicht der reduzierte Bereich einen durchschnittlichen Durchmesser von ungefähr 400 nm. Parallel zum Reduktionsprozess entsteht ein oxidiertes Bereich mit einem höheren Oberflächenpotential – siehe den orange-roten Bereich.

Der Kurvenverlauf in der Messung ist in allen fünf Fällen exponentiell, geht aber in keinem Fall bis auf das Ausgangsniveau des Oberflächenpotentials zurück. Dieser Umstand könnte neben einer irreversiblen Veränderung des Materials darauf hindeuten, dass das Material durch Entropieeffekte schon vor dem Ausgangsniveau ein chemisches Gleichgewicht erreicht. Aufgrund der reproduzierbaren Kurvenverläufe lassen sich alle Kurven mit einer Exponentialfunktion anpassen, um die Zeitkonstante τ zu bestimmen. Mithilfe der folgenden Formel ergibt sich im Durchschnitt ein Diffusionskoeffizient von $4,5 \cdot 10^{-12} \pm 4,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

$$D = \frac{L^2}{\pi^2 \cdot \tau}$$

mit: L = durchschnittlicher Durchmesser des Defektgradienten

Weitergehend wurde eine Spannung von 0,5 V für 60 s angelegt, zu sehen in Abbildung 33. Die unterhalb des Graphen dargestellten Bilder gehören zu den Daten des Versuches 3.

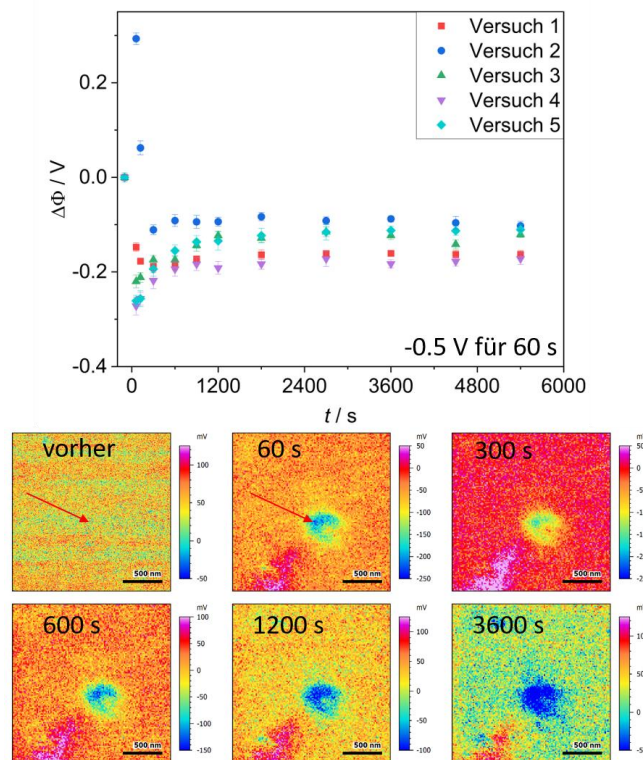


Abbildung 33: Auswertung der AFM-Messung für die Polarisierung der Reinprobe mit -0,5 V für 60 s mit der AFM Spitze als Arbeitselektrode; Normierung der Werte auf den Ausgangswert des Oberflächenpotentials

Durch den roten Pfeil ist hier ebenfalls die Kontaktstelle markiert, ähnlich zu dem vorherigen Versuch treten bei dieser angelegten Spannung keine Oberflächenveränderungen und somit höchstwahrscheinlich keine irreversiblen Veränderungen im Material auf.

Übereinstimmend mit den vorherigen Versuchen mit $-0,1\text{ V}$ für 60 s beläuft sich die Ausdehnung des reduzierten Bereiches durchschnittlich auf ungefähr 400 nm . Auch hier bildet sich in der Nähe entlang eines Kratzers in der Probenoberfläche ein oxidiert Bereich eines höheren Oberflächenpotentials.

Genauso lässt sich in diesem Fall durchweg ein exponentieller Kurvenverlauf durch die Daten legen, welcher trotzdem nicht bis auf das Ausgangsniveau des Oberflächenpotentials zurückgehen. Durchschnittlich ergab sich bei diesen fünf Versuchen ein Diffusionskoeffizient von $2,4 \cdot 10^{-12} \pm 8,7 \cdot 10^{-13}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$.

Darüber hinaus wurden Polarisations-Relaxations-Messungen auch bei einer angelegten Spannung von $-2,0\text{ V}$ für 60 s durchgeführt, abgebildet in Abbildung 34. In dieser kleinen Statistik zeigen sich im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen starke Schwankungen im Kurvenverlauf und eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messung. Die einzelnen Kurven sind weder in ihrer Signalintensität noch in ihrem Kurvenverlauf miteinander zu vergleichen. Lediglich der fünfte Versuch liefert den gewünschten exponentiellen Kurvenverlauf, weshalb unterhalb der Kurve auch die bildlichen Aufnahmen dieser Messung abgebildet ist.

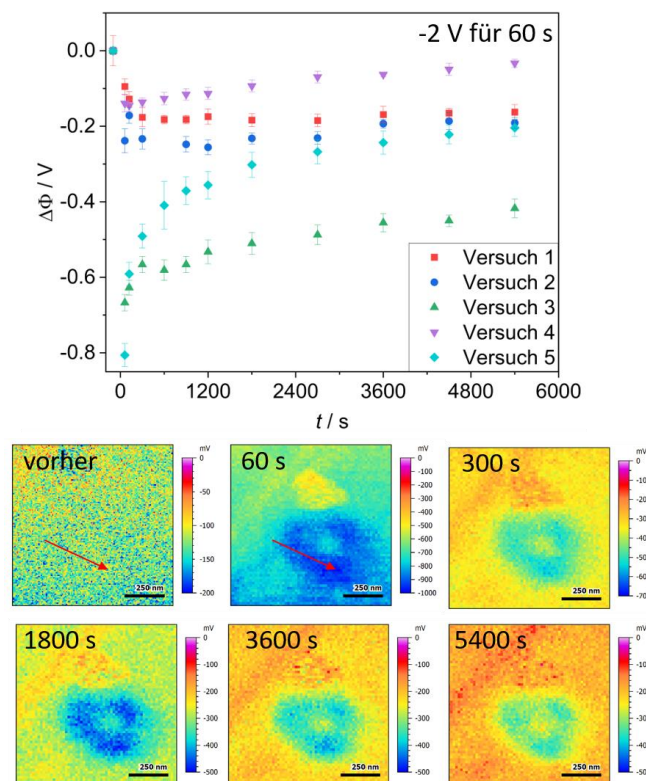


Abbildung 34: Auswertung der AFM-Messung für die Polarisation der Reinprobe mit $-2,0\text{ V}$ für 60 s mit der AFM Spitze als Arbeitselektrode; Normierung der Werte auf den Ausgangswert des Oberflächenpotentials

Ein möglicher Grund für die nicht-reproduzierbaren Messergebnisse könnte sein, dass die gewählte Spannung von -2,0 V für 60 s einfach zu groß für das Material war und so vermehrt irreversible Defekte erzeugt wurden.

An der Stelle des roten Pfeils ist eine Probenreduktion durch die Polarisierung zu erkennen. In allen fünf Versuchen erreichte der reduzierte Bereich wie zuvor auch schon einen maximalen Durchmesser von 400 nm. Darüber hinaus konnte auch in allen Fällen das Entstehen eines oxidierten Bereichs mit einem höheren Oberflächenpotential in kleiner Entfernung zur Kontaktstelle beobachtet werden, welcher auch teilweise eine Topographieänderung zur Folge hatte. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Spannung für das Material ZnFe_2O_4 zu hoch gewählt wurde, da eine Topographieänderung zumeist mit irreversiblen Veränderungen einhergeht. Aus diesem Grund wurde für diese Messreihe kein Diffusionskoeffizient berechnet.

Insgesamt lässt sich sagen, dass bei den Spannungen höher als 0,1 V 1,5 h Beobachtungsdauer nicht ausreichten, um das Oberflächenpotential des Systems an der polarisierten Stelle in seinen Ausgangszustand zurückkehren zu lassen, auch nicht bei den Versuchen ohne Topographieänderung. Trotzdem konnten bei den Messungen mit -0,1 V für 60 s sowie -0,5 V für 60 s reproduzierbare chemische Diffusionskoeffizienten derselben Größenordnung gewonnen werden. Es konnte die ionische Leitfähigkeit und damit das Vorhandensein von Leerstellen für den hopping-Mechanismus [72] nachgewiesen werden.

