



Carl von Ossietzky
**Universität
Oldenburg**

**Mikrowellensynthetisierte Ferrite für die Anwendung in
Superkondensatoren**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität
Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels

Doktor der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

angenommene Dissertation

von

M. Sc. Raoul Schaper

Geb. 28.06.1989

In Groß-Umstadt, Deutschland

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Februar 2018 bis Februar 2023 am Lehrstuhl der Technischen Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wark angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Wark

Zweitgutachter: Prof. Dr. Gunther Wittstock

Tag der Disputation: 20.12.2023

Danksagung

Als erstes möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. Michael Wark bedanken, mir die Möglichkeit gegeben zu haben, in seiner Arbeitsgruppe, meine Doktorarbeit zu diesem interessanten Thema anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. Gunther Wittstock danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachters.

Ein herzlicher Dank geht an alle aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Wark für die gute Zusammenarbeit und die unzähligen Diskussionen zu verschiedenen Themen von Forschung bis Politik. Besonders hervorzuheben ist dabei die gute Zusammenarbeit und Absprache die ein weiteres eingeschränktes Forschen, trotz der Corona Pandemie, ermöglicht hat. Mein besonderer Dank gilt dabei Heinrich Vocke, der für mich viele Stunden am HRTEM verbrachte und die HRTEM-Aufnahmen aufgenommen hat. Dereje Taffa, Marco Weers und Danni Balkenhol danke ich für ihre Bereitschaft sich immer wieder Zeit zunehmen, um tagesaktuelle Messergebnisse mitzubegutachten und einzuschätzen.

Außerdem danke ich den Technikern Bernd Werner und Rainer Bölts, die mir bei technischen Problemen stets behilflich waren und somit für einen reibungslosen Ablauf gesorgt haben. Ebenso danke ich unserer Sekretärin Nicole Lenkering, die mit ihrer Art stets für gut Laune gesorgt hat, gerade wenn es im Labor mal nicht so gut lief. Danken möchte ich auch den Auszubildenden Kristina Lücke, Lucia Laut und Sonja Timmer, welche mich über die Jahre bei den praktischen Arbeiten im Labor unterstützt haben. Bedanken möchte ich mich auch bei Malte Wiemer und Stephan Mohwinkel, die unter meiner Anleitung ihre Bachelorarbeiten angefertigt haben und ein Stückweit mit ihren Ergebnissen diese Arbeit unterstützt haben.

Patrik Tholen und Dennis Zywitzki danke ich für die angenehme und Arbeitsgruppen übergreifende Zusammenarbeit, aus der zwei Publikationen hervorgingen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während der Promotion.

Kurzzusammenfassung

Durch die immer weiter anwachsende Weltbevölkerung und den damit verbundenen Bedarf an Energie, dem gleichzeitigen Verzicht auf Kohle und Gas, wird ein Speichern von Strom aus regenerativen Quellen, immer wichtiger. Dabei werden verschiedene Möglichkeiten zur Speicherung verwendet, um die Volatilität auf Grund des Wetters abzumildern. Neben den Langzeitspeichermöglichkeiten wie Pumpspeicher mit Wasserkraftanlagen gibt es auch Möglichkeiten in Kurzzeitspeichern, wie Druckluftspeichern, Batterien oder Kondensatoren, um kurzfristige Schwankungen im Stromnetz auszugleichen. Gerade die Superkondensatoren zeichnen sich durch ihre Aufnahme und Abgabe von Ladung bei hohen Strömen aus. Gleichzeitig verfügen sie über eine hohe Zyklenfestigkeit. Ein Nachteil der Superkondensatoren sind die hohen Kosten, da häufig teure Materialien wie Ruthenium eingesetzt werden. Daher ist es von großer Bedeutung kostengünstige alternative Materialien zu finden. Diese sollten sich einfach verarbeiten lassen und trotzdem eine hohe spezifische Leistung zeigen. Eine günstige Alternative können dabei die Ferrite sein, welche sich mithilfe von unterschiedlichen Methoden herstellen lassen.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Synthese von verschiedenen Ferriten MFe_2O_4 ($M = Zn, Co, Mn$ und Ni), welche mittels Labormikrowelle in wenigen Minuten dargestellt wurden. Dies stellt eine starke Reduzierung der Reaktionszeit dar, da in den meisten etablierten Synthesen mehrere Stunden zur Bildung des Ferrits benötigt wird. Bei der Synthese der Ferrite wurde die Temperatur und die Stöchiometrie in der Mikrowelle variiert. Anschließend wurden die Ferrite auf ihre innere Oberfläche und Struktur untersucht. Die Ferrite wurden im Anschluss mit Carbon Black, PVDF und NMP zu einer Paste verarbeitet und auf eine Stahlfolie gerackelt. Aus der beschichteten Stahlfolie wurden kreisrunde Elektroden ausgestanzt und elektrochemisch vermessen. Als Elektrolyt wurde 3M KOH-Lösung verwendet.

Neben der variierten Stöchiometrie wurden außerdem Mischferrite $MM'Fe_4O_8$ ($M, M' = Zn, Co, Mn$ und Ni) ebenfalls in der Mikrowelle dargestellt und wie zuvor elektrochemisch vermessen. Dazu wurde neben dem Elektrolyten KOH an ausgewählten Beispielen außerdem die Ionische Flüssigkeit BMIM-TFSI als Elektrolyt verwendet.

Abstract

The ever-growing world population and the associated need for energy, doing without coal and gas, storing electricity from regenerative sources is becoming more and more important. Various storage options are used to mitigate weather-related volatility. In addition to long-term storage options such as pumped storage with hydroelectric power plants, there are also short-term storage options such as compressed air storage, batteries or capacitors to compensate the fluctuations in the power grid. Supercapacitors are known for their ability during charge and discharge at high currents. They are also known for their high cycle stability. The disadvantage of supercapacitors is the high cost for materials like ruthenium which are often used. Therefore it is important to find inexpensive alternative materials with high specific performance and easy to processing. A inexpensive alternative can be the ferrites, which can be produced using different methods.

This thesis reports about the synthesis of different ferrites MFe_2O_4 ($M = Zn, Co, Mn$ und Ni), which were prepared in a few minutes by using a laboratory microwave. Most established syntheses require several hours to form ferrites, this represents a large reduction in reaction time. The ferrites were analyzed for their surface area and structure. After that the ferrites were then processed into a slurry with carbon black, PVDF and NMP and scraped onto a steel foil. Circular electrodes were punched out of the coated steel foil and measured electrochemically. 3 M KOH solution was used as electrolyte.

In addition to the varied stoichiometry, mixed ferrites $MM'Fe_4O_8$ ($M, M' = Zn, Co, Mn$ and Ni) were also prepared in the microwave and electrochemically measured as before. Moreover to the electrolyte KOH, the ionic liquid BMIM-TFSI was also used as an electrolyte for selected examples.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Superkondensatoren.....	4
2.2	Ferrite als aktives Material	5
2.3	Synthesemöglichkeiten	6
2.4	Stand der Technik	8
2.5	Motivation und Aufgabenstellung	9
3	Methodenteil.....	10
3.1	Stickstoffsorption/ BET-Methode	10
3.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	12
3.3	HRTEM/ EDX.....	14
3.4	Cyclovoltammetrie	16
3.5	Galvanostatische Lade-/Entlade-Messungen.....	18
4	Experimenteller Teil.....	19
4.1	Arbeitstechniken und Analytik	19
4.1.1	Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien.....	19
4.1.2	Mikrowelle	19
4.1.3	Stickstoffsorption	19
4.1.4	Pulver-Röntgendiffraktometrie	20
4.1.5	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie	20
4.1.6	Elektrochemische Messungen	20
4.2	Präparativer Teil	20
4.2.1	Synthese der Ferrite.....	20
4.2.2	Synthese der Mischferrite.....	22
4.2.3	Elektrodenherstellung.....	23
4.2.4	Zellenbau Swagelok-Zelle.....	26
5	Auswertung und Diskussion.....	28

5.1	Zinkferrite	28
5.1.1	Variation der Reaktionstemperatur zur Darstellung der Zinkferrite	28
5.1.1.1	Elementanalyse der verschiedenen Zinkferrite	31
5.1.1.2	HRTEM-Aufnahmen der Zinkferrite	32
5.1.1.3	Elektrochemische Messungen der verschiedenen Zinkferrite.....	38
5.1.1.4	CV-Messungen der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite.....	39
5.1.1.5	GCD-Messungen der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite.....	42
5.1.2	Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung der Zinkferrite	45
5.1.2.1	Elementanalyse der verschiedenen Zinkferrite unter Variation der Stöchiometrie	47
5.1.2.2	HRTEM-Aufnahmen der verschiedenen Zinkferrite unter Variation der Stöchiometrie	48
5.1.2.3	CV-Messungen zu den verschiedenen Zinkferriten unter Variation der Stöchiometrie	54
5.1.2.4	GCD-Messungen zu den verschiedenen Zinkferriten unter Variation der Stöchiometrie	57
5.1.3	Fazit Zinkferrite.....	60
5.2	Cobaltferrite.....	61
5.2.1	Variation der Reaktionstemperatur zur Darstellung der Cobaltferrite	61
5.2.1.1	Elementanalyse der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite	64
5.2.1.2	HRTEM-Aufnahmen der temperaturvariierten Cobaltferrite	65
5.2.1.3	CV-Messungen der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite	70
5.2.1.4	GCD-Messungen der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite	73
5.2.2	Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung der Cobaltferrite	75

5.2.2.1	Elementanalyse der verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie	77
5.2.2.2	HRTEM-Aufnahmen der verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie	78
5.2.2.3	CV-Messungen der verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie	82
5.2.2.4	GCD-Messungen zu den verschiedenen Cobaltferriten unter Variation der Stöchiometrie	85
5.2.3	Fazit Cobaltferrite	87
5.3	Manganferrite	88
5.3.1	Variation der Reaktionstemperatur und stöchiometrischen Zusammensetzung der Manganferrite	89
5.3.1.1	Elementanalyse der verschiedenen Manganferrite unter Variation der Reaktionstemperatur und Stöchiometrie	92
5.3.1.2	HRTEM-Aufnahmen der verschiedenen Manganferriten unter Variation der Temperatur und Stöchiometrie	93
5.3.1.3	CV-Messungen zu den verschiedenen Manganferriten	103
5.3.1.4	GCD-Messungen zu den verschiedenen Manganferriten	107
5.3.2	Fazit Manganferrite	111
5.4	Mischferrite	112
5.4.1	Mischferrite	112
5.4.1.1	Elementanalyse der Mischferrite	118
5.4.1.2	HRTEM-Aufnahmen der Mischferrite	120
5.4.1.3	CV-Messungen der Mischferrite	123
5.4.1.4	GCD-Messungen der Mischferrite	125
5.4.2	Variation der Stöchiometrie von $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	129
5.4.2.1	Elementanalyse der verschiedenen $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	132
5.4.2.2	HRTEM-Aufnahmen der $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	134
5.4.2.3	CV-Messungen der $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$	137

5.4.2.4	GCD-Messungen der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	141
5.4.3	Fazit Mischferrite	143
5.5	Ionische Flüssigkeit als Elektrolyt.....	144
5.5.1	Fazit ionische Flüssigkeit	149
6	Zusammenfassung	150
7	Ausblick	153
8	Literaturverzeichnis.....	155
9	Anhang	161
	Erklärung	163

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Ragone-Diagramm für die verschiedenen Speicherarten (verändert nach ^[18]). 2	
Abbildung 2-1: Klassifizierung der elektrochemischen Kondensatoren (nach ^[29])...... 4	4
Abbildung 2-2: Kristallstruktur der Spinell-Ferrite (a) normaler Spinell (b) inverser Spinell (nach ^[42]). 6	6
Abbildung 3-1: Die verschiedenen Sorptionsisothermen nach IUPAC. ^[69] 11	11
Abbildung 3-2: Röntgenbeugung an zwei Kristallebenen. ^[74] 13	13
Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (nach ^[77]). 15	15
Abbildung 3-4: Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials bei der Aufnahme eines Cyclovoltammogramms(nach ^[89])...... 16	16
Abbildung 3-5: Verlauf der diffusen Doppelschicht nach Stern (nach ^[91]). 17	17
Abbildung 4-1: Aufnahme und schematischer Aufbau einer Swagelok-Zelle. 27	27
Abbildung 5-1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisierten Zinkferriten und Referenzdaten aus der Literatur. ^[99] 29	29
Abbildung 5-2: Stickstoffsorptionsisotherme der Zinkferrite, welche bei 80 °C, 120 °C und 180 °C synthetisiert wurden. 31	31
Abbildung 5-3: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde. 33	33
Abbildung 5-4: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde. 33	33
Abbildung 5-5: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde. 35	35
Abbildung 5-6: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde. 35	35
Abbildung 5-7: TEM-Bild eines Zinkferrite-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde. 37	37
Abbildung 5-8: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde. 37	37
Abbildung 5-9: Cyclovoltammogramm der Probe 120 °C 100% Zn (3 M KOH) bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten. 39	39
Abbildung 5-10: Spezifische Kapazität in mF/g, für die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten. 40	40

Abbildung 5-11: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen der Zinkferrite.	42
Abbildung 5-12: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 180 °C 100% Zn.	43
Abbildung 5-13: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 120 °C 100% Zn.	43
Abbildung 5-14: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 80 °C 100% Zn.	44
Abbildung 5-15: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der selbst hergestellten Zinkferrite unter Variation der Stöchiometrie und Referenzdaten aus der Literatur. ^[95]	46
Abbildung 5-16: Stickstoffsorptionsisothermen der Zinkferrite mit verschiedenen Zinkanteilen.	47
Abbildung 5-17: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Zn-Anteil synthetisiert wurde.	49
Abbildung 5-18: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Zn-Anteil synthetisiert wurde.	50
Abbildung 5-19: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Zn-Anteil synthetisiert wurde.	51
Abbildung 5-20: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Zn-Anteil synthetisiert wurde.	51
Abbildung 5-21: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 40% Zn-Anteil synthetisiert wurde.	52
Abbildung 5-22: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 40% Zn-Anteil synthetisiert wurde.	53
Abbildung 5-23: Spezifische Kapazität in mF/g der unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Zinkferrite in Abhängigkeit der Potentialvorschubgeschwindigkeit.	54
Abbildung 5-24: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen der Zinkferrite.	57
Abbildung 5-25: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 120 °C 100% Zn.	58
Abbildung 5-26: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 120 °C 80% Zn.	58
Abbildung 5-27: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite und Referenzdaten aus der Literatur. ^[109]	62

Abbildung 5-28: Stickstoffsorptionsisotherme der Cobaltferrite, welche bei 80 °C, 120 °C und 180 °C synthetisiert wurden.	64
Abbildung 5-29: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.	65
Abbildung 5-30: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.	66
Abbildung 5-31: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde.	67
Abbildung 5-32: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welcher bei 120 °C synthetisiert wurde.....	67
Abbildung 5-33: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde.	69
Abbildung 5-34: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welcher bei 80 °C synthetisiert wurde.....	69
Abbildung 5-35: Spezifische Kapazität in mF/g, für die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.	71
Abbildung 5-36: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen der Cobaltferrite.	72
Abbildung 5-37: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 180 °C 100% Co.....	73
Abbildung 5-38: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 80 °C 100% Co.....	74
Abbildung 5-39: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der selbst hergestellten Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie und Referenzdaten aus der Literatur. ^[109]	76
Abbildung 5-40: Stickstoffsorptionsisotherme der Cobaltferrite mit verschiedenen Cobaltanteilen.....	77
Abbildung 5-41: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Co-Anteil synthetisiert wurde.	79
Abbildung 5-42: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Co-Anteil synthetisiert wurde.....	79
Abbildung 5-43: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Co-Anteil synthetisiert wurde.	80
Abbildung 5-44: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Co-Anteil synthetisiert wurde.....	81

Abbildung 5-45: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 40% Co-Anteil synthetisiert wurde.	82
Abbildung 5-46: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 40% Co-Anteil synthetisiert wurde.....	82
Abbildung 5-47: Spezifische Kapazität in mF/g, der unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Cobaltferrite in Abhängigkeit der Potentialvorschubgeschwindigkeit.....	83
Abbildung 5-48: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen der Oberfläche.	84
Abbildung 5-49: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 120 °C 100% Co und 120 °C 80% Co.....	85
Abbildung 5-50: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 120 °C 60% Co und 120 °C 40% Co.....	86
Abbildung 5-51: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der selbst hergestellten Manganferrite unter Variation der Stöchiometrie/Temperatur und Referenzdaten aus der Literatur. ^[115]	90
Abbildung 5-52: Stickstoffsorptionsisothermen der Manganferrite.	92
Abbildung 5-53: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.	94
Abbildung 5-54: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.	94
Abbildung 5-55: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde.	96
Abbildung 5-56: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde.	96
Abbildung 5-57: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde.	97
Abbildung 5-58: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde.	98
Abbildung 5-59: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Mn synthetisiert wurde.	99
Abbildung 5-60: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Mn synthetisiert wurde.	100
Abbildung 5-61: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Mn synthetisiert wurde.	101

Abbildung 5-62: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Mn synthetisiert wurde.	102
Abbildung 5-63: TEM-Bild (links) und FFT-Bild (rechts) der Probe 40% Mn-Anteil.	103
Abbildung 5-64: Spezifische Kapazität in mF/g, für die verschiedenen Manganferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.....	104
Abbildung 5-65: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen.	107
Abbildung 5-66: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 80 °C 100% Mn und 120 °C 100% Mn.....	108
Abbildung 5-67: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 180 °C 100% Mn und des kommerziellen Manganferrites.	108
Abbildung 5-68: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 120 °C 80% Mn und 120 °C 60% Mn.....	109
Abbildung 5-69: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 120 °C 40% Mn.	110
Abbildung 5-70: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Mischferrite.	113
Abbildung 5-71: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur. ^[118-119]	114
Abbildung 5-72: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur. ^[120-122]	115
Abbildung 5-73: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur. ^[123-126]	116
Abbildung 5-74: TEM-Bild (links) und HRTEM-Aufnahme (rechts) der Verbindung $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$	120
Abbildung 5-75: TEM-Bild des $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ Partikelagglomerats.....	121
Abbildung 5-76: FFT-Bild (links) und HRTEM-Aufnahme (rechts) der Verbindung $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$	122
Abbildung 5-77: Cyclovoltammogramm der Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.	123
Abbildung 5-78: Berechnete spezifische Kapazität der Mischferrite bei den unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.	124
Abbildung 5-79: Spezifische Kapazität der Proben $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ gegen die Zyklen aufgetragen.....	126

Abbildung 5-80: Spezifische Kapazität der Proben $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ gegen die Zyklen aufgetragen.....	127
Abbildung 5-81: Spezifische Kapazität der Proben $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ gegen die Zyklen aufgetragen.....	128
Abbildung 5-82: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigern aus der Literatur. ^[129-130]	129
Abbildung 5-83: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur. ^[130]	130
Abbildung 5-84: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Proben unter Variation der Stöchiometrie.	131
Abbildung 5-85: Stickstoffsorptionsisothermen der verschiedenen $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	132
Abbildung 5-86: TEM-Bild des $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Partikelagglomerats.....	134
Abbildung 5-87: FFT-Bild (links) und HRTEM-Aufnahme (rechts) der Verbindung $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	135
Abbildung 5-88: TEM-Bild der Verbindung $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	136
Abbildung 5-89: FFT-Bild (links) und HRTEM-Aufnahme (rechts) der Verbindung $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	136
Abbildung 5-90: Cyclovoltammogramme der Probe $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bei den verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.	138
Abbildung 5-91: Berechnete spezifische Kapazität der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6$ und 0.8) bei den unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.....	139
Abbildung 5-92: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen.	140
Abbildung 5-93: Spezifische Kapazität gegen die Zyklen der Proben $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ aufgetragen.....	141
Abbildung 5-94: Spezifische Kapazität gegen die Zyklen der Proben $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ aufgetragen.....	142
Abbildung 5-95: Strukturformel des 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imids (BMIM-TFSI).....	145
Abbildung 5-96: Cyclovoltammogramme der Probe $120 \text{ }^\circ\text{C}$ Co 100% (BMIM-TFSI) bei den verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.	146

Abbildung 5-97: Spezifische Kapazität in Farad pro Gramm, für die Proben, welche mit BMIM-TFSI als Elektrolyt bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten gemessen wurden.....	147
Abbildung 5-98: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s pro innere Oberfläche (BMIM-TFSI als Elektrolyt).....	148
Abbildung 6-1: Schematische Zusammenfassung der Synthese und Analysemethoden der dargestellten Proben.....	151

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Mengenangabe für die verschiedenen Ferrite.....	22
Tabelle 4-2: Mengenangabe für die verschiedenen Mischferrite.....	23
Tabelle 4-3: Gewichte der beladenen Elektroden mit Ferriten und der berechneten aktiven Spezies.....	25
Tabelle 4-4: Gewichte der beladenen Elektroden mit Mischferriten und der berechneten aktiven Spezies.....	26
Tabelle 5-1: BET-Oberfläche der Zinkferrite in Abhängigkeit der Temperatur.....	30
Tabelle 5-2: Ergebnisse der EDX-Analyse der verschiedenen Zinkferrite.....	32
Tabelle 5-3: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (80 °C 100% Zn Probe).	34
Tabelle 5-4: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (120 °C 100% Zn Probe).	36
Tabelle 5-5: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (180 °C 100% Zn Probe).	38
Tabelle 5-6: Spezifische Kapazität in mF/g, für die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.	41
Tabelle 5-7: Ausgewählte Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen.....	45
Tabelle 5-8: BET-Oberfläche der Zinkferrite mit verschiedenen Zinkanteilen.	47
Tabelle 5-9: Ergebnisse der EDX-Analyse zu den verschiedenen Zinkferriten unter Variation der Stöchiometrie.	48
Tabelle 5-10: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (80% Zn Probe).....	50
Tabelle 5-11: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (60% Zn Probe).....	52
Tabelle 5-12 Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus dem 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (40% Zn Probe).....	53
Tabelle 5-13: Spezifische Kapazität in mF/g, der unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Zinkferrite in Abhängigkeit der Potentialvorschubgeschwindigkeit.	56
Tabelle 5-14: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (120 °C 100% Zn, 80% Zn, 60% Zn 40% Zn).....	59
Tabelle 5-15: BET-Oberfläche der Cobaltferrite in Abhängigkeit der Temperatur.....	63
Tabelle 5-16: Ergebnisse der EDX-Analyse der Cobaltferrite, die bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden.....	64

Tabelle 5-17: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (180 °C 100% Co Probe).	66
Tabelle 5-18: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (120 °C 100% Co Probe).	68
Tabelle 5-19: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (80 °C 100% Co Probe).	70
Tabelle 5-20: Spezifische Kapazität mF/g, für die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.	72
Tabelle 5-21: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (180 °C, 120 °C, 80 °C 100% Co).	74
Tabelle 5-22: BET-Oberfläche der Cobaltferrite bei verschiedenen Cobaltanteilen.	76
Tabelle 5-23: Ergebnisse der EDX-Analyse der verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie.	78
Tabelle 5-24: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (80% Co Probe).....	80
Tabelle 5-25: Gitterabstand aus der HRTEM-Aufnahme und berechneter Gitterabstand aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (60% Co Probe).	81
Tabelle 5-26: Spezifische Kapazität in mF/g, der unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Cobaltferrite in Abhängigkeit der Potentialvorschubgeschwindigkeit	84
Tabelle 5-27: Ausgewählte Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (120 °C 100% Co, 80% Co, 60% Co, 40% Co).....	87
Tabelle 5-28: BET-Oberfläche der selbst hergestellten Manganferrite unter Variation der Stöchiometrie und Temperatur.....	91
Tabelle 5-29: Ergebnisse der EDX-Analyse der selbst hergestellten Manganferrite unter Variation der Stöchiometrie und Temperatur.....	92
Tabelle 5-30: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (180 °C 100% Mn Probe).....	95
Tabelle 5-31: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (120 °C 100% Mn Probe).....	97
Tabelle 5-32: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (80 °C 100% Mn Probe).....	98
Tabelle 5-33: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (120 °C 80% Mn Probe).	100

Tabelle 5-34: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (120 °C 60% Mn Probe).....	102
Tabelle 5-35: Spezifische Kapazität in mF/g, der temperaturvariierten Manganferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.....	105
Tabelle 5-36: Spezifische Kapazität in mF/g, für die Manganferrite mit variiertes Stöchiometrie bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.....	106
Tabelle 5-37: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (80 °C, 120 °C, 180 °C 100% Mn).	109
Tabelle 5-38: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (120 °C 100% Mn, 80% Mn, 60% Mn, 40% Mn).	110
Tabelle 5-39: In der Mikrowelle synthetisierte Mischferrite.	112
Tabelle 5-40: BET-Oberfläche der Mischferrite.	117
Tabelle 5-41: BET-Oberflächen der Reinferrite als Vergleich.	117
Tabelle 5-42: Resultate der Mischferrite aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Messung.	119
Tabelle 5-43: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$).....	122
Tabelle 5-44: Berechnete spezifische Kapazität der Mischferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.....	125
Tabelle 5-45: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen der Mischferrite.....	128
Tabelle 5-46: BET-Oberflächen der verschiedenen $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit Literaturvergleich.	132
Tabelle 5-47: Resultate der Proben $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie Messung.....	133
Tabelle 5-48: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$).	135
Tabelle 5-49: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$).	137
Tabelle 5-50: Berechnete spezifische Kapazität der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6$ und 0.8) bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.....	139
Tabelle 5-51: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	142
Tabelle 5-52: Berechnete spezifische Kapazität bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten bei Einsatz von BMIM-TFSI als Elektrolyt.	147

Tabelle 9-1: Chemikalienliste 161

Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer, Emmett und Teller
BMIM-TFSI	1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
CCD	Charge-Coupled-Device, ladungsgekoppeltes Bauelement
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	Chemical Vapour Deposition, chemische Gasphasenabscheidung
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, energiedispersive Röntgenspektroskopie
FFT	Fast Fourier Transformation, schnelle Fourier-Transformation
GCD	Galvanostatic Charge Discharge
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy, hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IUPAC	International union of pure and applied chemistry
KOZ	Koordinationszahl
NEC	Nippon Electric Company
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
rpm	Revolutions per minute, Umdrehungen pro Minute
TEM	Transmission electron microscopy, Transmissionselektronenmikroskopie

1 Einleitung

Das stete Wachstum der Weltbevölkerung auf über 8 Milliarden Menschen, der immer weiter steigende Bedarf an Energie und der daraus resultierenden Belastung für die Umwelt stellen Regierungen sowie die Wissenschaft vor große Probleme.^[1-2] Als Energiequelle werden immer noch zu großen Teilen fossile Brennstoffe eingesetzt, welche bei ihrer Verbrennung giftige Stickoxide, Schwefeloxide und große Mengen Kohlenstoffdioxid freisetzen. Die große Menge an Emissionen verschlechtert lokal die Luftqualität und trägt global zur Erderwärmung bei.^[3-4] Um ein weiteres Voranschreiten der Erderwärmung und Schädigung der Umwelt zu verhindern, wird viel Kraft in die Forschung von erneuerbaren Energien gesetzt.^[5] Dabei ist die elektrische Energie die hochwertigste Energie, da sie einfach in andere Energien umwandelbar ist.^[6] Diese Energie aus den erneuerbaren Energien, wie Photovoltaik, Windkraft oder Wasserkraft, ist abhängig vom Wetter.^[7] Durch ihre Abhängigkeit vom Wetter und der damit verbundenen Volatilität ist die Energieerzeugung aus diesen Quellen schwer planbar. Die Energie sollte aus diesem Grund kurz- und langfristig gespeichert werden, um sie dann zu nutzen, wenn sie benötigt wird.^[8] Außerdem ist eine gleichbleibende Stromversorgung, welche das Stromnetz nicht belastet und zu jeder Tageszeit Strom liefert, essentiell.^[9-10] Um diese Netzstabilität zu gewährleisten werden eine viel Zahl von Speichern vonnöten sein.^[11] Die Speichermöglichkeiten werden in Kurz- und Langzeitspeicher eingeteilt. Langzeitspeicher können je nach Standort für mehrere Tage die Energie speichern. Beispiele dafür sind Pumpspeicher oder aber Wasserkraftanlagen bei denen das Wasser bergauf in einen Stausee gepumpt wird und bei Bedarf durch Turbinen, zur Stromerzeugung, abgelassen werden kann.^[12] Kurzzeitspeicher sind für die Speicherung für wenige Stunden bis zu einem Tag gedacht und sollen kurzfristige Schwankungen im Stromnetz ausgleichen. Dazu gehören Druckluftspeicher, Schwungmassenspeicher, Batterien und Kondensatoren.^[12]

Auch der Trend, dass jedes elektronische Gerät mittlerweile als tragbar, ohne direkten Anschluss ans Stromnetz angeboten wird, setzt gute Speichermöglichkeiten für diese Geräte voraus. In den meisten Fällen kommen dabei Li-Ionen-Batterien zum Einsatz, aber auch Kondensatoren werden eingesetzt.^[13-15] Darüber hinaus werden sie eingesetzt, um den Speicherzustand auf Dynamic Random Access Memory Speicherbausteinen zu sichern, da diese ohne Strom die gespeicherten Informationen verlieren.^[16] Auch in der Formel 1 kamen Superkondensatoren im Zusammenhang mit dem KERS (Kinetic Energy

Recovery Systems) zum Einsatz. Hierbei wird durch Rekuperation Energie zurück gewonnen und in Superkondensatoren gespeichert, welche dann wieder beim Beschleunigen eingesetzt werden kann.^[17] Auf Grund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten und des erkannten Potentials wurde in der näheren Vergangenheit intensiv an Kondensatoren bzw. elektrochemischen Kondensatoren (Superkondensatoren) geforscht. Mit ihren Eigenschaften, wie schnelle Aufnahme und Abgabe von Ladung, wobei hohe Ströme toleriert werden, sowie hohe Zyklenfestigkeit, schließen sie die Lücke zwischen Akkumulator und Kondensator (siehe Abbildung 1-1).^[14, 18-19]

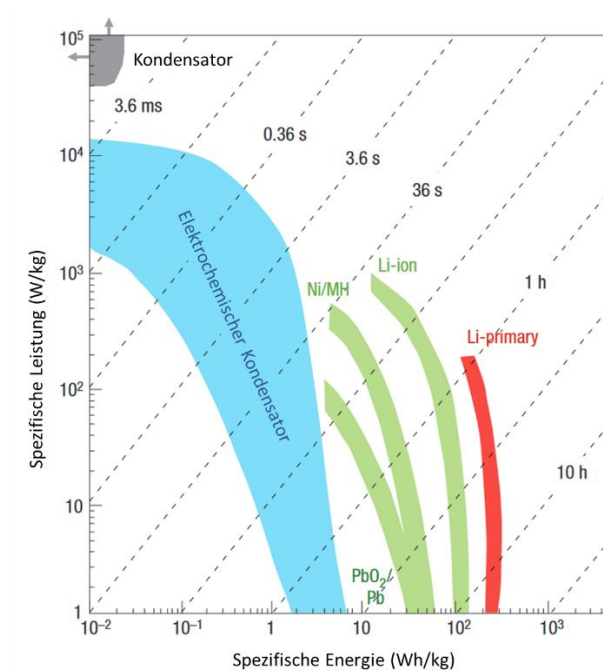


Abbildung 1-1: Ragone-Diagramm für die verschiedenen Speicherarten (verändert nach^[18]).

Wie aus der Abbildung 1-1 ersichtlich wird, haben die Superkondensatoren eine geringere spezifische Energie als Akkumulatoren. Aber Ihre spezifische Leistung übertrifft die des Akkumulators. Des Weiteren unterscheiden sich die Ladezeiten grundlegend. So können Superkondensatoren in wenigen Sekunden geladen und auch wieder entladen werden. Batterien hingegen können im Vergleich dazu sehr viel langsamer geladen werden.^[14, 18] Aus diesem Grund sind Verbesserungen der spezifischen Energie notwendig, um den Anforderungen des Marktes gerecht zu werden. Aber auch die Kosten für solche Superkondensatoren sind dabei nicht außer Acht zu lassen. Hier werden häufig teure Rohstoffe wie Ruthenium verwendet.^[18] Deswegen ist es von großer Bedeutung Materialien zu finden, die kostengünstig, einfach zu verarbeiten sind und bei weiterhin

hoher spezifischer Leistung, um der schnellen Ladungsspeicherung gerecht zu werden.^[20] Ein vielversprechender Kandidat ist dabei die Materialklasse der Ferrite, welche sich einfach mit unterschiedlichen Methoden herstellen lässt. Zur Auswahl stehen dabei hydrothermale oder thermische Synthesen und Sol-Gel-Prozesse.^[21-23] Eine kostengünstige und sehr schnelle Methode könnte hierbei die Mikrowellensynthese sein, da die Reaktionszeit im Vergleich zur hydrothermalen Synthese, in der Regel kürzer ist und das Reaktionsgemisch direkter aufgeheizt wird, was somit zu einer Energieersparnis führt.^[24]

2 Grundlagen

2.1 Superkondensatoren

Die Firma Nippon Electric Company (NEC) prägte den Namen Superkondensator in den 1990er Jahren. Dabei begannen erste Versuche zu Kondensatoren bereits im Zeitalter des Barock. Ewald von Kleist und Pieter van Musschenbroek konnten erstmals mit ihrer Verstärkerflasche oder auch Leidnerflasche 1745/46 elektrische Entladung auf ihrer Haut spüren. Dies gilt als erster brauchbarer Kondensator.^[25]

Über die Jahre hinweg wurden die Kondensatoren weiterentwickelt. In den 1970er Jahren produzierte die Firma NEC ihren ersten kommerziellen Doppelschichtkondensator unter dem Namen Superkondensator.^[25] B. Conway betrieb Grundlagenforschung mit dotierten Rutheniumoxid Elektroden, um das pseudokapazitive Verhalten des Redox-Prozesses besser zu verstehen. In der Publikation dazu definierte er die Unterschiede zwischen Batterie und Superkondensator. Dabei unterteilte er die Superkondensatoren in Doppelschichtkondensatoren (elektrostatischer Anteil überwiegt) und Pseudokondensatoren (elektrochemischer Anteil überwiegt).^[26-27] Werden das doppelschicht- und pseudokapazitive Verhalten kombiniert spricht man von Hybridkondensatoren (siehe Abbildung 2-1).^[28]

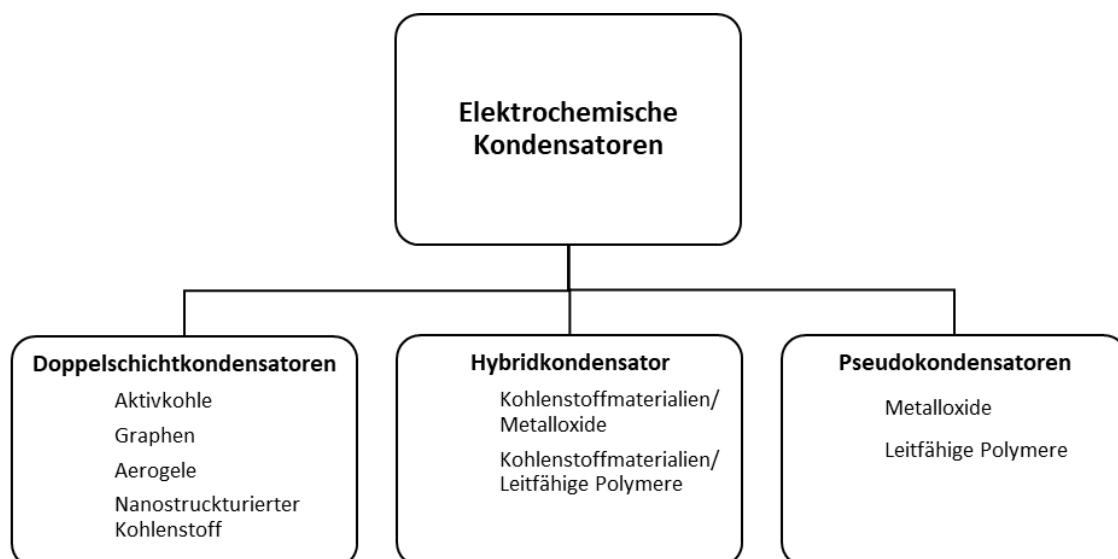


Abbildung 2-1: Klassifizierung der elektrochemischen Kondensatoren (nach^[29]).