Aus diesen Gründen sollten zum einen in Zukunft längere Beobachtungszeiten eingeplant werden und zum anderen sollten für weitere Messungen geringere Spannungen und eventuell auch geringere Polarisationszeiten gewählt werden. Darüber hinaus könnte der chemische Diffusionskoeffizient mittels einer zykelvoltammetrischen Messung einer Batteriezelle mit dem Material als Kathode (engl.: working electrode) überprüft werden. Prinzipiell kann man abschließend an allen Messungen erkennen, dass das bereits bekannte Verfahren zur Analyse von Sauerstoffionenleitern mittels Polarisierung und Relaxation im AFM [54] sich auch für Kationenleiter einsetzen lässt.

5.7 Analyse der Absorptionskante und Bandlücke mittels Spektroskopie

Allgemein sind als Ionenleiter imperfekte Materialien mit einer hohen Leerstellenkonzentration geeignet, da diese die Ionenleitung über den Leerstellen-Mechanismus fördern [30]. Die Reflexionsspektroskopie kann unter anderem Aufschluss über die qualitative Fehlerdichte in einem Kristall geben. Entscheidend ist hierbei die Auftragung der Ergebnisse über den Tauc-Plot und denn darin erkennbaren Abfall der Absorptionskante. Es gilt: Je flacher der Abfall, desto imperfekter das Material. In den Messungen war in erster Linie der Wellenlängenbereich von ungefähr $\lambda = 650 \text{ nm}$ bis $\lambda = 530 \text{ nm}$ um die Bandlücke interessant.

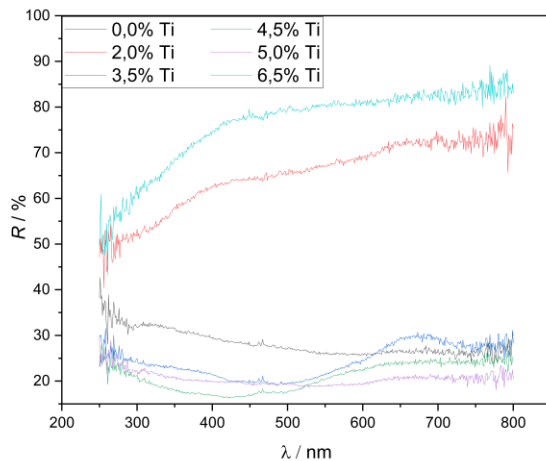


Abbildung 35: Reflexionsspektren der keramischen Form des Materials $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit einer x-Konzentration zwischen 0,0% und 12,5% gesintert bei 1200 °C für 6 h; gemessen gegen den Weißstandard BaSO_4

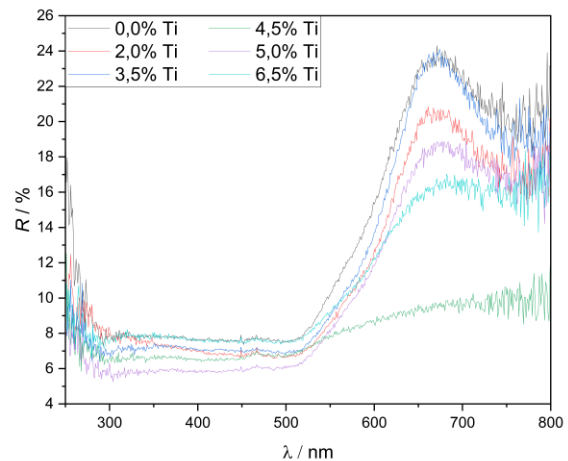


Abbildung 36: Reflexionsspektren der pulvrigen Form des Materials $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit einer x-Konzentration zwischen 0,0% und 12,5% gesintert bei 1200 °C für 6 h, gemessen gegen BaSO_4

In Abbildung 35 sind die aufgenommenen Reflexionsspektren der keramischen Form des Materials aufgetragen. Dazu muss angemerkt werden, dass die Intensitätsunterschiede durch die unterschiedlich großen Keramikbruchstücke verursacht werden, sodass hier kein näherer Vergleich in Bezug auf die Absorptionsstärke der Proben möglich ist. In dem Graphen ist neben der Formlosigkeit der Kurven ohne Bandlückenwendepunkt die hohe Reflektivität der Keramiken trotz ihres dunklen Erscheinungsbildes auffällig. Grund hierfür ist wahrscheinlich die leicht spiegelnde Oberfläche der Keramikoberfläche, in deren Folge nur wenig Licht in die Keramik selbst eingekoppelt wird, wodurch es kaum zu Absorption kommt, die das Reflexionsspektrum beeinflusst.

Aufgrund dessen wurden die Keramiken gemörsert, um in den Pulvern eine mehr Absorption durch eine verbesserte Lichteinkopplung zu erhalten. Abgebildet sind die erhaltenen Reflexionsspektren der Pulver in Abbildung 36, jedoch kann hier auch kein Intensitätsvergleich stattfinden, da durch die geringe Menge an gesintertem Material die Probenbehälter nicht gleichmäßig voll befüllt werden konnten.

In diesen Spektren kann schon deutlicher die Bandlücke ausgemacht werden, dazu wird der Wendepunkt des Wellenlängen-Plots auf der x-Achse abgelesen und in die Photonenenergie umgerechnet. Aufgetragen wurden die Ergebnisse in Abbildung 39. Prinzipiell ändert sich der Kurvenverlauf mit steigendem Titangehalt kaum, lediglich die Probe mit 4,5% Titan(IV)-Konzentration zeigt eine Abweichung. In diesem Fall ist auch kaum ein Wendepunkt zu erkennen, ein möglicher Grund könnte sein, dass die Zink(II)-Konzentration der Probe mit $\text{Zn}_{1,04}\text{Fe}_{1,76}\text{Ti}_{0,09}\text{O}_4$ höher ist und die Probe nach dem Mörsern auch dunkler erschien. Zwar hat die Probe mit 12,5% Titan(IV)-Konzentration ebenfalls eine höhere Zink(II)-Konzentration, allerdings wurde diese Probe aufgrund der fehlenden Phasenreinheit nicht vermessen.

Trotzdem passt dieses Ergebnis in den Trend der Impedanzspektroskopie, da auch in den Leitfähigkeitsmessungen die Probe $\text{Zn}_{1,04}\text{Fe}_{1,76}\text{Ti}_{0,09}\text{O}_4$ am schlechtesten abgeschnitten hat.

Um einen Vergleich der Absorptionskanten zu ermöglichen, wurden die Ergebnisse der Reflexionsmessung in die Tauc-Funktion umgerechnet und anschließend im Tauc-Plot über der Photonenenergie dargestellt, zu sehen in Abbildung 37 sowie Abbildung 38.

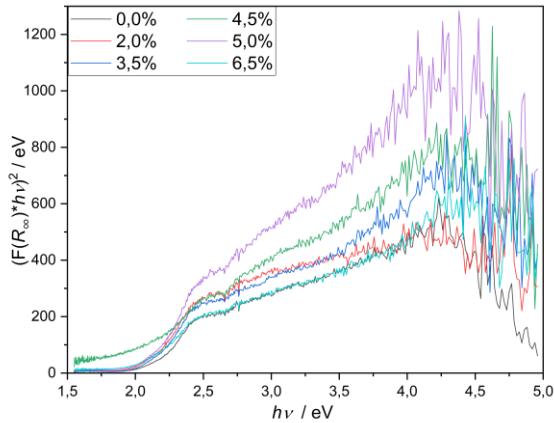


Abbildung 37: Tauc Plot der Reflexionsspektren der pulverigen Form des Materials $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit einer x-Konzentration zwischen 0,0% und 12,5% gesintert bei 1200 °C für 6 h, gemessen gegen BaSO_4

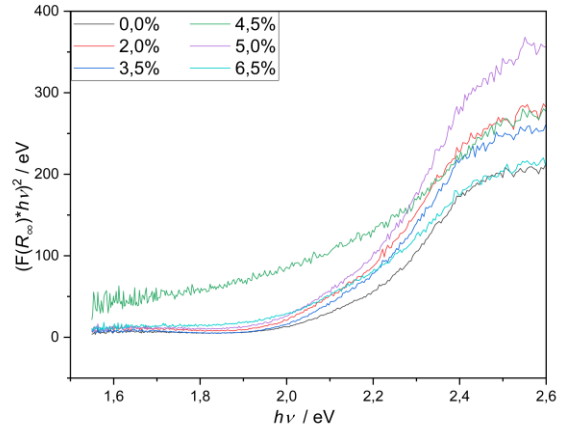


Abbildung 38: reingezoomter Tauc-Plot der Reflexionsspektren der pulverigen Form des Materials $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit einer x-Konzentration zwischen 0,0% und 12,5% gesintert bei 1200 °C für 6 h, gemessen gegen BaSO_4

Abbildung 37 und Abbildung 38 zeigen prinzipiell denselben Plot, da uns allerdings besonders der Bereich der Absorptionskante beziehungsweise der Bandlücke interessiert, wurde in Abbildung 38 in diesen Bereich reingezoomt, dieser entspricht etwa einem Wellenlängenbereich von 500 bis 750 nm.