Am ältesten und am weitesten erforscht sind die Doppelschichtkondensatoren. Bei dieser Form des Kondensators wird die Ladung, unter Ausbildung einer Doppelschicht,

zwischen Elektrode und Elektrolyt gespeichert. Als Elektrodenmaterial werden dabei hochporöse Kohlenstoffmaterialien unterschiedlicher Eigenschaften eingesetzt.^[30-31]

In Pseudokondensatoren wird der größte Anteil der Ladung durch schnelle, reversible Redoxreaktionen auf der Oberfläche liegendem aktiven Material gespeichert. Der Unterschied zum Doppelschichtkondensator liegt darin, dass dieser Kondensator die Kapazität nicht über Elektrostatik generiert, sondern ein elektrochemischer Ladungsübertragungsprozess stattfindet, weshalb die Bezeichnung Pseudokapazität gewählt wurde. Als Materialien werden Metalloxide (z.B. Rutheniumoxid) und leitfähige Polymere (z.B. Polyanilin und Polypyrrol) verwendet. Der Unterschied zum Akkumulator liegt in der Energiedichte, Lade- und Entladegeschwindigkeit und Zyklenstabilität.^[29, 32-33]

2.2 Ferrite als aktives Material

Wie schon im vorigen Kapitel gezeigt, werden Metalloxide (z.B. RuO_2 , MnO_2 , PbO_2 , NiO_x und Fe_3O_4) als aktives Material für die Elektroden in Pseudokondensatoren verwendet, da diese an der Oberfläche schnelle Redoxreaktionen eingehen können. Dadurch können sie den Doppelschichtkondensatoren überlegen sein. Einziger Nachteil ist die zum Teil kürzere Langzeitstabilität, ausgelöst durch ungewollte Redoxprozesse. Deshalb wird in der Forschung an Strategien zur höheren Langzeitstabilität und besseren Zyklenfestigkeit geforscht.^[34-37]

Das am besten erforschte Metalloxid, das als Elektrodenmaterial für die Anwendung in Superkondensatoren eingesetzt wird, ist Rutheniumoxid. Es ist äußerst langzeitstabil, weist eine hohe Zyklierbarkeit auf und hat dabei eine theoretische Pseudokapazität von über 1300 F/g. Ein großer Nachteil liegt jedoch im Rohstoffpreis für Ruthenium. Auf Grund der hohen Kosten wird nach Alternativmaterialien gesucht, welche ähnlich gute Eigenschaften aufweisen, aber günstiger sind.^[34, 38-39]

Neben den bereits erwähnten Metalloxiden werden gemischte Metalloxide in der Form AB_2O_4 als potenziell gut einsetzbar angesehen, da sie unterschiedliche Oxidationsstufen besitzen, welche für die Redoxprozesse beim Speichervorgang notwendig sind. Ein Beispiel hierfür sind Ferrite (MFe_2O_4 M = Zn, Co, Mn, Ni etc.) mit Spinellstruktur. Diese sind sehr viel günstiger, elektrisch leitfähig, elektrochemisch aktiv und nicht umweltschädlich.^[40-41]

In Abbildung 2-2 sind die Kristallstrukturen des Ferrits dargestellt. Kristallstruktur (a) zeigt die normale Spinellstruktur. Hierbei ist das Eisen-Kation Fe^{3+} oktaedrisch und weitere Metallkationen M^{2+} tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Bei der inversen Spinellstruktur (b) nehmen M^{2+} -Kationen und Eisen-Kationen sowohl die Oktaeder-Position als auch die Tetraeder-Position ein. Dies geschieht immer im Gleichgewicht zueinander.^[42-43]

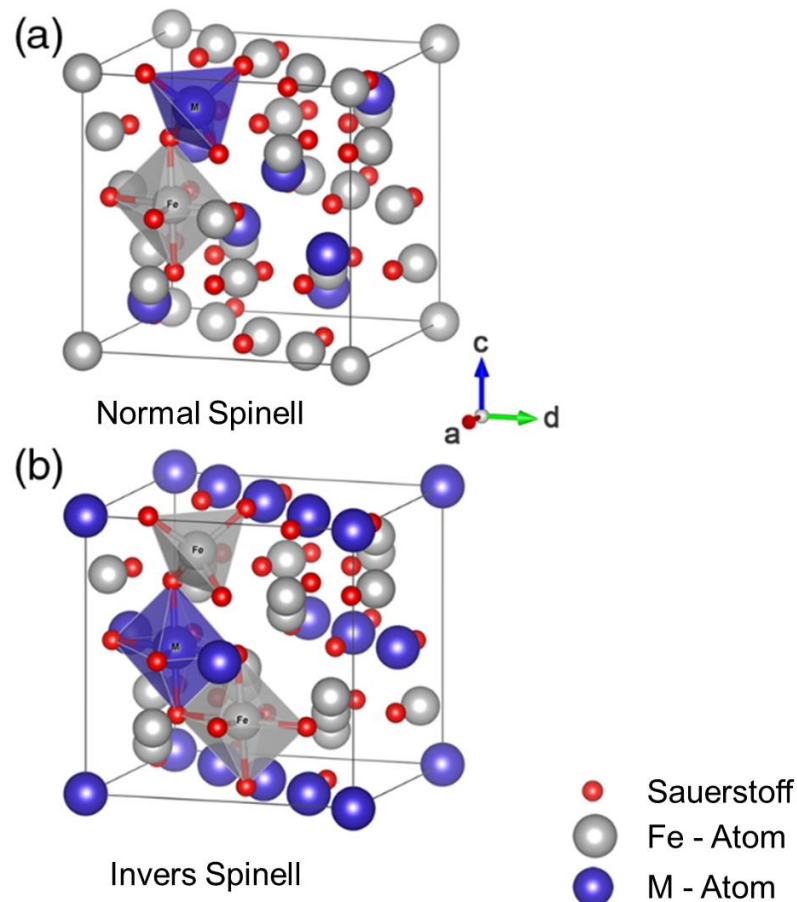


Abbildung 2-2: Kristallstruktur der Spinell-Ferrite (a) normaler Spinell (b) inverser Spinell (nach^[42]).

Auf Grund dieser unterschiedlich koordinierten Metallatome in der Kristallstruktur ist davon auszugehen, dass diese auch an den oberflächennahen Redoxprozessen involviert sind. Dies konnte bislang jedoch nicht wissenschaftlich belegt werden.^[44]

2.3 Synthesemöglichkeiten

Nachdem im vorigen Kapitel das Potential der Ferrite hervorgehoben wurde, soll es in diesem Kapitel um die möglichen Syntheserouten gehen. Zu den „bottom up“ Methoden

gehören Fällung^[45], hydrothermale^[46-48]/ solvothermale^[49-50] Synthese, Sol-Gel^[51-52], thermische^[53] Synthese und Mikrowellen^[54] unterstützte Synthese sowie das Aufdampfen aus der Gasphase^[55] (chemical vapour deposition, CVD). Als „top-down“ Synthesetechnik stehen Kugelmühlen^[56] und die Laserablation^[57] zur Verfügung.

Die am häufigsten angewendeten Methoden sind die „bottom up“ Methoden. Auf einige soll hier genauer eingegangen werden. Bei der Fällung werden erst die entsprechenden Salze gelöst und im Anschluss mit Hydroxid gefällt. Hierbei muss meist noch ein Calcinierschritt nachgeschaltet werden, um das kristalline Ferrit zu erhalten.^[45] Auch bei der Hydrothermalmethode werden die entsprechenden Salze gelöst, der pH-Wert mit Natriumhydroxid eingestellt und das Gemisch anschließend in einem Autoklaven verschlossen. Die erhöhte Temperatur und der erhöhte Druck führen zur Fällung des schlecht löslichen Ferrits (10^{-7} mol/l).^[58] Bis sich die Partikel gebildet haben, dauert es in der Regel mehrere Stunden.^[46] Analog dazu wird bei der solvothermalen Methode ein Lösungsmittel anstelle von Wasser verwendet.^[49]

Bei der Sol-Gel Methode werden Metallsalze in Wasser gelöst und anschließend mit Zitronensäure komplexiert. Danach wird häufig der pH-Wert eingestellt (Ammoniaklösung, pH 7) und das Wasser langsam verdampft. Im nächsten Schritt wird der Rückstand dann in einem Ofen calciniert.^[51]

Eine noch nicht sehr verbreitete Methode ist die Synthese von Ferriten mithilfe einer Labormikrowelle. Diese Methode ähnelt der hydrothermalen Methode, da auch hier unter Druck und Temperatur die Ferritpartikel aus der Lösung ausfallen. Der große Unterschied ist aber die sehr schnelle Aufheizzeit von ein bis zwei Minuten, was die Reaktionszeit sehr verkürzt. Währenddessen kann gerührt werden, was zu einer gleichbleibenden Temperatur im Reaktionsgemisch und zu weniger Agglomeration führt. Außerdem lässt sich die Temperatur sehr genau steuern und der Verlauf des Druckes beobachten. All diese Aspekte sind gegenüber den herkömmlichen Methoden und den damit verbunden Heizmethoden von Vorteil, da die Mikrowellensynthese weniger Energie benötigt und trotzdem schneller ist.^[59]

2.4 Stand der Technik

Bis zum heutigen Zeitpunkt konnten einige Forschungsgruppen zeigen, dass ihre Ferrite in den Superkondensatoren gute Ergebnisse in Form von hoher spezifischer Kapazität und Langzeitstabilität zeigen. Ferrite kommen neben dem Einsatz in Superkondensatoren auch in der Wasseraufbereitung^[60], in Sensoren^[61], der Medikamentenabgabe^[62] an den Körper und bei der Hyperthermie^[63] von Krebszellen zum Einsatz.

Zinkferrite als aktives Material in Superkondensatoren haben eine theoretische Kapazität von bis zu 2600 F/g.^[13] Je nach Präparation des jeweiligen Ferrits (siehe verschiedene Synthesemöglichkeiten Kapitel 2.3), die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (glatte Oberfläche, nanostrukturiert, hierarchische Struktur), der verschiedenen Elektrolyte (basisch, neutral, sauer), dem Messbereich und dem Messaufbau werden unterschiedliche Messergebnisse erhalten. Deshalb ist es äußerst schwierig die Messergebnisse aus der Literatur zu vergleichen, da alle Parameter meistens nicht übereinstimmen.

Die Arbeitsgruppe um Liu konnte mit ihrem hierarchisch aufgebauten Elektrodenmaterial, auf welchem das Zinkferrit eingebaut ist, bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s und 2 M KOH-Lösung als Elektrolyten, eine Kapazität von 137.3 F/g messen.^[64] Ein weiteres Beispiel konnte die Arbeitsgruppe um Raut zeigen. In ihrem Beispiel wurde mittels dip coating in situ Zinkferrit auf Carbonnanotubes (CNT) aufgebracht. Bei der Kapazitätsmessung wurde Polyvinylalkohol mit Lithiumchlorid als Elektrolyt verwendet. Hierbei wurden Kapazitäten von 92 F/g erhalten.^[65]

Auch für die Cobaltferrite konnten ein paar Beispiele gefunden werden. Die Cobaltferrite von Kennaz et al. wurden bei 200 °C im Autoklaven erhalten, anschließend zu einer Paste verarbeitet und auf einen Nickelschaum aufgetragen. Bei den elektrochemischen Messungen wurde 6 M KOH-Lösung als Elektrolyt verwendet. Hierbei wurden spezifische Kapazitäten von 429 F/g erhalten.^[23] Ein weiteres Beispiel ist aus der Arbeitsgruppe um Kumbhar, welche ein direktes Verfahren verwendet, bei dem der Film direkt auf dem Edelstahl-Substrat wächst und die Schichtdicke über die Zeit reguliert werden kann. Beim Calcinieren der Probe bilden sich einzelne Nanoflocken auf dem Substrat. In den elektrochemischen Untersuchungen konnte bei 5 mV/s in 1 M NaOH eine spezifische Kapazität von 366 F/g erreicht werden.^[66]

Die nächsten Beispiele zeigen Manganferrite als aktives Material im Einsatz als Kondensatormaterial. Li et al. konnte ein Manganferrit hydrothermal auf Graphen

synthetisieren, welches anschließend als Paste mit Carbon Black und PVDF auf eine Titanfolie aufgetragen wurde. Die so getrocknete Elektrode wurde anschließend mit 1 M Na_2SO_4 als Elektrolyt vermessen und zeigte dabei eine Kapazität von 221 F/g.^[67] Auch die Forschungsgruppe um Kuo setzt in ihrem Beispiel ein Kohlenstoffträgermaterial ein welches aus dem vorher aus MnSO_4 und FeCl_3 hergestellten Manganferrit gemischt wurde. Anschließend wurde aus der fertigen Mischung mit Carbon Black, PVDF eine Paste angefertigt und auf eine Titanfolie gebracht. Diese Elektrode wurde mit 1 M NaCl -Lösung als Elektrolyt vermessen und wies dabei eine spezifische Kapazität von 56 F/g auf.^[44]

Anhand der gezeigten Beispiele konnte gezeigt werden, dass unter den verschiedenen Ferriten eine große Streuung der Kapazitäten vorliegt, aber auch innerhalb des gleichen Ferrits zeigen die Kapazitäten große Unterschiede. Dies liegt an den sehr verschiedenen Präparationsmöglichkeiten, welche jede für sich einen Einfluss auf die Kapazität hat.

2.5 Motivation und Aufgabenstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Ferriten als aktives Material für die Anwendung in Superkondensatoren, die in der Mikrowelle synthetisiert werden. Die Vorteile dabei sind eine direktere Wärmezufuhr mit signifikanter Verkürzung der Synthesezeit, was Energie spart und zu einer größeren inneren Oberfläche der Partikel führt. Dabei soll untersucht werden, wie sich die Synthesetemperatur und Variation der Stöchiometrie auf die Ferrite auswirkt. Die Struktur der Ferrite soll dabei mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und der energiedispersiven Röntgenspektroskopie untersucht werden. Außerdem soll mit Hilfe der Stickstoffsorption die innere Oberfläche bestimmt werden.

Für einen ersten Vergleich der Ferrite sollen möglichst einfache Elektroden für elektrochemische Vergleichsmessungen präpariert werden. Dabei steht eine möglichst kostengünstige, umweltfreundliche, einfache und wiederholbare Präparation im Vordergrund. Anschließend werden mit Cyclovoltammetrie und Lade-/Entlade-Messungen die elektrochemischen Eigenschaften herausgestellt. Darauf aufbauend sollen auch Untersuchungen zu Mischferriten gemacht werden, welches eine erfolgreiche Synthese voraussetzt. Dazu soll untersucht werden, wie gemischte Ferrite sich im Vergleich zu den reinen Ferriten unterscheiden und was eine Variation in der Stöchiometrie für einen Effekt darauf hat. Um eine Vergleichbarkeit sicherzustellen,

sollen auch die Mischferrite mit denselben analytischen Methoden untersucht werden. Zum direkten Vergleich und besseren Vergleichbarkeit sollen kommerziell erhältliche Ferrite ebenfalls präpariert und elektrochemisch untersucht werden.

3 Methodenteil

3.1 Stickstoffsorption/ BET-Methode

Mittels Stickstoffsorption lassen sich durch Adsorption und Desorption von Stickstoff Stickstoffisothermen aufnehmen. Die Stickstoffisotherme zeigt die Menge an Stickstoff, welche bei der Siedetemperatur von Stickstoff aufgenommen und wieder abgegeben wird. Aus diesen Stickstoffisothermen lassen sich mittels BET-Methode, benannt nach ihren Entwicklern Brunauer, Emmett und Teller, das Porenvolumen und die innere Oberfläche von porösen Feststoffen bestimmen. Dazu wird die Probe in einem Probenröhrchen vollständig unter Vakuum gesetzt und anschließend eine definierte Mengen Stickstoff über die Probe geleitet. Hierbei bildet sich als erstes eine Monolage auf der Probe aus. Adsorbiert weiterer Stickstoff, kommt es zur mehrschichtigen Adsorption und mit Stickstoff-Stickstoff-Wechselwirkung. Nachdem für die entsprechenden Drücke Messwerte für die Adsorptionsisotherme aufgenommen wurden, wird der Druck im Anschluss wieder erniedrigt und die Desorptionsisotherme aufgenommen. Danach wird mithilfe der Isothermen die Menge an Stickstoff ermittelt, welcher auf der Oberfläche adsorbiert wurde. Mittels BET-Gleichung (Gleichung 1) kann aus der Adsorptionsisotherme die spezifische Oberfläche bestimmt werden:^[68-70]

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_{mono}c} + \frac{c - 1}{v_{mono}c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \mathbf{1}$$

$$c = e^{\frac{E_{mono} - E_i}{RT}}$$

p = Gleichgewichtsdruck, p_0 = Sättigungsdampfdruck, v = adsorbiertes Volumen, v_{mono} = adsorbiertes Gasvolumen einer Monolage, E_{mono} = Adsorptionsenergie der Monoschicht, E_i = Adsorptionsenergie für jede weitere Mehrschichtisorption, R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur

Wird $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ aufgetragen, lässt sich graphisch das Volumen der adsorbierten Monolage bestimmen. Aus der Steigung kann dann der Parameter c bestimmt werden.

Dieser sollte immer positiv sein. Am Schnittpunkt mit der y-Achse lässt sich v_{mono} bestimmen. Unter der Annahme, dass die Poren zylindrisch aufgebaut sind, kann von der Porenoberfläche und dem Porenvolumen auf die Porendurchmesser geschlossen werden.^[68-70]

Um die am Anfang des Kapitels beschriebenen Adsorptionsisothermen zu klassifizieren, wurden von der IUPAC 1985 unterschiedliche Typen von Isothermen definiert. In Abbildung 3-1 sind die sechs Grundtypen gezeigt.^[69]

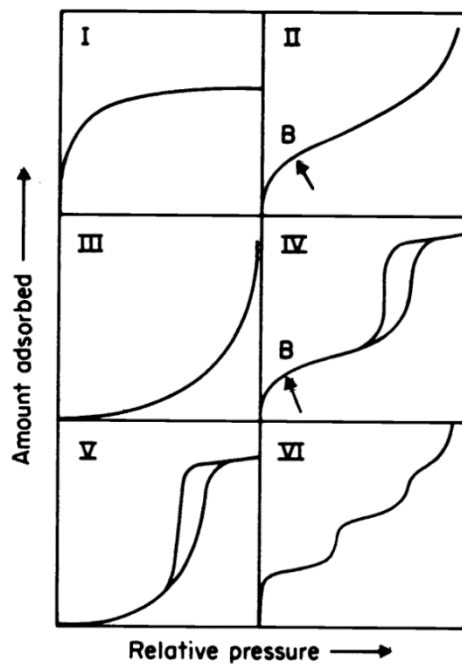


Abbildung 3-1: Die verschiedenen Sorptionsisothermen nach IUPAC.^[69]

Typ I entspricht einer Langmuir-Isotherme. Diese zeigt bei niedrigen Drücken einen annähernd linearen Anstieg. Bei höheren Drücken weist die Isotherme einen Sättigungszustand auf, welcher bei maximaler Sättigung parallel zur x-Achse verläuft. Eine Besonderheit bei der Langmuir-Isotherme ist, dass sie nur die Adsorption einer Monoschicht berücksichtigt und keine Porenkondensation oder Mehrschichtadsorption.

Typ II zeigt im Unterschied zur Langmuir-Isotherme eine Mehrschichtadsorption. Dabei nähert sich die Isotherme keinem Sättigungszustand an.

Typ III Isothermen weisen eine Mehrschichtadsorption auf. Die bereits adsorbierten Moleküle begünstigen jede weitere Adsorption. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorptiv größer als zum Adsorbens.

Typ IV Isothermen zeigen ähnlich wie bei der Typ II Isotherme eine Mehrschichtadsorption. Der Unterschied liegt in der Adsorptions- und Desorptionskurve, welche nicht aufeinander liegen. Diese Besonderheit tritt auf, wenn es zur Porenkondensation kommt.

Typ V Isothermen weisen ebenfalls eine begünstigte Mehrschichtadsorption auf wie bei Typ III. Hierbei sind die Adsorptions- und Desorptionsisothermen unterschiedlich.

Typ VI Isotherme zeigt eine stufenartige Mehrschichtadsorption an einer nicht porösen Oberfläche.

Anhand der aufgenommenen Menge an Stickstoff lässt sich abschätzen, welche Art von Poren im Mittel vorhanden sind. Wird im Bereich vor $0.1 \frac{p}{p_0}$ im Verhältnis viel Stickstoff adsorbiert, geht man davon aus, dass es sich um Mikroporen mit einer Größe von <2 nm handelt. Kommt es hingegen im Bereich zwischen $0.3 \frac{p}{p_0}$ und $0.9 \frac{p}{p_0}$ zu starker Stickstoffaufnahme, handelt es sich um Mesoporen mit einer Porengröße zwischen 5–50 nm. Bei starker Stickstoffaufnahme in dem Bereich handelt es sich um eine sogenannte Adsorptionshysterese, die durch Kapillarkondensation in den Mesoporen auftritt. Auf Grund der Kapillarkondensation kommt es bei Verringerung des Sättigungsdampfdruck zu einer verzögerten Desorption, welches sich in der Hysterese zeigt. Dies passiert auf Grund der Kapillarkräfte erst bei niedrigeren Sättigungsdampfdrücken, welche die Mesoporen sich schlagartig entleeren lassen. Im Bereich über $0.9 \frac{p}{p_0}$ spricht man von Makroporen, die eine Porengröße von über 50 nm aufweisen.^[69, 71]

3.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Bei der Röntgen-Pulverdiffraktometrie wird Röntgenstrahlung an kristallinen Proben gebeugt. Dabei zeigt sich für die Probe ein charakteristisches Beugungsmuster. Diese Beugungsmuster kommen durch die unterschiedlichen Kristallebenen im Kristallgitter zustande, welche auf der Bragg-Reflexion am Kristallgitter beruhen. Hierbei führt Interferenz immer wieder zu Verstärkung und Auslöschung der Strahlung, welches dann das charakteristische Beugungsmuster zur Folge hat. Wichtig ist dabei, dass die eingesetzte Röntgenstrahlung im gleichen Wellenlängenbereich liegt wie die zu vermessenen Gitterabstände im Kristall.^[72-73]

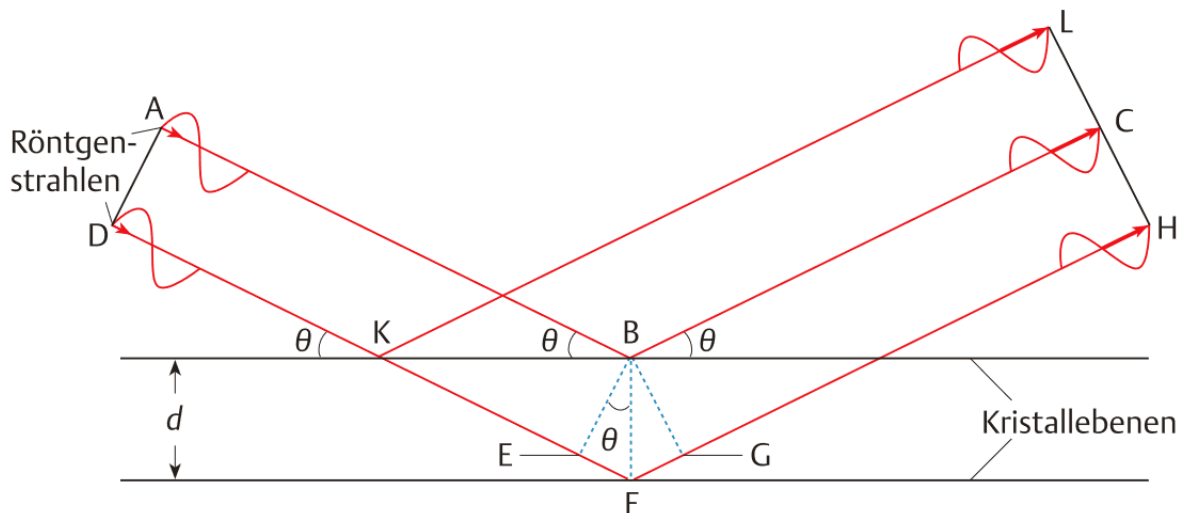


Abbildung 3-2: Röntgenbeugung an zwei Kristallebenen.^[74]

Mithilfe der Bragg-Gleichung (Gleichung 2) lässt sich die Position der Intensitätsmaxima berechnen. Dabei ist die Position proportional zur Kristallebene:

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

n = natürliche Zahl (1,2,3...), λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d = Gitterabstand unter den Kristallebenen, θ = Einstrahlwinkel.

Neben Positionen der Intensitätsmaxima, welche auf die Kristallebenenabstände zurückzuführen sind, lassen sich auch aus der Intensität und Breite der Reflexe Rückschlüsse auf die Kristallitgröße ziehen. Mit der Scherrer-Gleichung wird dieser Zusammenhang auch mathematisch beschrieben (siehe Gleichung 3). Mit der Scherrer-Gleichung lässt sich die mittlere Kristallitgröße aus der Scherrer-Konstante, der Wellenlänge, des Einstrahlwinkels und der Halblinienbreite berechnen. Im Kristallitbereich von 100–200 nm zeigt die Scherrer-Gleichung eine gute Übereinstimmung. Außerhalb dieses Bereichs kann es Abweichungen kommen, welche abhängig vom Gerät, der Probe und dem Signal zu Rauschverhältnis ist.^[75]

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{B_{hkl} \cos(\theta)} \quad 3$$

D_{hkl} = mittlere Kristallitgröße, k = Scherrer-Konstante/ Scherrer-Formfaktor (abhängig von der Form der Kristallite, $k = 0.8-1.0$), λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, B_{hkl} = Halblinienbreite und θ = Einstrahlwinkel

3.3 HRTEM/ EDX

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) ist eine Spezialform der Transmissionselektronenmikroskopie. Mit dieser Analyseverfahren lassen sich kristalline Proben auf ihre kristallographische Struktur untersuchen. Dabei ist die Auflösung so hoch, dass man Aufschluss bis auf die atomare Ebene bekommt. Dazu muss die Probe sehr dünn (< 100 nm) und elektronentransparent sein. Zur Untersuchung der Probe wird ein hochbeschleunigter Elektronenstrahl verwendet, welcher auf die Probe fokussiert wird. Um möglichst wenig Ablenkung der Elektronen und einen guten Fokus zu gewährleisten, findet dies unter Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-5} mbar) statt.^[76-77] In Abbildung 3-3 ist der schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops dargestellt.

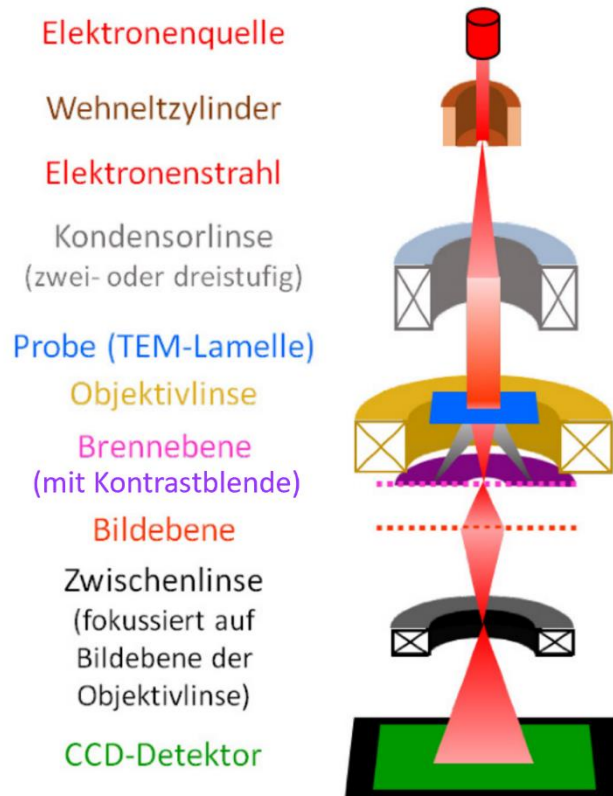


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (nach^[77]).

Als Elektronenquelle kommt dabei häufig eine Glühkathode in Form eines Wolframdrahts oder Lanthanhexaboridstabs zum Einsatz, welche unter Hochspannung betrieben wird.^[78-80] Durch die Kondensorlinsen, welche zwei- oder dreistufig sein können, wird der Elektronenstrahl auf die Probe ausgerichtet und fokussiert (Rasterbetrieb). Im normalen TEM-Modus wird der beobachtete Probenbereich homogen bestrahlt.^[81-82] Unterhalb der Kondensorlinsen befindet sich die durchstrahlte Probe und darunter wiederum die Objektivlinse. Nach der Objektivlinse wird ein erstes Zwischenbild projiziert, welches um das 20- bis 50-fache vergrößert ist. Die weitere Vergrößerung erfolgt dann über weitere Zwischenlinsen und schließt mit einer Projektionslinse ab.^[83] Im Anschluss treffen die restlichen Strahlen auf den CCD-Detektor (charge-coupled-device), welcher dann digitalisiert in Graustufen ein Bild darstellt.^[84]

Bei der Transmission der Elektronen tritt neben der elastischen Streuung, welche den Kontrast und Schärfe des Bildes verbessern, auch unelastische Streuung auf. Eine unelastische Streuung von Elektronen hingegen hat den gegenteiligen Effekt, da sie auf Grund der Interaktion mit der Probe Energie verloren hat.^[85] Neben dieser unterschiedlichen Streuung können auch mithilfe des Elektronenstrahls, kernnahe

Elektronen aus der Probe heraus geschlagen werden. Die entstanden Löcher werden dann aus einem energetisch höher liegendem Elektron aufgefüllt. Die überschüssige Energie wird dabei in Form von Röntgenstrahlung emittiert und ist charakteristisch für jedes Element, welches auf die beteiligten Energieniveaus zurückzuführen ist. Diese Methode wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy EDX) bezeichnet.^[86] Im entsprechenden „scanning mode“ lassen sich einzelne Partikel auf ihre Zusammensetzung analysieren. Dabei wird der Partikel linienförmig gescannt und die Daten aufgenommen. Je häufiger die Partikel und je großflächiger gescannt wird, desto verlässlicher werden diese Ergebnisse.^[87]

3.4 Cyclovoltammetrie

Die Voltammetrie ist eine Messmethode zur qualitativen und quantitativen Analyse eines elektrochemischen Systems. Dabei wird ein Elektrodenpotential vorgegeben und der daraus resultierende Strom in Abhängigkeit davon aufgenommen.^[88] Bei der Cyclovoltammetrie (CV) wird mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ mehrfach das Potential zwischen dem kathodischen E_k und dem anodischen Potential E_a verändert. Durch die zeitliche Auftragung wird ein Kurvenlauf wie in Abbildung 3-4 erhalten. Dieser Kurvenverlauf zeigt eine Dreiecksspannung, weshalb die Methode auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet wird.^[89]

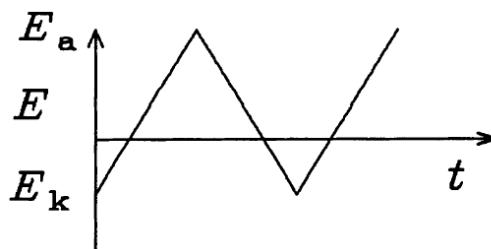


Abbildung 3-4: Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials bei der Aufnahme eines Cyclovoltammogramms (nach^[89]).

Die durch die Elektrode fließenden Ströme, lassen sich dabei in zwei Ströme einteilen. Der kapazitive Strom hat ein Umladen der elektrolytischen Doppelschicht zur Folge und sollte im Idealfall nur von v abhängig sein und sich nicht ändern. Wird in so einem System (Metall/wässrige Lösung) die Elektrode negativ aufgeladen, tritt in der Nähe zur Phasengrenze eine größere Anzahl an solvatisierten Kationen auf.^[89] Das von Stern vorgeschlagene Modell der elektrochemischen Doppelschicht (siehe Abbildung 3-5)

bezeichnet dies als starren Anteil der Ladung. Der diffuse Anteil reicht bis in das Lösungsinnere. Inwieweit dieser in das Innere der Lösung reicht, ist von der Ionenkonzentration abhängig.^[90]

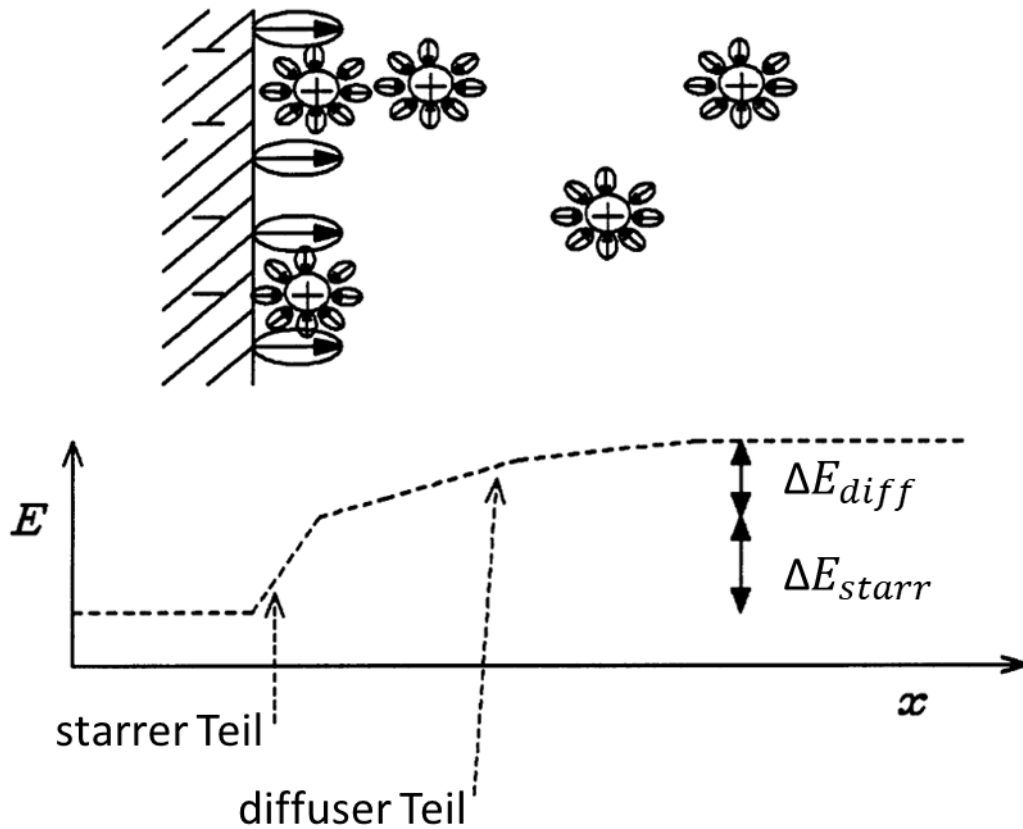


Abbildung 3-5: Verlauf der diffusen Doppelschicht nach Stern (nach^[91]).