In diesen Spektren der Pulver kann ebenfalls deutlich die Bandlücke ausgemacht werden, aber auch hier zeigt die Probe $\text{Zn}_{1,04}\text{Fe}_{1,76}\text{Ti}_{0,09}\text{O}_4$ eine deutliche Abweichung. An Abbildung 38 ist zu erkennen, dass der Trend ungefähr dahin geht, dass mit steigendem Titan(IV)-Gehalt das Material perfekter wird, da die Absorptionskante einen steileren Anstieg aufzeigt.

Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass mit steigendem Titan(IV)-Anteil die Leerstellenkonzentration im Material steigt, in der Folge wird das Material zu einem besseren Ionenleiter, sodass es zu einem perfekteren Kristall kommt [65]. Diese Theorie unterstützt auch die Leitfähigkeitsmessungen, die mit steigender Titan(IV)-Konzentration schlechter werden, zwar nicht in derselben Reihenfolge wie die Absorptionskanten steiler werden, aber der Trend stimmt überein.

Des Weiteren können auch hier durch Extrapolation der Absorptionskante bis zur x-Achse die Bandlücken bestimmt werden und in Abbildung 39 vergleichend mit den Bandlücken des Wellenlängen/Wendepunkt-Plots aufgetragen werden.

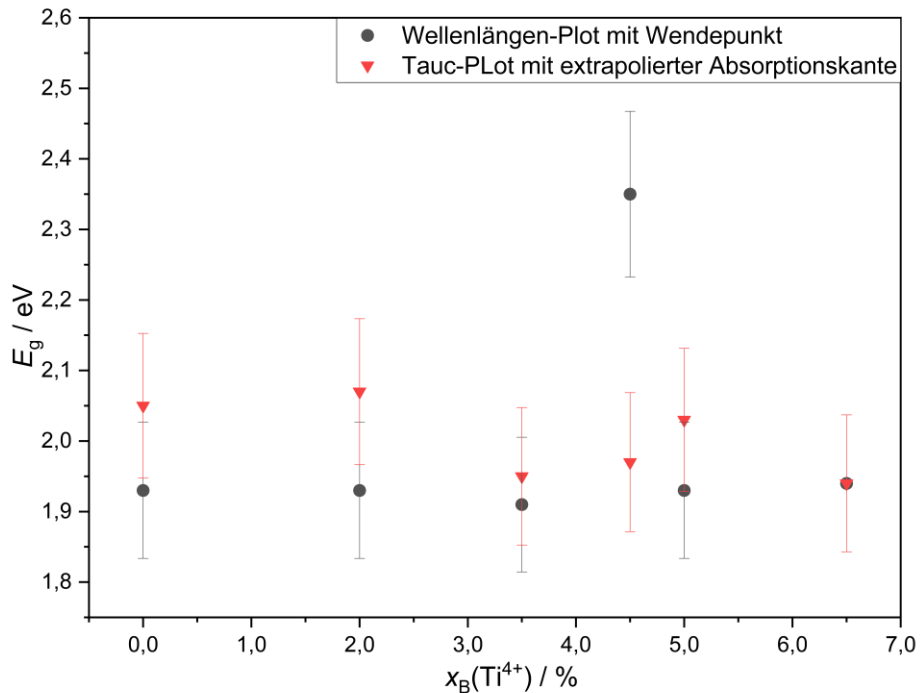


Abbildung 39: Vergleich der Bandlücken aus den verschiedenen Bestimmungsmethoden aus dem Wellenlängen-Plot und dem Tauc-Plot; aufgetragen über der Titan(IV)-Konzentration

Die methodisch verschieden bestimmten Bandlücken der Abbildung 39 liegen jeweils im Fehlerbereich zueinander; Ausnahme ist die Probe mit 4,5% Titan(IV)-Gehalt. Grund hierfür wird der abweichende Kurvenverlauf durch eine dunklere Färbung der gemörsterten Keramik sein, sodass diese Ergebnisse hier außen vorgelassen werden können.

Insgesamt fällt auf, dass die Bandlücke des Tauc-Plots jeweils etwas höher liegt und somit besser zu der optischen Bandlücke im Bereich von 2,02 bis 2,33 eV. [11] passt. Die Bandlücken des Wendepunktes dagegen treffen eher auf die elektronische Bandlücke bei ca. 1,9 eV [11] zu; eine Abweichung der beiden Ergebnisse lässt sich durch die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden erklären.

Trotzdem lässt sich hier insgesamt festhalten, dass die Reflexionsmessungen zeigen, dass das Material die theoretische Bandlücke aufweist. Darüber hinaus zeigt sich innerhalb des Fehlers keinen Einfluss der Titan(IV)-Konzentration auf die Bandlückengröße, sodass keine Verkleinerung der Bandlücke einen Einfluss auf das Fermi-Niveau aus Punkt 5.6.1 Analyse der Austrittsarbeit mittels KPFM haben konnte. Damit bestätigt sich weiterhin, dass es sich bei der Dotierung von Ti^{4+} auf den B-Platz des Spinells nicht um eine Donordotierung handelt.

5.8 Analyse der Elektrodenreaktionen mittels CV

Aufgrund der generierten Ergebnisse von Punkt 5.1 bis 5.7 wurden die Reinprobe sowie die Probe mit 6,5% Titan(IV)-Gehalt zur Analyse der Elektrodenreaktionen in einer Swagelok-Zelle ausgewählt. Die Reinprobe wurde als Vergleichsprobe sowie aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Materials ausgewählt. Die Probe mit 6,5% Titan(IV)-Gehalt wurde trotz der geringen Fe_2O_3 -Nebenphase als Testmaterial genommen, da hier die geringste Aktivierungsenergie berechnet wurde und angenommen wird, dass die Nebenphase kaum Einfluss auf die Messergebnisse hat und darüber hinaus ein Beleg für den vollständigen Ti^{4+} -Einbau ist.

Zunächst wurden Zelltests gegen ein poliertes Zink-Blech als Anode mit einer Zink-Referenz durchgeführt, da das Material in erster Linie in Zink-Ionen-Batterien eingesetzt werden soll und nach Morkhova *et al.* [12] eine hohe Spannung gegen Zn/Zn^{2+} aufweisen soll.

In den folgenden Abbildungen sind zwei beispielhafte Messergebnisse der durchgeführten Zyklovoltammetrie dargestellt.