Wird davon ausgegangen, dass die Summen aller Ladungen der metallnahen Kationen und der auf dem Metall befindlichen Ladungen gleich sind, kann dies als Plattenkondensator angesehen werden. Dies impliziert auch ein elektrisches Feld mit dem dazugehörigen Verlauf.^[90]

Die faradayschen Ströme hängen dagegen von den Elektrodenreaktionen ab und in keiner Weise von v .^[89] Dabei geht man von schnellen und reversiblen Redoxreaktionen an der Oberfläche aus. Es kommt zum Ladungsaustausch zwischen Elektrolyten und an der Metalloberfläche liegenden Ionen der Elektrode. Dieser zusätzliche Beitrag zur Kapazität nicht elektrostatischen Ursprung wird Pseudokapazität genannt. Ihr Anteil an der Kapazität kann recht bedeutend sein. Limitiert wird dieser Ladungsübertragungsprozess durch das aktive Material oder die verfügbare Oberfläche. Die Übergangsmetalloxide

wurden als aktive pseudokapazitive Materialien hierbei am häufigsten untersucht. Das bekannteste Beispiel ist Rutheniumoxid.^[92]

Durch Aufnahmen von Cyclovoltammogrammen lässt sich mit Hilfe der Gleichung 4 die spezifische Kapazität C berechnen:^[93]

$$C = \frac{1}{m * v * \Delta V} \int i(V) dV \quad 4$$

C = spezifische Kapazität, $i(V)$ = voltametrischer Strom, m = Masse des aktiven Materials, v = Vorschubgeschwindigkeit, ΔV = Potentialfenster der Messung

3.5 Galvanostatische Lade-/Entlade-Messungen

Die galvanostatische Lade-/Entlade-Messung (engl. galvanostatic charge-/discharge (GCD)) ist ein weiteres Messverfahren zur Untersuchung des Strom-Spannungsverhaltens von elektrochemischen Proben. Anders als bei der Cyclovoltammetrie wird dabei der Strom vorgegeben und untersucht, wie lange es dauert bis die Probe geladen oder entladen ist. Hierbei können unterschiedliche Abschaltkriterien angenommen werden. Gerade in der Batterieforschung, aber auch bei den Superkondensatoren, kann mit der GCD-Messung untersucht werden, wie zyklenfest und stabil die Proben sind.^[94]

Durch Aufnahmen der Lade-/Entlade Kurven lässt sich mit Hilfe der Gleichung 5 die spezifische Kapazität C berechnen:^[23]

$$C = \frac{I * \Delta t}{m * \Delta V} \quad 5$$

I = vorgelegter Strom, Δt = Zeit zum Laden/ Entladen, m = aktive Masse und ΔV = Potentialfenster

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechniken und Analytik

4.1.1 Arbeitstechniken und verwendete Chemikalien

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden über normale Vertriebswege bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Nachfolgend sind die verwendeten Chemikalien aufgeführt: Eisen(III)chlorid-Hexahydrat, Zink(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat, Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat, Nickel(II)chlorid-Hexahydrat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ethanol, Polyvinylidenfluorid (PVDF), *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Carbon Black (TIMREX SLP30), 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (BMIM-TFSI). Die Lösungen aus Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid wurden selbst angesetzt. Das dafür verwendet deionisierte Wasser stammt aus einer Deionisierungsanlage der Firma Sartorius. Weiterführende Angaben zu den verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 9-1 im Kapitel 9 zu finden.

4.1.2 Mikrowelle

Die Mikrowellensynthesen wurden alle in einer Labormikrowelle des Modells Discover SP der Firma CEM GmbH durchgeführt. Als Reaktionsgefäße wurden die von der Firma CEM vermarkteten Mikrowellengläser der Größe 35 ml mit dem dazugehörigen Verschluss verwendet. Aufgrund des sich bildenden Feststoffs wurden zur besseren Durchmischung die stärkeren PTFE-ummantelten Magnetührkerne (VWR Avantor) mit einer Samarium/Cobalt Füllung verwendet.

4.1.3 Stickstoffsorption

Die Stickstoffsorptionsisothermen wurden an der TriStar II der Firma Micromeritics bei -196 °C (flüssiger Stickstoff) gemessen. Dazu wurden vor der Messung ca. 150 mg der Probe in ein Probenröhrchen eingewogen und eine Stunde bei 80 °C und über Nacht bei 120 °C im Hochvakuum getrocknet. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme wurde im Bereich von 0.005 bis $0.95 \frac{p}{p_0}$ aufgenommen. Zur Auswertung wurde das Programm MircoActive 3.00 von Micromeritics verwendet.

4.1.4 Pulver-Röntgendiffrakometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden an einem Panalytical Modell Empyrean Series 2 gemessen. Als Röntgenquelle kam eine Kupferröntgenröhre K_{α} (Cu K_{α} : $\lambda = 0.154$ nm) mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und Stromstärke von 40 mA zum Einsatz. Die Messungen wurden in einer BRAGG-BRENTANO-Geometrie vorgenommen. Als Detektor wurde ein PIXcel 1D-Detektor verwendet. Die Diffraktogramme wurden im Bereich von 15° bis 80° 2θ in Schritten von 0.013° aufgenommen. Zur Auswertung wurde das Programm Highscore Plus von Panalytical genutzt.

4.1.5 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Die hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen und die Elementanalysen wurden an dem Transmissionselektronenmikroskop JEM2100F der Firma Jeol aufgenommen. Ca. 2 mg der Probe wurden zur Vorbereitung in 10 bis 15 ml abs. Ethanol für mindestens 30 min suspendiert und anschließend 20 μ l dieses Gemischs auf ein Kupfergitter (S162, Cu, 200mesh, PLANO) getropft. Dies besitzt eine Maschenzahl von 200 und ist mit einem Kohlenstofffilm überzogen. Zur Auswertung und Bearbeitung der Aufnahmen wurde das Programm DigitalMicrograph von der Firma Gatan genutzt.

4.1.6 Elektrochemische Messungen

Die Cyclovoltammogramme wurden an einem Metrohm Autolab PGSTAT12 Potentiostaten aufgenommen. Zur Auswertung wurden das Programm Nova 2.1 benutzt. Die galvanostatischen Lade-/Entlade-Messungen wurden an einem Ametek PARSTAT MC mit PMC-200 Modulen aufgenommen. Zur Auswertung wurde das Programm VersaStudio 2.62.2 verwendet.

4.2 Präparativer Teil

4.2.1 Synthese der Ferrite

In Anlehnung an Tiano et. al ^[95] wurden in einem Mikrowellenglas (35 ml) mit Magnetrührkern (seltene Erden) das jeweilige Chlorid A (siehe Tabelle 4-1) und Eisenchlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 405.4 mg, 1.5 mmol) in 13.1 ml dest. Wasser gelöst. Unter

Rühren wurde 1.9 ml einer 4.4 M Natriumhydroxidlösung dazu getropft. Hierbei kommt es zur Flockenbildung und das Reaktionsgemisch wurde zähflüssig. Das Gemisch wurde für 15 min bei 1200 rpm gerührt und anschließend in die Mikrowelle gestellt. Das Reaktionsgemisch wurde für eine halbe Stunde bei der jeweiligen Temperatur bei einer maximalen Heizleistung von 300 W und 1200 rpm gerührt. Nach dem Abkühlen wurden die Partikel in ein Zentrifugenröhrchen überführt und der Magnetührkern entfernt. Anschließend wurde für mindestens 10 min bei 4500 Umdrehungen zentrifugiert und die fast farblose Waschlösung entfernt. Im Anschluss wurde drei Mal mit dest. Wasser (ca. 35 ml), einmal mit Ethanol gewaschen und wieder zentrifugiert. Der Rückstand wurde über Nacht in einem Trockenschrank bei 60 °C getrocknet und anschließend gemörsert. Um genug Material zu erhalten, wurden die Synthesen mehrmals wiederholt und die verschiedenen Chargen vereinigt.

Tabelle 4-1: Mengenangabe für die verschiedenen Ferrite.

	Chlorid A			
	FeCl₃ * 6H₂O	ZnCl₂ * 4H₂O	CoCl₂ * 6H₂O	MnCl₂ * 4H₂O
ZnFe ₂ O ₄	1.5 mmol 405.4 mg	0.75 mmol 102.2 mg	/	/
80% Zn	1.5 mmol 405.4 mg	0.60 mmol 81.8 mg	/	/
60% Zn	1.5 mmol 405.4 mg	0.45 mmol 61.3 mg	/	/
40% Zn	1.5 mmol 405.4 mg	0.30 mmol 40.9 mg	/	/
CoFe ₂ O ₄	1.5 mmol 405.4 mg	/	0.75 mmol 178.4 mg	/
80% Co	1.5 mmol 405.4 mg	/	0.60 mmol 142.7 mg	/
60% Co	1.5 mmol 405.4 mg	/	0.45 mmol 107.1 mg	/
40% Co	1.5 mmol 405.4 mg	/	0.30 mmol 71.4 mg	/
MnFe ₂ O ₄	1.5 mmol 405.4 mg	/	/	0.75 mmol 148.4 mg
80% Mn	1.5 mmol 405.4 mg	/	/	0.60 mmol 118.7 mg
60% Mn	1.5 mmol 405.4 mg	/	/	0.45 mmol 89.1 mg
40% Mn	1.5 mmol 405.4 mg	/	/	0.30 mmol 59.4 mg

4.2.2 Synthese der Mischferrite

In Anlehnung an Tiano et. al^[95] wurden in einem Mikrowellenglas (35 ml) mit Magnetrührkern (seltene Erden) die jeweiligen Chloride A (siehe Tabelle 4-2) und Eisenchlorid (FeCl₃ * 6 H₂O, 405.4 mg, 1.5 mmol) in 13.1 ml dest. Wasser gelöst. Unter Rühren wurde 1.9 ml einer 4.4 M Natriumhydroxidlösung dazu getropft. Hierbei kommt

es zur Flockenbildung und das Reaktionsgemisch wurde zähflüssig. Das weitere Vorgehen blieb zum Kapitel 4.2.1 unverändert und wurde dem entsprechend angewandt.

Tabelle 4-2: Mengenangabe für die verschiedenen Mischferrite.

	Chlorid A				
	FeCl₃ * 6H₂O	ZnCl₂ * 4H₂O	CoCl₂ * 6H₂O	MnCl₂ * 4H₂O	NiCl₂ * 6H₂O
CoMnFe ₄ O ₈	1.5 mmol 405.4 mg	/	0.38 mmol 89.2 mg	0.38 mmol 74.2 mg	/
CoNiFe ₄ O ₈	1.5 mmol 405.4 mg	/	0.38 mmol 89.2 mg	/	0.38 mmol 89.1 mg
CoZnFe ₄ O ₈	1.5 mmol 405.4 mg	0.38 mmol 51.1 mg	0.38 mmol 89.2 mg	/	/
MnNiFe ₄ O ₈	1.5 mmol 405.4 mg	/	/	0.38 mmol 74.2 mg	0.38 mmol 89.1 mg
MnZnFe ₄ O ₈	1.5 mmol 405.4 mg	0.38 mmol 51.1 mg	/	0.38 mmol 74.2 mg	/
NiZnFe ₄ O ₈	1.5 mmol 405.4 mg	0.38 mmol 51.1 mg	/	/	0.38 mmol 89.1 mg
Mn _{0.2} Zn _{0.8} Fe ₂ O ₄	1.5 mmol 405.4 mg	0.60 mmol 81.8 mg	/	0.15 mmol 29.7 mg	/
Mn _{0.4} Zn _{0.6} Fe ₂ O ₄	1.5 mmol 405.4 mg	0.45 mmol 61.3 mg	/	0.30 mmol 59.4 mg	/
Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄	1.5 mmol 405.4 mg	0.30 mmol 40.9 mg	/	0.45 mmol 89.1 mg	/
Mn _{0.8} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	1.5 mmol 405.4 mg	0.15 mmol 20.4 mg	/	0.60 mmol 118.7 mg	/

4.2.3 Elektrodenherstellung

Um die vorher hergestellten Ferrite und Mischferrite elektrochemisch vermessen zu können, wurden diese unter Verwendung der etablierten Rakel-Methode (engl. doctor blading) auf Edelstahlfolie aufgetragen. Die Vorteile sind eine definierte und gleichbleibende Dicke. Vorausgesetzt ist, dass die Viskosität in der Aufschlämmung

gleich ist. Außerdem kommt diese Methode ohne teure Anschaffungen aus, was für erste Test ein Vorteil ist.^[96]

Für die Aufschlämmung wurden 45 mg des Bindemittels PVDF in einem Rollrandglas eingewogen, 1.0 ml NMP zugegeben und für eine Stunde gerührt, bis sich das gesamte PVDF gelöst hat. Zu der Lösung wurden 90 mg Carbon Black hinzugeben und das Gemisch ebenfalls für eine weitere Stunde gerührt. Im Anschluss wurden 315 mg des jeweiligen Ferrites bzw. Mischferrites dazu gegeben und für 20 Stunden gerührt. Nach 20 Stunden wurde die Zähflüssigkeit kontrolliert und bei zu geringer Fließfähigkeit 0.1–0.3 ml NMP dazu getropft und für weitere zwei Stunden gerührt.^[23, 97]

Als Trägermaterial wurde eine 50 µm dicke Edelstahlfolie verwendet. Diese wurde vorher mit Aceton von beiden Seiten gründlich gereinigt. Im Anschluss wurde die Aufschlämmung gleichmäßig am Anfang der Edelstahlfolie verteilt und mit dem blauen Metallraker der Firma Erichsen, welcher mit einem 1.27 mm dicken rostfreien Draht umwickelt ist, eine glatte gleichmäßige Schicht gezogen. Durch den Metallraker soll eine Nassschichtdicke von ca. 100 µm erreicht werden. Die noch nassen beschichteten Folien wurden im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C und 24 mbar Unterdruck für 20 Stunden getrocknet.

Für die weitere Verwendung wurden aus den beschichteten Edelstahlfolien runde Elektroden mit einem 12 mm Lochs ausgestanzt. Wichtig beim Austanzen ist die Verwendung einer Aluminiumplatte als Unterlage, damit die Kanten der Elektroden gerade bleiben.

Um im späteren Verlauf die Elektroden besser vergleichen zu können, wurden immer fünf ausgestanzte Elektroden mit gleicher Beschichtung zusammen gewogen und viermal wiederholt und der Mittelwert gebildet, damit Wiegefehler minimiert werden. Parallel dazu wurden auch unbeschichtete Elektroden ausgestanzt und gewogen, um auf die Menge an aktivem Material zu schließen. Dazu wurde das durchschnittliche Gewicht der unbeschichteten Edelstahlfolie vom durchschnittlichen Gewicht der beschichteten Edelstahlfolie subtrahiert. Das Gewicht der aktiven Spezies entspricht dabei 70% der Beladung. Die Gewichte sind in Tabelle 4-3 aufgeführt.

Tabelle 4-3: Gewichte der beladenen Elektroden mit Ferriten und der berechneten aktiven Spezies.

Verbindung	Durchschnittliches Gewicht der beladenen Elektroden [mg]	Beladung der Elektroden [mg]	Gewicht der aktiven Spezies [mg]
ZnFe ₂ O ₄ 120 °C	46.5	3.1	2.2
ZnFe ₂ O ₄ 180 °C	47.8	4.4	3.0
ZnFe ₂ O ₄ 80 °C	48.1	4.7	3.3
80% Zn 120 °C	46.1	2.7	1.9
60% Zn 120 °C	46.6	3.2	2.2
40% Zn 120 °C	46.6	3.2	2.2
CoFe ₂ O ₄ 120 °C	46.6	3.2	2.3
CoFe ₂ O ₄ 80 °C	46.3	2.9	2.0
CoFe ₂ O ₄ 180 °C	47.0	3.6	2.5
80% Co 120 °C	46.2	2.8	2.0
60% Co 120 °C	46.2	2.8	2.0
40% Co 120 °C	46.0	2.6	1.8
MnFe ₂ O ₄ 120 °C	47.0	3.6	2.5
MnFe ₂ O ₄ 80 °C	48.9	5.5	3.9
MnFe ₂ O ₄ 180 °C	45.7	2.3	1.6
80% Mn 120 °C	46.1	2.7	1.9
60% Mn 120 °C	46.3	2.9	2.0
40% Mn 120 °C	48.8	5.4	3.8

Neben den reinen Ferriten wurden auch Elektroden mit Mischferriten präpariert. Die Gewichte wurden ebenfalls analog zu den reinen Ferriten bestimmt. In Tabelle 4-4 sind die Gewichte der Mischferrite gezeigt.

Tabelle 4-4: Gewichte der beladenen Elektroden mit Mischferriten und der berechneten aktiven Spezies.