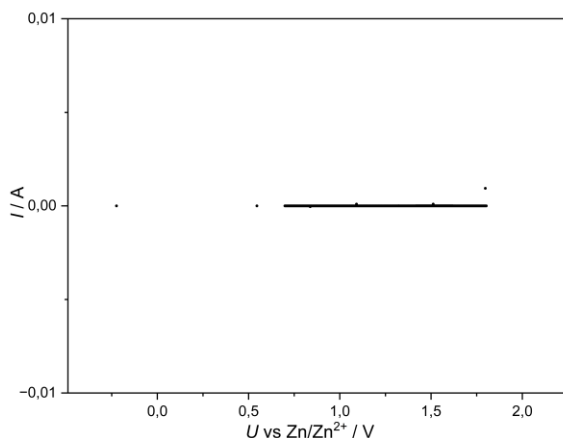


Abbildung 40: Darstellung aller Zyklen der Zyklovoltammetrie der Reinprobe gegen Zn als Anode

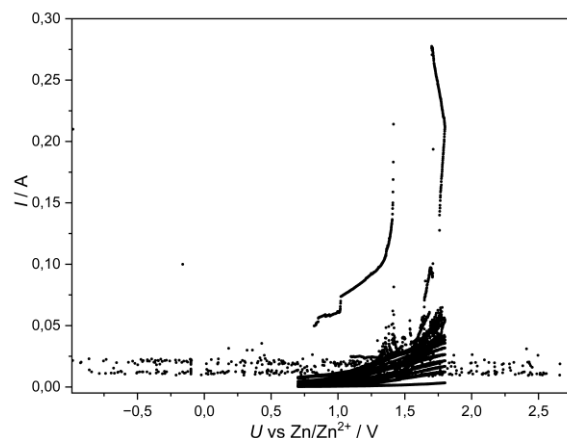


Abbildung 41: Darstellung aller Zyklen der Zyklovoltammetrie der Probe mit 6,5% Ti(IV)-Gehalt gegen Zn als Anode

In Abbildung 40 ist keinerlei Stromfluss zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 41 ein Kurvenverlauf zu sehen, wo sich bei ungefähr 1,4 V ein Oxidationspeak verstecken könnte, allerdings ist hier keine klare Bestimmung möglich, darüber hinaus ist auch kein Reduktionspeak mit negativen Strömen zu sehen, sodass hier davon ausgegangen werden kann, dass sich zwar Zink aus dem Spinell herauslösen, aber nicht zurück ins Material eingebaut werden können.

Ein theoretischer Verlauf der Zyklovoltammetrie mit Oxidations- sowie auch Reduktionspeak kann in einem Paper von Fang *et al.* [4] oder auch in einem Paper von Tang *et al.* [73] betrachtet werden. Außerdem ist ein guter Vergleich zu dem bereits genutzten Kathodenmaterial ZnMn_2O_4 in Zink-Ionen-Batterien möglich [72].

Da alle Zelltests mit einer polierten Zink-Anode zu keinerlei verwertbaren Ergebnissen führten und das Zinkblech nach dem Öffnen der Zellen immer schwarz passiviert erschien, wurde die Anode ausgetauscht. Für die weiteren Zelltests wurde als Anode ein Titan-Blech beschichtet mit Aktivkohle verwendet, da wir davon ausgehen, dass unser Material nahezu voll mit Zink ist, kann so theoretisch im ersten Schritt das Zink teilweise rausgezogen sowie in die Aktivkohle eingelagert werden – sichtbar am Oxidationspeak – und im Anschluss wieder in den Spinell, also die Kathode, eingebaut werden – sichtbar am Reduktionspeak [2,4,73].

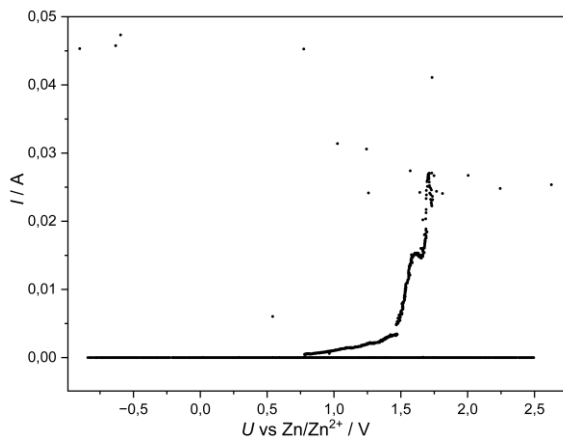


Abbildung 42: Darstellung aller Zyklen der Zyklovoltammetrie der Reinprobe gegen eine Aktivkohle Anode mit Titan-Stromsampler

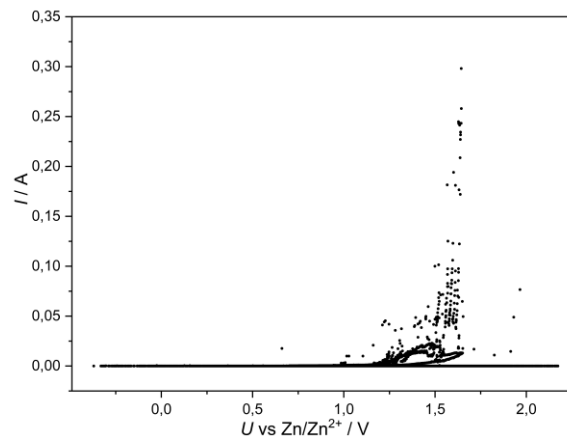


Abbildung 43: Darstellung aller Zyklen der Zyklovoltammetrie der Probe mit 6,5% Ti(IV)-Gehalt gegen eine Aktivkohle als Anode mit Titan-Stromsampler

In Abbildung 42 ist deutlich mehr zu erkennen als in den vorherigen Messungen, d.h. es ist zwischen etwa 1,2 V und 1,5 V der Ansatz eines Oxidationspeaks zu erkennen. Allerdings ist im Anschluss ein steiler Anstieg, der in springenden Punkten bei circa 1,7 V endet, auszumachen, das spricht dafür, dass in der Zelle eine Gasentwicklung stattgefunden hat, wodurch der Kontakt verloren gegangen ist. Aus diesem Grund vergrößert sich vermutlich das reale Spannungsfenster von den eigentlich eingestellten 1,8 V bis auf fast 2,5 V.

Die Gasentwicklung kann mit dem Pourbaix-Diagramm des Wassers [2], aus welchem der Elektrolyten größtenteils besteht, erklärt werden. Ein Pourbaix-Diagramm stellt die thermodynamische Stabilität eines Metall-Elektrolyt-Systems in Abhängigkeit vom pH-Wert dar. Im Falle des eingesetzten Zink-Wasser-Systems geht es einerseits um eine mögliche Zinkkorrosion und andererseits spielt eine mögliche Ausgasung von Wasserstoff oder Sauerstoff aus dem Elektrolyten in Abhängigkeit des pH-Wertes sowie der angelegten Spannung eine Rolle.

Aufgrund der Problematiken in der Messung der Zelle der Abbildung 42 wird in den weiteren Messungen das Spannungsfenster verkleinert und es soll nur noch bis 1,6 V gemessen werden, gezeigt in der folgenden Abbildung 43 anhand der Probe mit 6,5% Ti(IV)-Gehalt.

Auch hier fallen nach dem Oxidationspeak die springenden Punkte auf, die auf eine Gasentwicklung hindeuten, womit sich auch hier das Fenster durch einen Kontaktverlust mit der realen angelegten Spannung wieder vergrößert. Außerdem fällt hier der fehlende Reduktionspeak auf, der auf ein Problem der Zinkwiedereinlagern in den Spinell hinweist.

Nach einer Zellöffnung der Zellen der Abbildung 42 sowie auch der Abbildung 43 fiel die bräunliche Verfärbung der Separatoren auf. Zusätzlich hatte sich der Stromsammler der Kathode aus rostfreiem Edelstahl aufgelöst und die Referenz zeigte Spuren von Korrosion. Nach einer Überprüfung des pH-Wertes des Elektrolyten zeigte sich, dass die 3 M Zinktriflat-Lösung einen Umschwung von pH 4 zu pH 0 erfahren hatte. Zusammen mit der bräunlichen Verfärbung deutet das auf eine Eisen(III)-Auswaschung aus der Spinellkathode hin.

Der niedrige pH-Wert verursacht zum Einen die Korrosion des polierten Zinks – unabhängig davon, ob es als Referenz oder wie in Abbildung 40 und Abbildung 41 als Anode vorliegt – und zum anderen die Gasentstehung – Wasserstoffentstehung [2] – in der Zelle. Zum anderen sorgt die Auslaugung des Fe^{3+} dafür, dass der Reduktionspeak nicht entstehen kann, da mit fehlenden Fe^{3+} das Zink nicht wieder eingelagert werden kann.

Im Folgenden sollte zum einen der pH-Wert des Elektrolyten in einen Bereich von pH 5 bis 6 erhöht werden, um nach dem Pourbaix-Diagramm des Wassers [2] sowohl eine Wasserstoff- als auch Sauerstoffentwicklung zu vermeiden.

Darüber hinaus sollten Eisen(III)-Ionen dem Elektrolyten zugesetzt werden, um ein Auswaschen von Fe^{3+} aus dem Spinell zu vermeiden; diese Verbesserungsidee beruht auf der bereits bekannten Methodik in ZIB mit einer ZnMn_2O_4 -Kathode Mn^{3+} dem Elektrolyten zuzusetzen, um eine bessere Stabilität zu erreichen [72,74].