Verbindung	Durchschnittliches Gewicht der beladenen Elektroden [mg]	Beladung der Elektroden [mg]	Gewicht der aktiven Spezies [mg]
CoMnFe ₄ O ₈	45.5	2.1	1.5
CoNiFe ₄ O ₈	46.0	2.6	1.8
CoZnFe ₄ O ₈	45.9	2.5	1.7
MnNiFe ₄ O ₈	46.0	2.6	1.9
MnZnFe ₄ O ₈	46.3	2.9	2.1
NiZnFe ₄ O ₈	46.3	2.9	2.0
Mn _{0.2} Zn _{0.8} Fe ₂ O ₄	46.3	2.9	2.0
Mn _{0.4} Zn _{0.6} Fe ₂ O ₄	46.3	2.9	2.0
Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄	46.6	3.2	2.3
Mn _{0.8} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄	46.2	2.8	2.0

4.2.4 Zellenbau Swagelok-Zelle

Die in Kapitel 0 beschriebenen Elektroden konnten nach dem Wiegen in Swagelok-Zellen eingebaut werden. Dazu wurde der längere Anschluss mit einer PP-Folie im vorderen Bereich umwickelt und in das T-Stück der Zelle eingebracht. Nun wurde die erste Elektrode mit dem aktiven Material nach oben eingebracht. Im nächsten Schritt wurde ein 13 mm breiter und 70 µm dicker Glas-Mikrofaserfilter als Separator eingebracht. Auf diesen wurden dann 70 µl 3 M KOH-Lösung getropft und die zweite Elektrode, mit dem aktiven Material nach innen, in das T-Stück der Zelle eingebracht. In Abbildung 4-1 ist die verwendete Swagelok-Zelle und ihr schematischer Aufbau gezeigt.

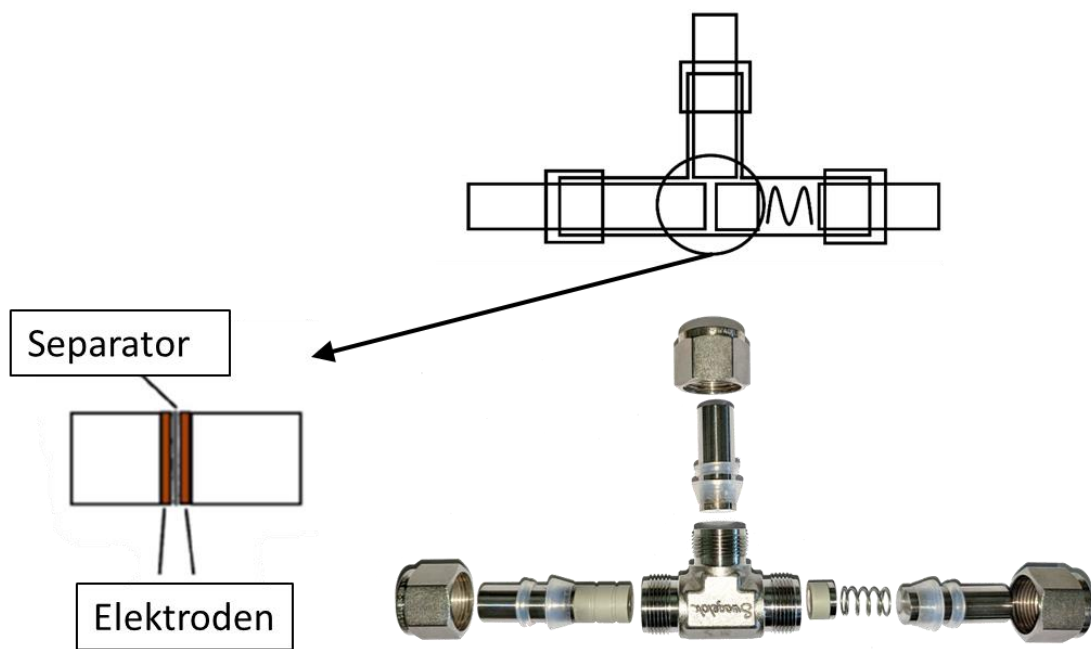


Abbildung 4-1: Aufnahme und schematischer Aufbau einer Swagelok-Zelle.

Zum Verschließen der Zelle wurden in der Reihenfolge kleiner Edelstahlstempel, Feder, mittlere Edelstahlstempel eingebracht. Über die Feder wurde eine mechanische Vorspannung eingestellt, damit die Elektroden in gleichbleibenden Kontakt bleiben. Da Arbeits- und Gegenelektrode gleich sind, wurde im Zwei-Elektroden-System ohne Referenzelektrode gemessen.^[94]

5 Auswertung und Diskussion

Dieser Arbeit beschäftigt sich mit verschiedenen Ferriten, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Stöchiometrie in der Mikrowelle synthetisiert wurden. Anschließend wurden diese mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Stickstoffsorption und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie analysiert. Die Ferrite wurden danach mit Leitruß, PVDF und NMP verrührt. Diese Paste wurde auf eine Edelstahlfolie aufgetragen und mit einem Metalraket glattgezogen. Nach dem Trocknen konnten kreisrunde Elektroden ausgestanzt werden und in eine Swagelok-Zelle verbaut werden. Danach konnten elektrochemische Untersuchungen in Form von Cyclovoltammetrie und Lade-/ und Entlade-Messungen die Proben untersucht werden. In den nachfolgenden Kapiteln wird im Detail auf die Ergebnisse eingegangen und besprochen.

5.1 Zinkferrite

5.1.1 Variation der Reaktionstemperatur zur Darstellung der Zinkferrite

In Kapitel 4.2.1 wurde auf die Synthese der Ferrite eingegangen, welche an die Hydrothermalsynthese von Tiano et. al.^[95] angelehnt ist. Dabei wurden die hierbei verwendeten Autoklaven für bis zu 12 Stunden in einen Ofen bei bis zu 220 °C gestellt. Auf dieser Grundlage wurde in der vorliegenden Arbeit eine Synthese mittels Labormikrowelle realisiert. Wie auch bei Tiano et. al wurden die Salze in einem Mikrowellenreaktionsgefäß gelöst, die Natriumhydroxid-Lösung dazugegeben und gerührt. Anschließend wurde die Suspension in die Mikrowelle gegeben und schnellstmöglich auf die entsprechende Temperatur gebracht. Zu Beginn der Reaktion kam es zu einem Druckanstieg und nach wenigen Minuten fiel der Druck, was das Reaktionsende bedeutete. Zur Vollständigkeit der Reaktion wurde insgesamt die Temperatur für 30 min gehalten. Am Anfang dieser Untersuchungen wurde die Reaktion bei 100 °C durchgeführt. In den darauffolgenden Versuchen wurde die Temperatur schrittweise bis auf 180 °C erhöht. Eine weitere Erhöhung der Temperatur war nicht möglich, da sich ab dieser Temperatur innerhalb des Mikrowellenreaktionsgefäß ein so großer Druck einstellt, der sich nahe am Drucklimit (≤ 20 bar) des Gerätes befindet. Anschließend wurden Versuche bei geringeren Temperaturen bis 60 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur verringerte sich die Ausbeute erheblich. Im Anschluss wurden alle Proben mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie vermessen. Ein Vergleich mit der Literatur (siehe Abbildung 5-1) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Reflex-Positionen. Aus

den Pulver-Diffraktogrammen in Abbildung 5-1 geht hervor, dass mit steigender Temperatur die Reflexe ein schärferes Signal zeigen. Mit niedriger Temperatur werden die Reflexe breiter, da vermutlich der kristalline Anteil innerhalb der Proben mit geringer Temperatur immer weiter abnimmt. Außerdem verringert sich die Kristallitgröße in dem Zusammenhang vermutlich auch. Aus der Literatur ist auch bekannt, dass mit Hilfe der Scherrer-Gleichung ausgehend von der Breite des Hauptreflexes auf die Partikelgröße geschlossen werden kann, da dort nur kristalline Anteile erfasst werden.^[98] Der Hauptreflex liegt bei ca. $35^\circ 2\theta$ mit einem Miller-Index (311). Ein weiterer charakteristischer Reflex ist bei ca. $30^\circ 2\theta$ mit einem Miller-Index (220) zu finden. Diese charakteristischen Reflexe deuten auf eine Spinell-Struktur hin (siehe Reflexpositionsanzeiger).^[99]

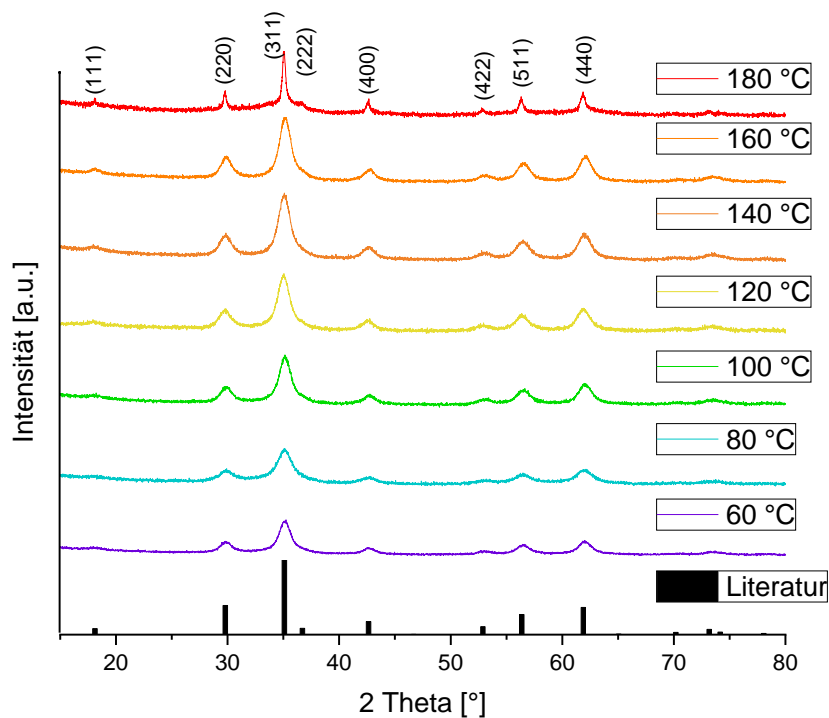


Abbildung 5-1: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisierten Zinkferriten und Referenzdaten aus der Literatur.^[99]

Zur weiteren Untersuchung wurden die Proben mittels Stickstoffsorption auf ihre innere Oberfläche untersucht. In Tabelle 5-1 sind die Ergebnisse gezeigt. Es fällt auf, dass die Oberfläche mit niedriger Temperatur immer weiter ansteigt. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus der Röntgen-Pulverdiffraktometrie liegt die Vermutung nahe, dass die Partikel mit steigender Temperatur kristalliner werden und mit geringerer Temperatur der amorphe Anteil innerhalb der Probe überwiegt, was vermutlich zu einer größeren Oberfläche führt, oder aber die Partikel sehr kleiner sind. Bei Nano-Teilchen sind solche

breiteren, weniger gut aufgelöste Reflexe häufig zu beobachten und führen ebenfalls zu höheren inneren Oberflächen. Zum Vergleich wurde ein kommerziell erhältliches Zinkferrit vermessen, welches eine BET-Oberfläche von 77 m²/g aufweist. In der Literatur variieren die Oberflächen zwischen 10 m²/g (Granone et al.^[100], Hochtemperatursynthese, 800 °C 12 h) und 132 m²/g (Tiano et al.^[95], hydrothermale Synthese, 220 °C 12 h).

Tabelle 5-1: BET-Oberfläche der Zinkferrite in Abhängigkeit der Temperatur.

ZnFe₂O₄	innere Oberfläche [m²/g]
180 °C	142
160 °C	136
140 °C	149
120 °C	166
100 °C	179
80 °C	176
60 °C	186
Lit. ^[101]	132
kommerziell	77

In Abbildung 5-2 ist eine Auswahl verschiedener aufgenommener Isothermen zu sehen. Es ist ersichtlich, dass die Isothermen der Typ IV Isotherme nach IUPAC entsprechen. Sie zeigen einen starken Anstieg zu Beginn der Stickstoffsorptionsmessung. Im weiteren Verlauf steigen sie nur noch langsam an. Ab 0.5 p/p₀ kommt es zu einem erneuten starken Anstieg.

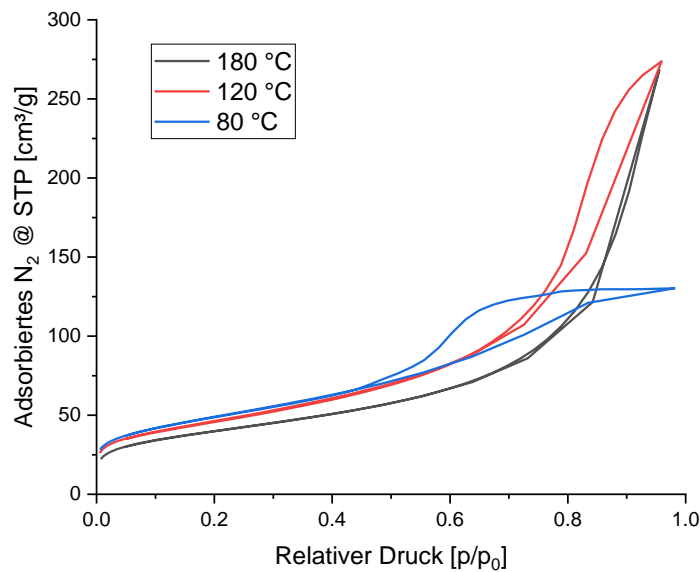


Abbildung 5-2: Stickstoffsorptionsisotherme der Zinkferrite, welche bei 80 °C, 120 °C und 180 °C synthetisiert wurden.

Die Proben, die bei 120 °C und 180 °C synthetisiert wurden stechen hierbei hervor, da diese bei 0.7 p/p₀ noch einmal stark ansteigen. Bei der Desorption zeigen die Proben 80 °C und 120 °C eine Hysterese, welche sich bei 0.7 p/p₀ bzw. 0.5 p/p₀ wieder schließt. Im Gegensatz dazu zeigt die Isotherme der Probe 180 °C keine Hysterese. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass es bei den in der Mikrowelle synthetisierten Zinkferriten um Partikelagglomerate handelt und nicht um ein hochporöses Material mit geordneter Porenstruktur.

5.1.1.1 Elementanalyse der verschiedenen Zinkferrite

Zur weiteren Analyse der bis hierhin erhaltenen Ergebnisse soll in diesem Kapitel auf die elementare Zusammensetzung der Proben eingegangen werden. Dazu wurde die quantitative elementare Zusammensetzung durch energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt. Diese Messung konnte in Kombination mit der HRTEM-Aufnahme gemacht werden. Zur Einschätzung der Elementverteilung sollen die Ergebnisse hier als erstes gezeigt und diskutiert werden. Die Ergebnisse aus den HRTEM-Aufnahmen werden in Kapitel 5.1.1.2 behandelt.

Das Zinkferrit sollte im idealen Fall ein Verhältnis von einem Teil Zink zu zwei Teilen Eisen zu vier Teilen Sauerstoff haben. Der Sauerstoffanteil lässt sich auf Grund des Träger-Grids nicht bestimmen, da dieses neben Kohlenstoff Sauerstoff enthält. Somit

lassen sich nur noch die Verhältnisse zwischen Zink und Eisen analysieren. Die Zink-Anteile und Eisen-Anteile wurden aus den Verhältnissen zueinander berechnet ($(2 \cdot X_{Zn})/X_{Fe}$) bzw. (X_{Fe}/X_{Zn}) . 1.00 Zn bedeutet an dieser Stelle $ZnFe_2O_4$ was 100% Zn entspricht. Die Ergebnisse dieser EDX-Analyse sind in Tabelle 5-2 gezeigt.

Tabelle 5-2: Ergebnisse der EDX-Analyse der verschiedenen Zinkferrite.

Probe	$(2 \cdot X_{Zn})/X_{Fe}$	(X_{Fe}/X_{Zn})
80 °C 100% Zn	0.96	2.08
120 °C 100% Zn	0.96	2.01
180 °C 100% Zn	0.92	2.17

Wie aus der Tabelle 5-2 hervorgeht, wurde die Stöchiometrie der Proben 80 °C und 120 °C sehr gut getroffen. Lediglich die Probe welche bei 180 °C hergestellt, wurde weicht mit 0.92 ein wenig ab und hat weniger Zink in der Struktur verbaut. Inwieweit sich dies auf die Partikelgröße und Struktur auswirkt soll im nächsten Kapitel diskutiert werden.

5.1.1.2 HRTEM-Aufnahmen der Zinkferrite

Zur weiteren Untersuchung der erhaltenen Kristallstruktur sowie der Größe der Partikel wurden die Proben mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie vermessen. Die daraus erhaltenen Gitterabstände lassen sich mit den berechneten Gitterabständen aus der Röntgen-Pulverdiffraktometrie abgleichen. Besonders interessant wird dabei die Probe mit 80 °C sein, da diese im Röntgen-Pulverdiffraktogramm im Vergleich zu den anderen Proben wesentlich breitere Reflexe zeigte und eine größere innere Oberfläche besitzt als Proben mit höherer Synthesetemperatur.

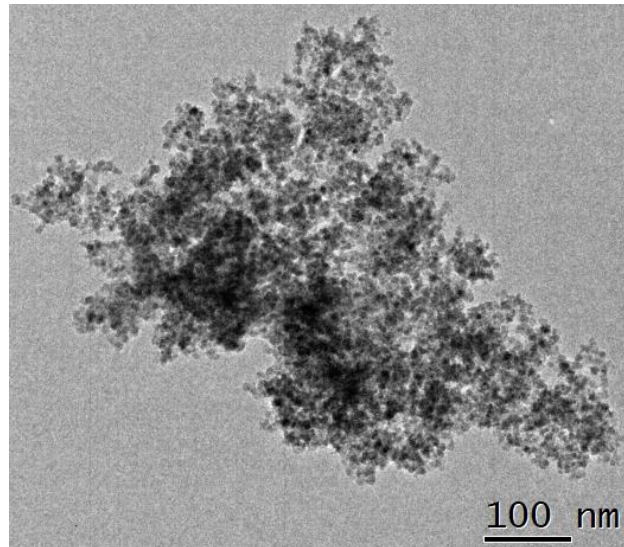


Abbildung 5-3: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde.