Zusätzlich ist es eine Überlegung, Material einzusetzen, welches bei niedrigeren Temperaturen als 1200 °C gesintert wurde, da hohe Temperaturen über eine längere Zeit eventuell zu einem zu defektarmen, Material für die Anwendung in Batterien führen [67,72,75]. Aufgrund dessen wurde noch das Material $\text{Zn}_{1,04}\text{Fe}_{1,75}\text{Ti}_{0,09}\text{O}_4$ nach dem Ausbrennen der Organik bei 600 °C (XRD in Abbildung 44) als Kathode präpariert, obwohl es in Messungen abweichenden elektrochemische sowie optische Eigenschaften aufzeigte und dadurch keine optimale Wahl darstellt. Allerdings zeigen nur die Produkte aus der Synthese mit 1,4-Butandiol schon nach dem Vorkalzinieren bei 600 °C [67] Phasenreinheit..

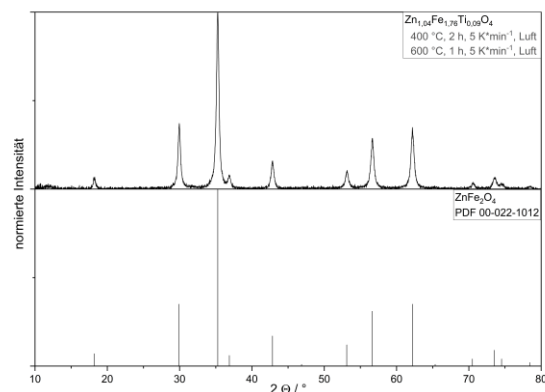


Abbildung 44: Röntgendiffraktogramm der Probe mit 4,5% Ti^{4+} nach dem Ausheizen mit einem Referenzspektrum [49] des gewünschten Produktes

6 Zusammenfassung und Ausblick

$\text{Zn}_{1-0,5x}\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ konnte über die Pechini-Methode in einem Konzentrationsbereich von $x_{\text{B}}(\text{Ti}^{4+}) \leq 6,5\%$ phasenrein hergestellt werden. Das Material weist eine hohe elektronische Leitfähigkeit auf und auch die Aktivierungsenergie sowie die Bandlücke liegen in dem theoretisch erwarteten Bereich. Materialbezogen konnten die theoretischen Erwartungen und auch schon Ergebnisse anderer Forscher bestätigt sowie reproduziert werden.

Die Erwartungen aus dem theoretischen Teil, die auf den theoretischen Arbeiten von Guo *et al.* [16] sowie von Morkhova *et al.* [12] basieren, konnten in dieser Bachelorarbeit aufgrund der zeitlichen Begrenzung nicht bewiesen werden. Der Batteriebau mit dem Material brachte einige Schwierigkeiten, sodass keine verlässlichen Daten zum Einsatz in Zellen gesammelt werden konnten. Somit konnte weder die prognostizierte volumetrische Kapazität von 1142 mAh cm^{-3} [12] noch die Zn-Ionenleitung von $\text{ca. } 5 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ [12] in einer Batterie bestätigt werden, allerdings konnte ein chemischer Diffusionskoeffizient zwischen $2,4 \cdot 10^{-12} \pm 8,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $4,5 \cdot 10^{-12} \pm 4,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ im Material durch Polarisations-Relaxationsmessungen bestimmt werden. Auch die Aktivierungsenergie der Zn-Ionenleitung in einer Batterieanwendung von $0,46 \text{ eV}$ [12] konnte nicht nachgewiesen werden, allerdings konnte eine Aktivierungsenergie der elektronischen Leitfähigkeit konzentrationsabhängig auf einen Wert zwischen $0,2 \text{ eV}$ und $0,32 \text{ eV}$ bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung zu Daten von Kambale *et al.* [69] ist. Darüber hinaus konnte ebenfalls die erwartete Bandlücke [11] in einen passenden Bereich von etwa $1,8 \text{ eV}$ bis $2,2 \text{ eV}$ bestimmt werden.

Im Vergleich zu dem bereits bekannten Kathodenmaterial ZnMn_2O_4 mit einer Bandlücke von $1,28 \text{ eV}$ [75] liegt die Bandlücke des ZnFe_2O_4 niedriger. Darüber hinaus liegt auch die elektronische Leitfähigkeit des ZnFe_2O_4 mit $\sigma = 0,3 \text{ mS cm}^{-1}$ höher beim ZnMn_2O_4 mit $\sigma = 3,7 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ [75]. Allerdings ist die Aktivierungsenergie des Ladungstransportes mit $E_{\text{A, ZnFe}_2\text{O}_4} = 0,285 \text{ eV}$ höher als beim ZnMn_2O_4 mit $E_{\text{A, ZnMn}_2\text{O}_4} = 0,042 \text{ eV}$ [75]. Weitere Vergleiche der beiden Kathodenmaterialien können aufgrund der fehlenden Daten in Bezug auf die Batteriezellen nicht gezogen werden, hier wäre aber das Paper von Fang *et al.* [4] ein spannender Vergleich, da es hier auch Vergleiche zum Kathodenmaterial MgMn_2O_4 gibt.

Um die materialbezogenen Messungen zu erweitern, bietet es sich an ebenfalls die chemischen Diffusionskoeffizienten der Ti^{4+} -dotierten Proben zu analysieren, um Aufschluss über die ionische Leitfähigkeit des Materials in Abhängigkeit von der Titan(IV)-Konzentration zu erhalten, sodass geklärt werden kann, ob durch die Ti^{4+} -Dotierung eine bessere Zinkionenleitfähigkeit des Materials verursacht wird. Weiterhin könnten am AFM auch Polarisations-Relaxations-Messungen mit einer positiven Spannung vergleichend durchgeführt werden.

Neben den AFM-Aufnahmen kann auch über Analysen mittels Electromechanical Strain Microscopy (ESM) mehr Informationen über das neue Material gewonnen werden. Hier wird - ähnlich zu der Methode aus Punkt 5.6.3 Analyse des Diffusionskoeffizienten mittels Polarisations-Relaxations-Messungen des Oberflächenpotentials – ebenfalls eine Spannung angelegt, um dann die mechanische Auslenkung der Probe zu messen. Im Unterschied zu Polarisations-Relaxationsmessungen wird nur ein kurzer Spannungspuls angelegt, sodass die mechanische Probenauslenkung im pm-Bereich, die entsteht, wenn sich Ionen in der Kristallstruktur verschieben, gemessen werden kann. [76]

Darüber hinaus könnten als Erweiterung der Daten der Impedanzspektroskopie mittels Zyklovoltammetrie überprüft werden. Zwar wurde bei den abgebröckelten Kontakten der Keramiken die Elektrodenfläche neu mittels Mikroskopie bestimmt, aber vielleicht war der Kontakt zwischen der oberen und der unteren Fläche auch schlechter als angenommen. So könnte mittels CV eine Überprüfung der Leitfähigkeit des Materials erreicht werden. Interessant ist hierbei in erster Linie die Reproduzierbarkeit der elektrischen Leitfähigkeitszunahme der Proben mit einem Titan(IV)-Gehalt um die 5%, wie es in Abbildung 20 zu sehen ist.

Eine Materialverbesserung für die Batterieanwendung könnte in der Synthesemethodik liegen. Hier hat sich gezeigt, dass bei einer Sintertemperatur von 1200 °C für 6 Stunden kein Unterschied zwischen dem Einsatz von Ethylenglykol oder 1,4-Butandiol als polymerisationsfähiger Alkohol liegt. Allerdings hat sich gezeigt, dass bei der Verwendung von 1,4-Butandiol schon nach dem Vorkalzinieren, also dem Verbrennen der Organik, ein phasenreines Produkt vorliegt, welches lediglich teilamorph ist. Hier könnte eine Versuchsreihe gestartet werden, bei welcher möglichst niedrigen Sintertemperatur möglichst hohe Defektkonzentration bei einer ähnlichen Kristallinität des Produktes im Vergleich zu den Proben, die bei 1200 °C für 6 Stunden gesintert wurden, erhalten bleiben. Grund für die Annahme, dass so die Batterieperformance verbessert werden könnte, geben Paper von Wu *et al.* [72] sowie auch von Gherbi *et al.* [75]. Hier konnte bereits im Falle des Kathodenmaterials ZnMn_2O_4 für ZIB bereits festgestellt werden, dass eine geringere Sintertemperatur die elektrochemischen Materialeigenschaften verbessert.