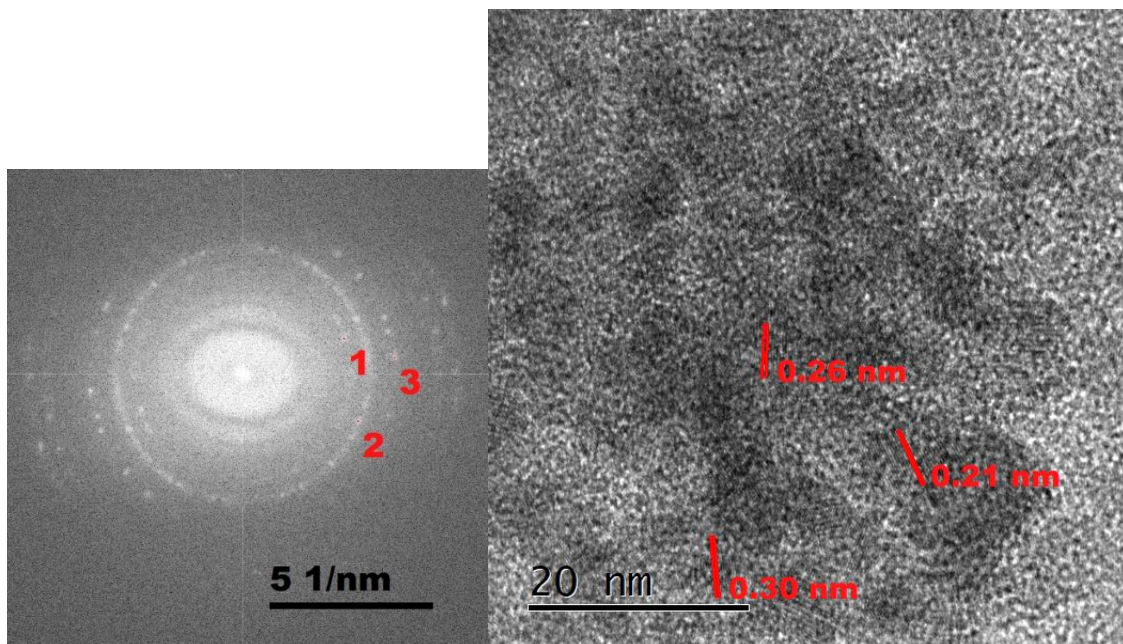


Abbildung 5-4: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde.

In Abbildung 5-3 ist eine TEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats gezeigt, welches bei 80 °C synthetisiert wurde. Abbildung 5-4 zeigt die dazugehörige HRTEM-Aufnahme (rechts) und das entsprechende FFT-Bild. Das FFT-Bild ergibt sich aus der Fouriertransformation des vorher detektierten HRTEM-Bildes. Mit dem daraus resultierenden Fraunhofer-Diffraktogramm lassen sich die Gitterabstände aus dem HRTEM-Bild entnehmen.^[102] Aus den Reflexen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme

können die Gitterabstände zwischen den Kristallebenen mit Hilfe der Bragg-Gleichung berechnet werden (vgl. dazu Röntgen-Pulverdiffraktometrie Kapitel 3.2). Zum Vergleich der ermittelten Gitterabstände sind diese in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Tabelle 5-3: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (80 °C 100% Zn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.3044	0.299 ($2\theta = 29.919^\circ$)
2	0.2616	0.255 ($2\theta = 35.124^\circ$)
3	0.2136	0.212 ($2\theta = 42.696^\circ$)

Wie in der Tabelle 5-3 ersichtlich wird, decken sich die Ergebnisse aus der HRTEM-Aufnahme und den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen. Kleine Unterschiede zwischen den Ergebnissen kommen auf Grund der händischen Markierung zustande und können nicht ganz vermieden werden. Bei den Reflexen im Pulverdiffraktogramm handelt es sich um Reflexe mit den Miller-Indizes (220), (311) und (400), wobei der Reflex (311) der Hauptreflex ist. Der Gitterabstand 0.2616 nm konnte dabei auch häufiger im FFT-Bild gefunden werden, was sich mit dem Hauptreflex aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm deckt.

In Abbildung 5-5 ist das TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerat, welche bei 120 °C synthetisiert wurde und in Abbildung 5-6 ist die dazugehörige HRTEM-Aufnahme und entsprechendem FFT-Bild dargestellt.

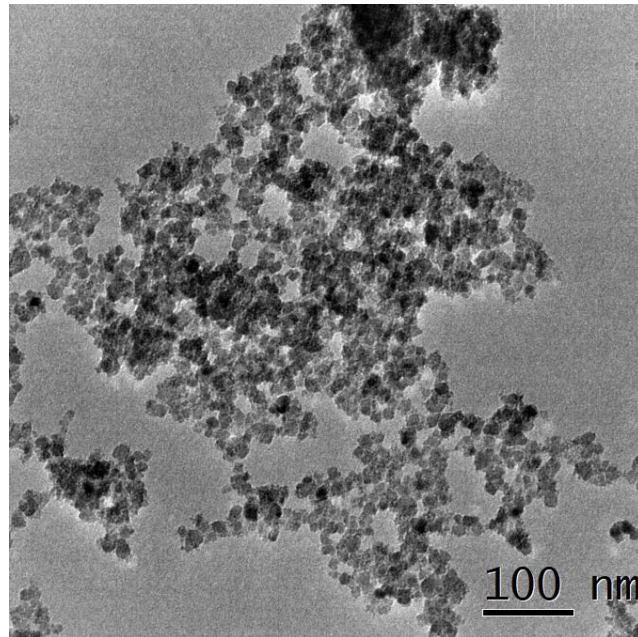


Abbildung 5-5: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde.

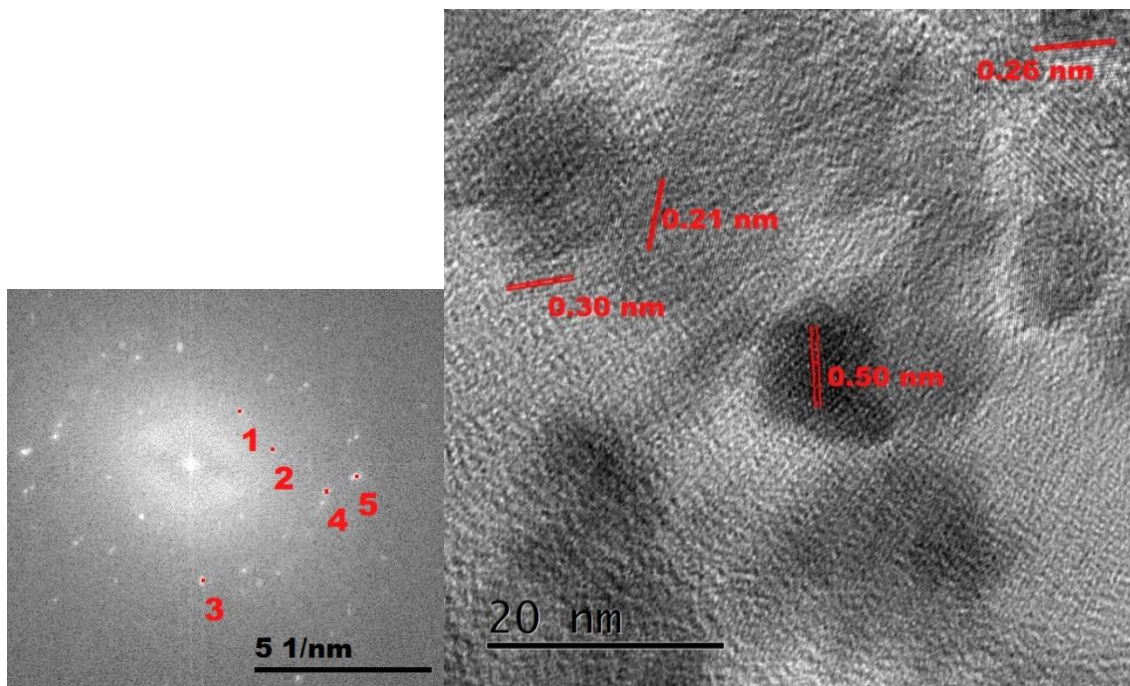


Abbildung 5-6: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde.

Das gezeigte FFT-Bild in Abbildung 5-6 zeigt deutlich mehr Punkte als die vorige Probe. Die daraus resultierenden Gitterabstände sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Die berechneten Gitterabständen aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sind dort ebenfalls aufgeführt. Die meisten Gitterabstände konnten auch im HRTEM-Bild wiedergefunden werden und

eingezeichnet werden. Die Übereinstimmung zwischen den Gitterabständen ist dabei sehr gut. Sie lassen sich den Miller-Indizes (111), (220), (311) und (400) zuordnen. Lediglich der Abstand 0.4256 nm ist im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nicht zu finden, da dieser vom Punkt 5 ist und vermutlich durch die zweite Ordnung zustande kommt. Punkt 2 ist dabei der zweifache Gitterabstand von Punkt 5. Im Vergleich zum HRTEM-Bild des Ferrits, welches bei 80 °C hergestellt wurde, scheint die Probe etwas kristalliner, weil mehrere Gitterlinien vorhanden sind. Außerdem deuten die bessere Fernordnung und das auf Finden von Gitterabständen 2. Ordnung auf eine größere Kristallinität hin.

Tabelle 5-4: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (120 °C 100% Zn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4946	0.491 ($2\theta = 18.074^\circ$)
2	0.4256	2. Ord. 0.4256 ($2\theta = 42.72^\circ$)
3	0.3016	0.300 ($2\theta = 29.788^\circ$)
4	0.2559	0.256 ($2\theta = 35.1^\circ$)
5	0.2126	0.212 ($2\theta = 42.72^\circ$)

Zum weiteren Vergleich ist in Abbildung 5-7 die TEM-Aufnahme eines Zinkferrite-Partikelagglomerats gezeigt, welches bei 180 °C synthetisiert wurde. Des Weiteren wurden HRTEM-Aufnahmen mit dem entsprechenden FFT-Bild angefertigt (siehe dazu Abbildung 5-8).

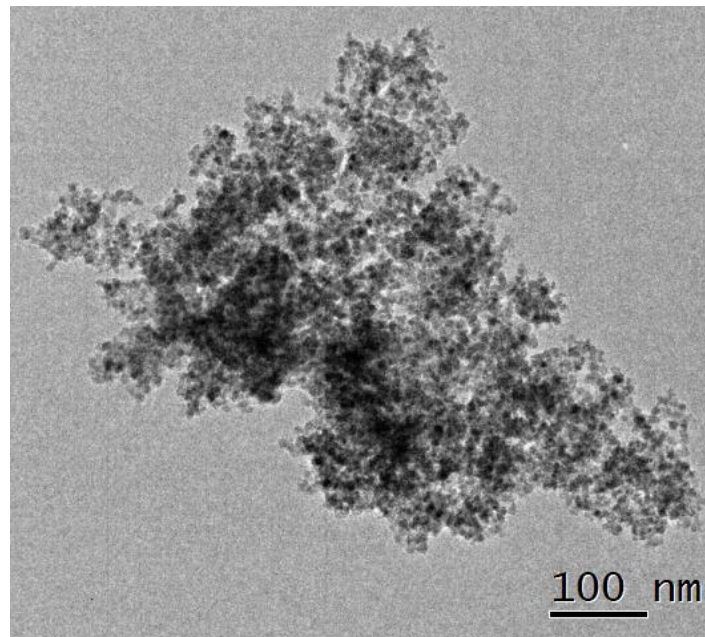


Abbildung 5-7: TEM-Bild eines Zinkferrite-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.

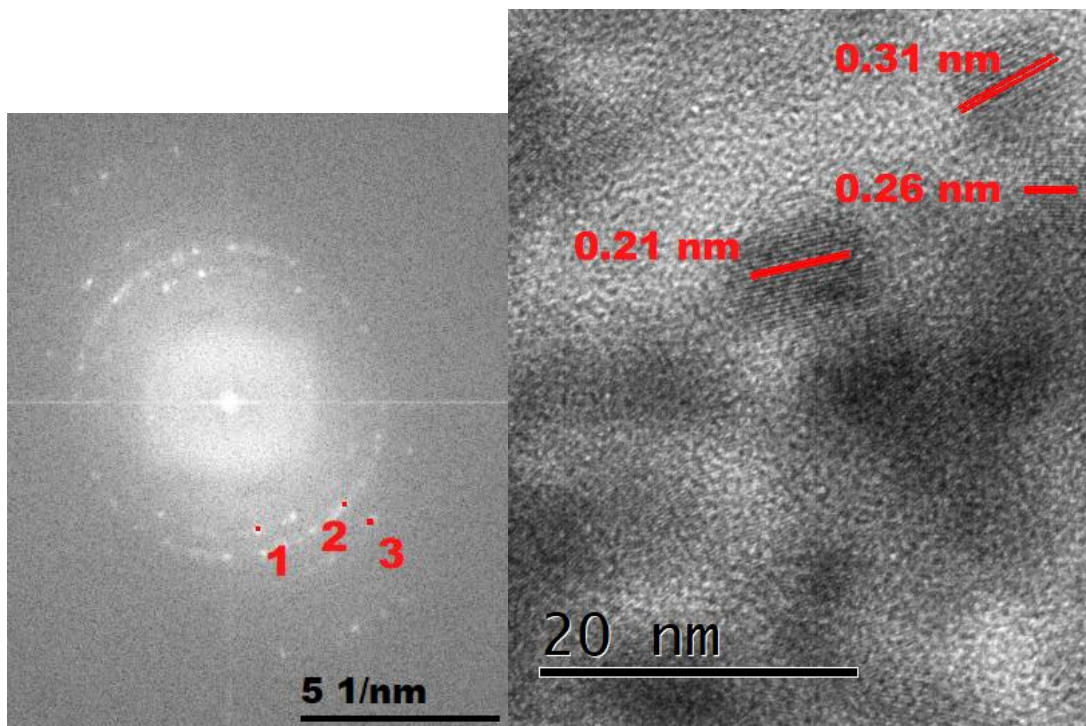


Abbildung 5-8: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.

Aus dem FFT-Bild aus Abbildung 5-8 konnten drei Gitterabstände abgelesen werden (siehe Tabelle 5-5). Diese wurden ebenfalls im HRTEM-Bild wieder gefunden und eingezeichnet. Zieht man zum Vergleich die berechneten Röntgen-

Pulverdiffraktogramme (siehe Tabelle 5-5) heran, ist zu erkennen, dass diese sehr gut übereinstimmen. Einzig der Gitterabstand 0.2616 nm weicht ein wenig ab. Geschuldet ist dies wahrscheinlich der händischen Auswertung. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass der Hauptreflex (220) mit 0.298 nm^[103] sehr ähnlich und vergleichbar mit den hier gemessenen und berechneten Gitterabständen ist. Und deshalb eine erfolgreiche Synthese des Ferrits erfolgte und bestätigt wurde.

Tabelle 5-5: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (180 °C 100% Zn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.3044	0.300 ($2\theta = 29.773^\circ$)
2	0.2616	0.256 ($2\theta = 35.053^\circ$)
3	0.2136	0.212 ($2\theta = 42.659^\circ$)

Die in diesem Kapitel aufgenommen TEM- und HRTEM-Aufnahmen konnten nochmal zeigen, dass die synthetisierten Zinkferrite eine gewisse Kristallinität aufweisen und mit der Temperatur diese wenig variieren. Die Gitterabstände aus den FFT-Bildern weisen im Vergleich zu den berechneten Gitterabständen aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen eine gute Übereinstimmung auf. Auch der Vergleich mit der Literatur bestätigte nochmal die Übereinstimmung. Im nächsten Kapitel wird es um erste Versuche zur Anwendung gehen.

5.1.1.3 Elektrochemische Messungen der verschiedenen Zinkferrite

Um einen ersten Eindruck für die Verwendung der in der Mikrowelle synthetisierten Zinkferrite zu erhalten, wurden, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, die Zinkferrite zu einer Elektrode verarbeitet. Dazu wurde die Probe mit Kohlenstoff, PVDF und NMP gemischt und auf eine Edelstahlfolie gerakelt. Nach der Trocknung wurden diese ausgestanzt und in einer Swagelok-Zelle eingebaut. Als Separator diente dabei ein 70 μm dicker Glas-Mikrofilter, welcher mit 70 μl Leitelektrolyt (3 M KOH-Lösung) betropft wurde und die beiden gleichen Halbzellen voneinander trennt. Die elektrochemischen Messungen wurden mit Hilfe eines Zwei-Elektroden-Setups gemessen.

5.1.1.4 CV-Messungen der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite

Um einen ersten Eindruck zur Leistungsfähigkeit der selbst hergestellten Zinkferritelektroden zu erhalten, wurden diese mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Dazu wurden im Potentialfenster von -0.3 V bis 0.6 V jeweils mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s und 1000 mV/s aufsteigend zwanzig Zyklen gemessen. Stellvertretend für alle Proben ist hier jeweils ein Cyclovoltammogramm der Probe Zn 100% 120 °C bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten gezeigt (siehe dazu Abbildung 5-9). Hierbei zeigt sich, dass durch das gewählte zwei Elektroden-Setup, mit zwei identischen Elektroden, es zu den dafür typischen Cyclovoltammogrammen kommt.