Zusätzlich kann theoretisch im Material eine höhere Defektdichte neben der Erzeugung von Leerstellen auch durch Einlagerung von Strukturwasser erreicht werden: Nach einem Paper von Wu *et al.* [72] über das alternative Kathodenmaterial ZnMn_2O_4 für ZIB kann das Strukturwasser eine Verbesserung der elektrischen und ionischen Leitfähigkeit des Materials sowie der Zn^{2+} -Insertion verursachen.

Neben dem Zusatz von Fe^{3+} zum Elektrolyten in Kombination mit einer pH-Werterhöhung des Elektrolyten, z.B. durch einen geeigneten Puffer, kann zukünftig durch Nutzung eines organischen Elektrolyten das Material selber auf seine Funktionalität als Kathode getestet werden. Ein Vorschlag ist hier der Einsatz einer 0,5 M Lösung von Zinktriflat in Acetonitril, um die pH-Wertschwankungen zu minimieren sowie auch das Auslaugen von Fe^{3+} aus dem Spinell zu unterdrücken [77]. Falls es doch weiterhin zu Eisenverlusten im Spinell kommt, kann trotzdem weiterhin versucht werden, Fe^{3+} dem Elektrolyten zuzusetzen.

Zusammenfassend lässt sich abschließend sagen, dass die Forschung an Kathodenmaterialien für Zink-Ionen-Batterien noch großes Potential bietet. Das hier untersuchte Ti-dotierte Zinkferrit zeigt klare reproduzierbare Materialeigenschaften, jedoch konnte im Rahmen dieser Arbeit bisher keine reversibel laufende Zelle gebaut werden. Verbesserungsansätze im Batteriebau liegen vor allem beim Elektrolyten, wo zum einen ein stabiler pH-Wert zwischen 5 und 6 mit einem Zusatz von Fe^{3+} gefunden werden sollte. Zusätzlich kann untersucht werden, ob vielleicht Materialien bei niedrigeren Sintertemperaturen eine bessere ionische Leitfähigkeit aufzeigen, da hier noch mehr Defekte beziehungsweise Leerstellen im Material vorliegen sollten.

7 Literatur

- [1] L.E. Blanc, D. Kundu, L.F. Nazar, Scientific Challenges for the Implementation of Zn-Ion Batteries, *Joule* 4 (2020) 771–799. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.03.002>.
- [2] X. Jia, C. Liu, Z.G. Neale, J. Yang, G. Cao, Active materials for aqueous zinc ion batteries: synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry, *Chemical Reviews* 120 (2020) 7795–15660. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00628>.
- [3] K.-C. Möller, Übersicht über die Speichersysteme/Batteriesysteme, in: R. Korthauer (Ed.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [4] G. Fang, J. Zhou, A. Pan, S. Liang, Central South University, Ministry of Science, Technology of the People's Republic of China, National Natural Science Foundation of China, Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries, *ACS Energy Letters* 3 (2018) 2480–2501. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b01426>.
- [5] C. Xu, H. Du, B. Li, F. Kang, Y. Zeng, Reversible Insertion Properties of Zinc Ion into Manganese Dioxide and Its Application for Energy Storage, *Electrochemical and Solid-State Letters* 12 (2009) 61–65.
- [6] D. Kundu, B.D. Adams, V. Duffort, S.H. Vajargah, L.F. Nazar, A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode, *Nature Energy* 1 (2016) 16119. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.119>.
- [7] M. Yan, P. He, Y. Chen, S. Wang, Q. Wei, K. Zhao, X. Xu, Q. An, Y. Shuang, Y. Shao, K.T. Mueller, L. Mai, J. Liu, J. Yang, Water-Lubricated Intercalation in $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ for High-Capacity and High-Rate Aqueous Rechargeable Zinc Batteries, *Advanced Materials*. January 27, 2022, Vol 30 (2018) 6. <https://doi.org/10.1002/adma.201703725>.
- [8] L. Zhang, L. Chen, X. Zhou, Z. Liu, Towards High-Voltage Aqueous Metal-Ion Batteries Beyond 1.5 V: The Zinc/Zinc Hexacyanoferrate System, *Advanced Energy Materials* 5 (2015) 1400930. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400930>.
- [9] L.I. Granone, R. Dillert, P. Heitjans, D.W. Bahnemann, Effect of the Degree of Inversion on the Electrical Conductivity of Spinel ZnFe_2O_4 , *Chemistry Select* 4 (2019) 1232–1239. <https://doi.org/10.1002/slct.201804062>.
- [10] S. Kim, M.A. Mahadik, A. Periyasamy, W.-S. Chae, J. Ryu, Sun Hee Choi, Jum Suk Jang, Rational design of interface refining through $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ diffusion/doping and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ surface crowning of ZnFe_2O_4 nanocorals for photoelectrochemical water splitting, *Catalysis Science & Technology* 11 (2021) 3141–3152. <https://doi.org/10.1039/d0cy02255a>.
- [11] M. Bohra, V. Alman, R. Arras, Nanostructured ZnFe_2O_4 : An Exotic Energy Material, *Nanomaterials* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11051286>.
- [12] Y.A. Morkhova, M. Rothenberger, T. Leisegang, S. Adams, V.A. Blatov, A.A. Kabanov, Russian Science Foundation, Russian Foundation for Basic Research, German Federal Ministry of Education, Research, Computational Search for Novel Zn-Ion Conductors—A Crystallochemical, Bond Valence, and Density Functional Study, *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 17590–17599. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02984>.
- [13] E. Fluck, K.G. Heumann, *Periodensystem der Elemente*, sixth edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2017.
- [14] R.A. Grigoryan, L.A. Grigoryan, Synthesis and Properties of Zn_2TiO_4 - Zn_2SnO_4 - ZnFe_2O_4 Solid Solutions, *Inorganic Materials* 40 (2004) 295–299. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000020532.15234.ed>.
- [15] M. Liu, Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, A. Jain, G. Ceder, K.A. Persson, Spinel compounds as multivalent battery cathodes: A systematic evaluation based on ab initio calculations, *Energy & Environmental Science* 8 (2015) 964–974. <https://doi.org/10.1039/c4ee03389b>.
- [16] Y. Guo, N. Zhang, X. Wang, Q. Qian, S. Zhang, Z. Li, Z. Zou, A facile spray pyrolysis method to prepare Ti-doped ZnFe_2O_4 for boosting photoelectrochemical water splitting, *Journal of materials chemistry A* 5 (2017) 7571–7577. <https://doi.org/10.1039/C6TA11134C>.
- [17] Y.A. Morkhova, A.A. Kabanov, T. Leisegang, The theoretical evaluation of new promising solid ion conductors for zinc-ion batteries. Booklet, *Journal of Physics: Conference Series* (2021) 12059–12064. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1967/1/012059>.
- [18] M. Bini, M. Ambrosetti, D. Spada, ZnFe_2O_4 , a Green and High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries: A Review, *Applied Sciences* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/app112411713>.
- [19] M. Binnewies, M. Finze, M. Jäkel, P. Schmidt, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, third edition, Springer Berlin Heidelberg, Imprint: Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [20] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, tenth edition, De Gruyter, Berlin, Boston, 2022.
- [21] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, sixth edition, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, 2008.
- [22] Materials Project, Materials Data on Ti_2ZnO_4 by Materials Project, 2020. <https://www.osti.gov/biblio/1318553> (accessed 29 August 2023).
- [23] H. Rickert, *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*, first edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1973.
- [24] R. Telle, R. Waser, Elektrische Eigenschaften, in: H. Salmang, H. Scholze, R. Telle (Eds.), *Keramik: Thermische, mechanische, tribologische, optische, elektrische und magnetische Eigenschaften*, eighth edition, De Gruyter, Berlin, Boston, 2022, pp. 259–273.

- [25] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications*, fourth edition, Springer International Publishing, Imprint: Springer, Cham, 2021.
- [26] P.M. Woodward, P. Karen, J.S.O. Evans, T. Vogt, *Solid state materials chemistry*, first edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2021.
- [27] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, second edition, VCH, Weinheim, 1996.
- [28] J. Maier, *Physical chemistry of ionic materials: Ions and electronics in solids*, John Wiley & Sons, Chichester, 2005.
- [29] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, first edition, Wiley VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.
- [30] M. Reynaud, J. Serrano-Sevillano, M. Casas-Cabanas, Imperfect Battery Materials: A Closer Look at the Role of Defects in Electrochemical Performance, *Chemistry of materials* 35 (2023) 3345–3363. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03481>.
- [31] W. Vielstich, C.H. Hamann, *Elektrochemie*, fourth edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [32] Z.W.B. Iton, K.A. See, Multivalent Ion Conduction in Inorganic Solids, *Chemistry of materials* 34 (2022) 881–898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c04178>.
- [33] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepp, The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, *Material Horizons* 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- [34] M.P. Pechini US3330697A.
- [35] F. Iqbal, M.I.A. Mutalib, M.S. Shaharun, M. Khan, B. Abdullah, Synthesis of ZnFe_2O_4 using sol-gel Method: Effect of Different Calcination Parameters, *Procedia Engineering* 148 (2016) 787–794. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.563>.
- [36] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore, *Organische Chemie*, fifth. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [37] P. Prigorodov, $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ als Membranwerkstoff zur Sauerstoffbereitstellung – Herstellung und Charakterisierung. Masterarbeit, Aachen, 2013.
- [38] D. Klimm, *Thermal Analysis and Thermodynamics: In Materials Science*, first edition, De Gruyter, Berlin, Boston, 2022.
- [39] Haschke, *Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis*. Booklet, first edition, John Wiley & Sons, Inc, 2017.
- [40] Reinhold Klockenkämper, A. von Bohlen, *Total-reflection x-ray fluorescence analysis and related methods*, second edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2015.
- [41] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, third edition, Springer Fachmedien Wiesbaden, Imprint: Springer Spektrum, Wiesbaden, 2019.
- [42] J. Bohm, D. Klimm, M. Mühlberg, B. Winkler, H.-J. Bartsch, W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie: Will Kleber, twentieth edition*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2020.
- [43] G.H. Michler, *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie: Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven*, first edition, Springer Fachmedien Wiesbaden, Imprint: Springer Spektrum, Wiesbaden, 2019.
- [44] C. Colliex, *Elektronenmikroskopie: Eine anwendungsbezogene Einführung*, first edition, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 2008.
- [45] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahlmikroanalyse: mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop*. Ein Handbuch für die Praxis, first edition, Books on Demand GmbH, Norderstedt, 2005.
- [46] P. Waloschek, *Wörterbuch Physik*, Tosa, Wien, 2006.
- [47] H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, twentieth edition, Hanser, München, 2011.
- [48] W. Borchardt-Ott, H. Sowa, *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, eighth edition, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [49] A. Lasia, *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*, first edition, Springer, New York, 2014.
- [50] J. Ross Macdonald, William B. Johnson, *Fundamentals of Fundamentals of Impedance Spectroscopy: Chapter 1*, in: E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, third edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2018, pp. 1–20.
- [51] Ian D. Raistrick, J. Ross Macdonald, Donald R. Franceschetti, *Theory: Chapter 2*, in: E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, third edition, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2018, pp. 21–105.
- [52] S. Morita, *Roadmap of Scanning Probe Microscopy*, first edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [53] S. Sadewasser, T. Glatzel, *Kelvin Probe Force Microscopy: From Single Charge Detection to Device Characterization*, first edition, Springer International Publishing, Imprint: Springer, Cham, 2018.
- [54] K. Neuhaus, G. Gregori, J. Maier, Room Temperature Polarization Phenomena in Nanocrystalline and Epitaxial Thin Films of Gd-Doped Ceria Studied by Kelvin Probe Force Microscopy, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 7 (2018) 362–368. <https://doi.org/10.1149/2.0011808jss>.
- [55] J. Falbe, M. Regitz (Eds.), *Römpp Chemie Lexikon*, Thieme, Stuttgart, 1992.
- [56] T. Jüstel, S. Schwung, *Leuchtstoffe, Lichtquellen, Laser, Lumineszenz*, first edition, Springer Spektrum, Berlin, 2016.
- [57] B. Speiser, *Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie*, *Chemie in unsere Zeit* 15 (1981) 62–67. <https://doi.org/10.1002/ciuz.19810150206>.
- [58] Howard E. Swanson, Howard F. McMurdie, Marlene C. Morris, Eloise H. Evans, Boris Paretkin, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns: Section 9 - Data for 63 Substances*.

- [59] H. McMurdie, M. Morris, E. Eveans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, L. Ettlinger, C. Hubbard, JCPDS — International Centre for Diffraction Data Task Group on Cell Parameter Refinement, Powder Diffraction 1 (1986) 66–76. <https://doi.org/10.1017/s0885715600011325>.
- [60] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO, Acta Crystallographica, Section B (Structural Crystallography and Crystal Chemistry) B25 (1969) 1233–2468. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003876>.
- [61] M.C. Morris, H.F. McMurdie, E.H. Evans, B. Paretzkin, H.S. Parker, N.C. Panagiotopoulos, C. Hubbard, Standard x-ray diffraction powder patterns: section 18- data for 58 substances. Booklet, eighteenth section.
- [62] J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, L.K. Frevel, Chemical Analysis by X-Ray Diffraction, Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition 10 (1938) 457–512. <https://doi.org/10.1021/ac50125a001>.
- [63] L. Pauling, VII. The crystal structure of pseudobrookite, Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie 73 (1930) 97. <https://doi.org/10.1524/zkri.1930.73.1.97>.
- [64] F. Skaupy, Korngrenze und Korngröße, ihre Bedeutung für einige wissenschaftliche und technische Fragen, Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften 53 (1929) 73–82. <https://doi.org/10.1007/BF01521775>.
- [65] J. Gonzalez-Julian, K. Neuhaus, M. Bernemann, J. Da Pereira Silva, A. Laptev, M. Bram, O. Guillon, Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy, Acta Materialia 144 (2018) 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.055>.
- [66] H. Salmang, H. Scholze, R. Telle (Eds.), Keramik: Strukturen, Thermochemie, Sinterkinetik, Gefüge und Untersuchungsmethoden, 8th ed., De Gruyter, Berlin, Boston, 2022.
- [67] J.H. Kim, J.H. Kim, J.H. Kim, Y.K. Kim, J.S. Lee, Intentional Extrinsic Doping into ZnFe₂O₄ Nanorod Photoanode for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting, Solar RRL 4 (2020). <https://doi.org/10.1002/solr.201900328>.
- [68] R. Parker, B.A. Griffiths, D. Elwell, The effect of cobalt substitution on electrical conduction in nickel ferrite, British Journal of Applied Physics; 1966, Vol 17 (1966) 1269–1276. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/17/10/303>.
- [69] R.C. Kambale, N.R. Adhate, B.K. Chougule, Y.D. Kolekar, Magnetic and dielectric properties of mixed spinel Ni–Zn ferrites synthesized by citrate–nitrate combustion method, Journal of Alloys and Compounds 491 (2010) 372–377. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.187>.
- [70] W. Göpel, H.-D. Wiemhöfer, Statistische Thermodynamik, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin, 2000.
- [71] Z. Zhang, J.T. Yates, Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces, Chemical Reviews 112 (2012) 5520–5551. <https://doi.org/10.1021/cr3000626>.
- [72] T.-H. Wu, W.-Y. Liang, Reduced Intercalation Energy Barrier by Rich Structural Water in Spinel ZnMn₂O₄ for High-Rate Zinc-Ion Batteries, ACS Applied Materials & Interfaces 13 (2021) 23822–47653. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05150>.
- [73] B. Tang, L. Shan, S. Liang, J. Zhou, Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries, Energy & Environmental Science 12 (2019) 3288–3304. <https://doi.org/10.1039/C9EE02526J>.
- [74] K. Cai, S. Luo, J. Feng, J. Wang, Y. Zhan, Q. Wang, Y. Zhang, X. Liu, Recent Advances on Spinel Zinc Manganate Cathode Materials for Zinc-Ion Batteries, The Chemical Record 21 (2021) 1–24. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100169>.
- [75] R. Gherbi, Y. Bessekhoud, M. Trari, Structure, optical and transport properties of Mg-doped ZnMn₂O₄, Journal of Alloys and Compounds 655 (2016) 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.192>.
- [76] A. Li, D. Shan, C. Lei, S. Xie, K. Pan, J. Li, Y. Liu, Mechanics of electrochemical strain microscopy: Computational simulations and experimental validations, International Journal of Solids and Structures 219–220 (2021) 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2021.03.009>.
- [77] Y. Lv, Y. Xiao, L. Ma, C. Zhi, S. Chen, Recent Advances in Electrolytes for 'Beyond Aqueous' Zinc-Ion Batteries, Advanced Materials. January 27, 2022, Vol 34 (2022). <https://doi.org/10.1002/adma.202106409>.

8 Verzeichnisse

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Elementarzelle des ZnFe_2O_4 Spinells, blau $\triangleq \text{Zn}^{2+}$, grün $\triangleq \text{Fe}^{3+}$ und rot $\triangleq \text{O}^{2-}$	9
Abbildung 2: Reaktionsgleichung der Polyveresterung in der Pechini-Methode am Beispiel von Zitronensäure mit Butandiol	14
Abbildung 3: Ersatzschaltbild für Keramiken mit Leitfähigkeiten übers Korninnere sowie über Korngrenzen	20
Abbildung 4: Röntgendiffraktogramm der Reinprobe aus der Synthese mit Ethylenglykol nach dem Vorkalzinieren mit einem Referenzspektrum [52] des gewünschten Produktes sowie Vergleichsspektren der vorhandenen Nebenphasen ZnO [53,54] und Fe_2O_3 [55]	24
Abbildung 5: Röntgendiffraktogramm der Reinprobe aus der Synthese mit 1,4-Butandiol nach dem Vorkalzinieren mit einem Referenzspektrum [52] des gewünschten Produktes sowie Vergleichsspektren der möglichen Nebenphasen ZnO [53,54] und Fe_2O_3 [55]	24
Abbildung 6: Röntgendiffraktogramm der Reinprobe nach dem Sintern bei 1200 °C für 6 Stunden mit einem Referenzspektrum des gewünschten Produktes [52]	25
Abbildung 7: Röntgendiffraktogramm des Probe mit 5,0% Ti^{4+} nach dem Sintern bei 1200 °C für 6 Stunden als stellvertretendes Beispiel mit einem Referenzspektrum [52] des gewünschten Produktes	25
Abbildung 8: Röntgendiffraktogramm des $\text{Zn}_{0,97}\text{Fe}_{1,88}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_4$ nach dem Sintern bei 1200 °C für 6 Stunden mit einem Referenzspektrum [52] des gewünschten Produktes sowie Vergleichsspektren der möglichen Nebenphasen ZnO [53,54], Fe_2O_3 [55] und TiO_2 [56]	25
Abbildung 9: vergleichende Darstellung der Röntgendiffraktogramme aller Zinkferrit-Proben im Titan(IV)-Konzentrationsbereich von 0% bis 12,5% nach dem Sintern bei 1200 °C für 6 Stunden	26
Abbildung 10: beispielhafte SEM-Aufnahme der Reinprobe ohne Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 5 mm	27
Abbildung 11: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 2,0% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 5 mm	27
Abbildung 12: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 3,5% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 4,9 mm	27
Abbildung 13: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 4,5% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 7 mm	27
Abbildung 14: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 5,0% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 4,9 mm	27
Abbildung 15: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 6,5% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 7 mm	27
Abbildung 16: beispielhafte SEM-Aufnahme der Ti-dotierten Probe mit 12,5% Ti^{4+} bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einem analytischen Arbeitsabstand von 7 mm	28
Abbildung 17: Durchschnittliche Korngröße der Keramiken der verschiedenen Titan(IV)-Konzentrationen	28
Abbildung 18: relative Dichte der Keramiken der verschiedenen Titan(IV)-Konzentrationen	29
Abbildung 19: elektronische Leitfähigkeit der Keramiken in Abhängigkeit der Temperatur	30
Abbildung 20: vergleichende Gesamtleitfähigkeit bei 20 °C in Bezug auf die verschiedenen Titan(IV)-Konzentrationen, die Fehlerbalken sind kleiner als Symbole	30
Abbildung 21: vergleichende Darstellung der Aktivierungsenergie, berechnet aus der Arrhenius Gleichung, in Bezug auf die verschiedenen Titan(IV)-Konzentrationen; für $x \leq 6,5\%$ sind die Fehlerbalken kleiner als Symbole	30
Abbildung 22: Oberflächenpotential der Reinprobe	32
Abbildung 23: Topographieaufnahme der Reinprobe	32
Abbildung 24: Oberflächenpotential der Probe mit 3,5% Ti^{4+}	32
Abbildung 25: Topographieaufnahme der Probe mit 3,5% Ti^{4+}	32
Abbildung 26: Oberflächenpotential der Probe mit 6,5% Ti^{4+}	32
Abbildung 27: Topographieaufnahme der Probe mit 6,5% Ti^{4+}	32
Abbildung 28: Austrittsarbeit der Keramiken in Abhängigkeit der Titan(IV)-Konzentration im Material im Vergleich zur Bandlücke der pulvrigen Materialien ebenfalls in Abhängigkeit der Titan(IV)-Konzentration der Probe	33
Abbildung 29: Messung des Oberflächenpotentials der Reinprobe ZnFe_2O_4	34
Abbildung 30: Messung des Oberflächenpotentials der Ti-dotierten Probe $\text{ZnFe}_{1,93}\text{Ti}_{0,07}\text{O}_4$ mit 3,5% Titan(IV)	34
Abbildung 31: Messung des Oberflächenpotentials der Ti-dotierten Probe $\text{ZnFe}_{1,87}\text{Ti}_{0,13}\text{O}_4$ mit 6,5% Titan(IV)	34
Abbildung 32: Auswertung der AFM-Messung für die Polarisation der Reinprobe mit -0,1 V für 60 s mit der AFM Spitze als Arbeitselektrode; Normierung der Werte auf den Ausgangswert des Oberflächenpotentials	35
Abbildung 33: Auswertung der AFM-Messung für die Polarisation der Reinprobe mit -0,5 V für 60 s mit der AFM Spitze als Arbeitselektrode; Normierung der Werte auf den Ausgangswert des Oberflächenpotentials	36
Abbildung 34: Auswertung der AFM-Messung für die Polarisation der Reinprobe mit -2,0 V für 60 s mit der AFM Spitze als Arbeitselektrode; Normierung der Werte auf den Ausgangswert des Oberflächenpotentials	37
Abbildung 35: Reflexionsspektren der keramischen Form des Materials $\text{ZnFe}_2\text{-xTi}_x\text{O}_4$ mit eine x-Konzentration zwischen 0,0% und 12,5% gesintert bei 1200 °C für 6 h; gemessen gegen den Weißstandard BaSO_4	39
Abbildung 36: Reflexionsspektren der pulvrigen Form des Materials $\text{ZnFe}_2\text{-xTi}_x\text{O}_4$ mit eine x-Konzentration zwischen 0,0% und 12,5% gesintert bei 1200 °C für 6 h, gemessen gegen BaSO_4	39

Abbildung 37: Tauc Plot der Reflexionsspektren der pulverigen Form des Materials $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit einer x-Konzentration zwischen 0,0% und 12,5% gesintert bei 1200 °C für 6 h, gemessen gegen BaSO_4	40
Abbildung 38: reingezoomter Tauc-Plot der Reflexionsspektren der pulverigen Form des Materials $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit einer x-Konzentration zwischen 0,0% und 12,5% gesintert bei 1200 °C für 6 h, gemessen gegen BaSO_4	40
Abbildung 39: Vergleich der Bandlücken aus den verschiedenen Bestimmungsmethoden aus dem Wellenlängen-Plot und dem Tauc-Plot; aufgetragen über der Titan(IV)-Konzentration	41
Abbildung 40: Darstellung aller Zyklen der Zyklovoltammetrie der Reinprobe gegen Zn als Anode.....	42
Abbildung 41: Darstellung aller Zyklen der Zyklovoltammetrie der Probe mit 6,5% Ti(IV)-Gehalt gegen Zn als Anode	42
Abbildung 42: Darstellung aller Zyklen der Zyklovoltammetrie der Reinprobe gegen eine Aktivkohle Anode mit Titan-Stromsammler	43
Abbildung 43: Darstellung aller Zyklen der Zyklovoltammetrie der Probe mit 6,5% Ti(IV)-Gehalt gegen eine Aktivkohle als Anode mit Titan-Stromsammler	43
Abbildung 44: Röntgendiffraktogramm der Probe mit 4,5% Ti^{4+} nach dem Ausheizen mit einem Referenzspektrum [49] des gewünschten Produktes.....	44

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Korngrößenverteilung der gesinterten keramischen Tabletten	28
Tabelle 2: Analyse der relativen Dichte der gesinterten keramischen Tabletten	29