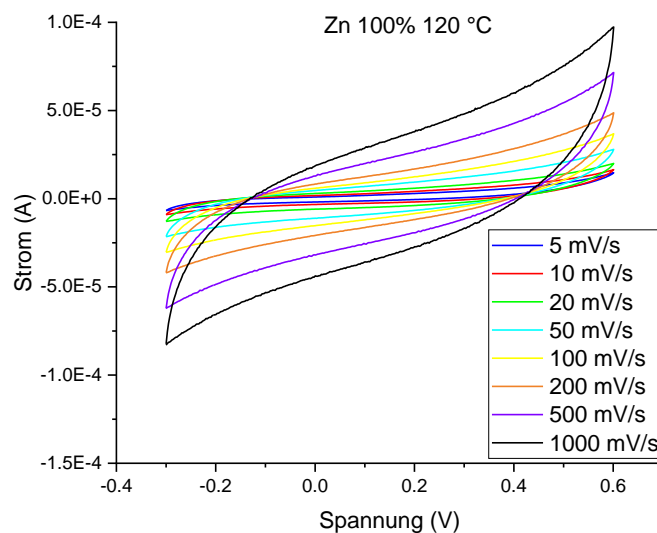


Abbildung 5-9: Cyclovoltammogramm der Probe 120 °C 100% Zn (3 M KOH) bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Für die weitere Auswertung der aufgenommenen Daten wurde für jede Potentialvorschubgeschwindigkeit das jeweilige Cyclovoltammogramm integriert und aus den letzten 19 Zyklen der Mittelwert gebildet, um leichte Schwankungen auszumitteln. Der erste Zyklus wurde verworfen. Anschließend wurden die spezifischen Kapazitäten nach Gleichung 4 berechnet. In Tabelle 5-6 sind die Ergebnisse aufgeführt und in Abbildung 5-10 sind die Ergebnisse dazu graphisch dargestellt.

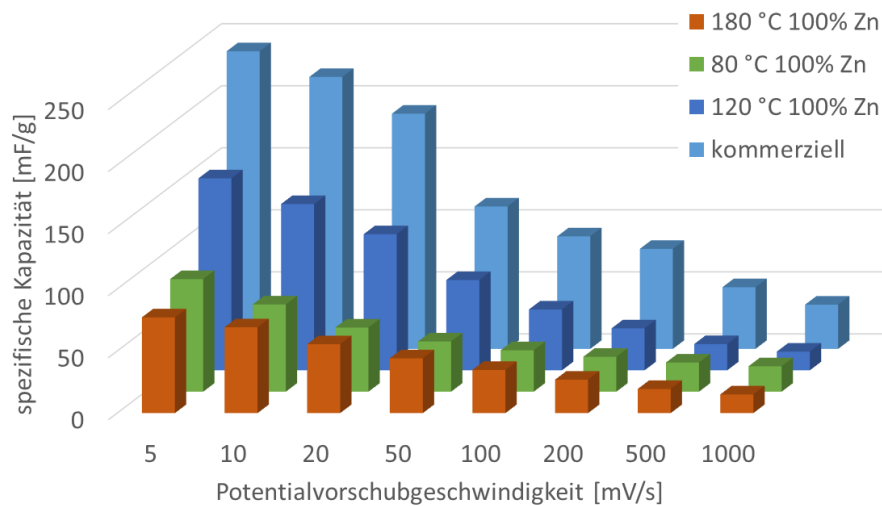


Abbildung 5-10: Spezifische Kapazität in mF/g, für die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Abbildung 5-10 zeigt, dass die Probe 180 °C 100% Zn bei langsamen Potentialvorschubgeschwindigkeiten die geringsten spezifischen Kapazitäten ausweist. Bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s wurde eine spezifische Kapazität von 77.1 mF/g ermittelt. Im Bereich von 20 mV/s bis 100 mV/s besitzt die Probe leicht höhere spezifische Kapazitäten als die Probe 80 °C 100% Zn. Mit schnelleren Potentialvorschubgeschwindigkeiten (größer als 200 mV/s) zeigt wiederum die Probe 80 °C eine größere spezifische Kapazität. Wobei die Unterschiede marginal sind. Die Probe 120 °C 100% Zn besitzt bis 200 mV/s die größte spezifische Kapazität. Bei 5 mV/s konnte zum Beispiel eine spezifische Kapazität von 154.7 mF/g ermittelt werden. Ab 500 mV/s weist die Probe 180 °C die größte spezifischen Kapazität auf.

Tabelle 5-6: Spezifische Kapazität in mF/g, für die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Potential- vorschubgeschwindigkeit	80 °C	120 °C	180 °C	kommerziell [mF/g]
	100% Zn [mF/g]	100% Zn [mF/g]	100% Zn [mF/g]	
5 mV/s	77.1	154.7	90.7	239.9
10 mV/s	69.2	134.0	70.3	219.2
20 mV/s	55.5	109.7	51.7	189.5
50 mV/s	44.1	72.7	40.5	114.7
100 mV/s	34.8	49.0	33.4	90.7
200 mV/s	26.9	33.8	28.1	80.6
500 mV/s	19.4	21.2	23.5	49.7
1000 mV/s	15.1	15.1	20.5	35.6

Vergleicht man die Ergebnisse der mittels Mikrowelle synthetisierten eigenen Proben mit den Ergebnissen der Probe des kommerziell erhältlichen Zinkferrits, so fällt auf, dass diese unter allen Potentialvorschubgeschwindigkeiten bessere Resultate liefert als die Proben dieser Arbeit. Die in der Mikrowelle synthetisierten Zinkferrite konnten mit ihrer geringeren spezifischen Kapazität gegenüber der kommerziellen Probe nicht überzeugen. Wieso das kommerzielle Zinkferrit eine so viel größere spezifischen Kapazität hat, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, da die Synthesebedingungen nicht bekannt sind. Anhand der HRTEM-Aufnahmen sowie der Elementaranalyse konnten keine gravierenden Unterschiede ausgemacht werden. Lediglich die BET-Oberfläche unterscheidet sich sehr deutlich (siehe dazu auch Tabelle 5-1). Zur Veranschaulichung wurde in Abbildung 5-11 die spezifische Kapazität bei 5 mV/s und die BET-Oberfläche aufgetragen.

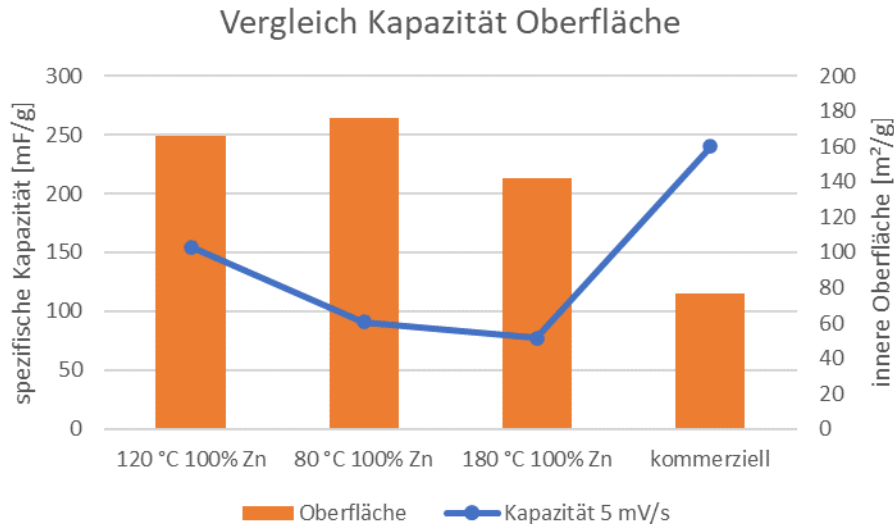


Abbildung 5-11: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen der Zinkferrite.

Aus dieser Grafik wird deutlich, dass die Oberfläche nur bedingt mit der spezifischen Kapazität zusammenhängt. Einer Erhöhung der spezifischen Kapazität könnte durch Variation der Stöchiometrie erreicht werden und der damit möglicherweise verbundenen Bildung von Fehlstellen. Diese Variation der Stöchiometrie soll im übernächsten Kapitel erfolgen.

5.1.1.5 GCD-Messungen der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite

Nachdem im vorigen Kapitel potentiostatisch mit CV-Messungen, die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Zinkferrite untersucht wurden, sollen in diesem Kapitel die Proben galvanostatisch untersucht werden. Dazu wurden Lade- und Entladekurven im Bereich von -0.3 V bis 0.6 V bei einem Strom von 1 mA aufgenommen. Im Anschluss wurde die spezifische Kapazität mit Gleichung 5 berechnet und gegen die Zyklen aufgetragen. In Abbildung 5-12 ist die spezifische Kapazität der Probe 180 °C 100% Zn gegen die Zyklen aufgetragen. Dabei geht aus der Abbildung 5-12 hervor, dass mit steigender Zyklen-Anzahl die spezifische Kapazität sinkt. Zu Anfang hat die Probe eine spezifische Kapazität von fast 10 mF/g, im weiteren Verlauf nimmt diese um ca. 19% ab und hat nach 100000 Zyklen nur noch ca. 8 mF/g.

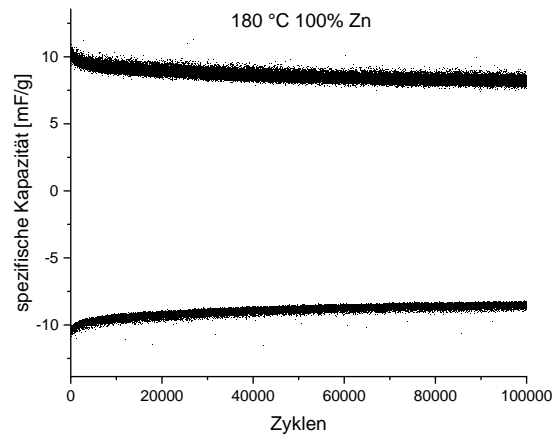


Abbildung 5-12: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 180 °C 100% Zn.

Die Probe 120 °C 100% Zn zeigt hingegen ein anderes Verhalten (siehe Abbildung 5-13). Zu Beginn der Messung liegt die spezifische Kapazität bei ca. 8 mF/g. Mit steigender Anzahl der Zyklen steigert sich diese um ca. 42% und weist am Ende der Messung eine Kapazität von 11 mF/g auf. Dabei verläuft die Steigerung linear.

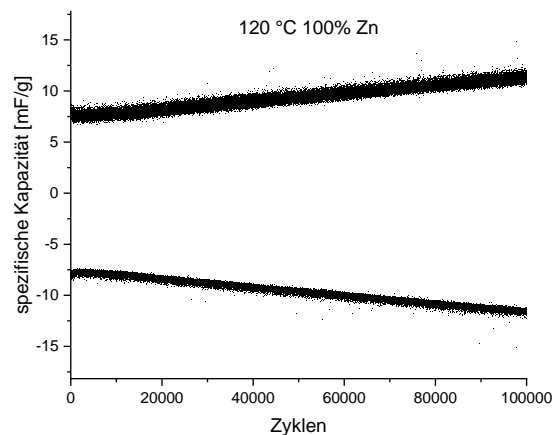


Abbildung 5-13: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 120 °C 100% Zn.

In Abbildung 5-14 sind die Ergebnisse aus der GCD-Messung der Probe 80 °C 100% Zn gezeigt. Die spezifische Kapazität ist am Anfang mit ca. 7 mF/g aus dieser Messreihe am geringsten. Über den Verlauf bleibt diese jedoch konstant. Im Vergleich zwischen Anfang und Ende verringert sich die spezifische Kapazität um ca. 7%.

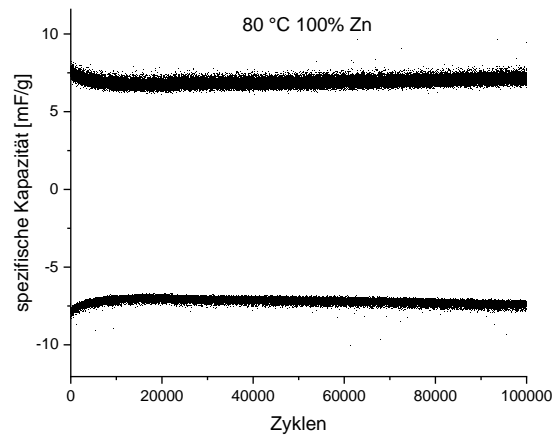


Abbildung 5-14: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 80 °C 100% Zn.

Neben den in der Mikrowelle synthetisierten Zinkferriten wurde zum Vergleich ein kommerziell erhältliches Zinkferrit zur Elektrodenherstellung verwendet. Dabei wurde nur das Ferrit ausgetauscht. Die sonstige Verarbeitung blieb gleich. Die Messergebnisse sind zum Vergleich in Tabelle 5-7 aufgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse aus den Messungen der Proben mit variiertem Synthesetemperatur sind dort ebenfalls gezeigt. Beim Vergleich der Messergebnisse fällt auf, dass die Probe, welche bei 180 °C hergestellt wurde, am Anfang die größte Kapazität hat, ähnlich dem kommerziellen Zinkferrit. Unter den Mikrowellen-Zinkferriten zeigt die Probe 120 °C die zweithöchste Kapazität gleich am Anfang. Nach 100000 Zyklen verändert sich diese Reihenfolge. Die 120 °C Probe hat nach 100000 Zyklen mit 11.33 mF/g nur knapp die größte Kapazität. Die Probe mit dem kommerziellen Zinkferrit ist nur geringfügig niedriger. Bei den selbsthergestellten Zinkferriten ist die 180 °C Probe die zweithöchste Probe. Hier ist der Abstand sehr deutlich zur kommerziellen und zur 120 °C Probe. Für den weiteren Verlauf der Forschung sollte sich hierbei auf die Synthesetemperatur von 120 °C konzentriert werden, da hier potenziell die höchsten spezifischen Kapazitäten erhalten werden konnten.

Tabelle 5-7: Ausgewählte Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen.

Probe	180 °C 100% Zn	120 °C 100% Zn	80 °C 100% Zn	kommerziell
Kapazität Anfang [mF/g]	9.85	7.97	7.58	8.65
Kapazität Ende [mF/g]	8.02	11.33	7.04	11.32
Coulomb- Effizienz η [%] 1-50 Zyklen	103.2	100.8	103.0	99.9
Änderung der Kapazität während der Langzeitstabilitätsmessung [%]	-18.6	42.3	-7.1	30.9

Beim Betrachten der Coulomb-Effizienz der ersten 50 Zyklen fällt auf, dass die Mikrowellen Proben alle eine Coulomb-Effizienz von über 100% aufweisen. Solche Ergebnisse sind erstmal sehr ungewöhnlich, da sie bedeuten, dass mehr Energie entnommen werden kann als geladen wurde. Dies geschieht vermutlich auf Grund von irreversiblen Reaktionen. Über die Änderung der spezifischen Kapazität während der Langzeitmessung lassen sich erste Aussagen über die Langzeitstabilität machen. Auffällig ist hierbei, dass die Probe 120°C und das kommerzielle Ferrit im Vergleich der Anfangs- und Endkapazität mehr spezifische Kapazität aufweisen. Die Proben 120 °C zeigt hierbei eine Verbesserung von über 40%. Die 180 °C Probe nimmt währenddessen an spezifischer Kapazität von fast 19% ab. Ob es zu Veränderungen es während des Ladens und Entladens kam und wenn ja zu welchen, konnte nicht ermittelt werden.

5.1.2 Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung der Zinkferrite

Nachdem im Kapitel 5.1.1 die Temperatur während der Synthese variiert wurde, sollte nun die Stöchiometrie verändert werden. Die Erwartung dabei ist, dass es durch Verringerung des Zinkanteils zu Fehlstellen und größeren inneren Oberflächen kommt und dies die Kapazität positiv beeinflusst.

Wie schon in Tabelle 4-1 gezeigt, wurden neben der 100% Zn Probe, bei der das Zn/Fe-Verhältnis bei 1/2 liegt, auch Proben mit 80% Zn, 60% Zn und 40% Zn hergestellt. Dabei wurde, wie in Tabelle 4-1 zu sehen ist, der Zinkchlorid Anteil im Reaktionsansatz

verringert. Zur Überprüfung der erhaltenen Proben, wurden diese im Anschluss mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-15 dargestellt.

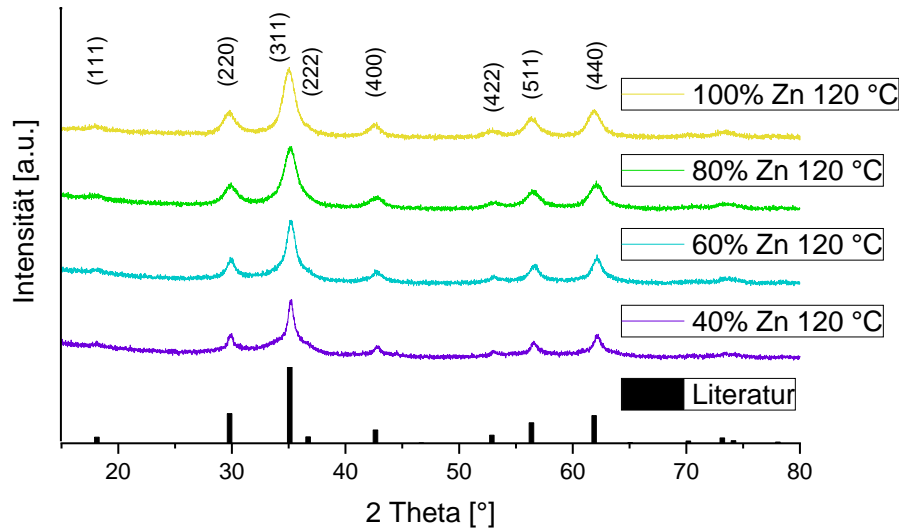


Abbildung 5-15: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der selbst hergestellten Zinkferrite unter Variation der Stöchiometrie und Referenzdaten aus der Literatur.^[95]

Aus den in Abbildung 5-15 gezeigten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen geht hervor, dass die Intensität mit absteigendem Zinkanteil nachlässt. Vermutlich verringert sich dabei die Kristallinität und die Partikelgröße. Die Hauptreflexe bleiben gut sichtbar und es bildet sich keine Nebenphase, welche sonst mit absteigenden Zinkanteil deutlich sichtbar werden sollte. Die Reflexe, welche weniger intensiv sind, sind kaum noch zu erkennen.

Um weitere Informationen über die Proben zu erhalten, wurden Stickstoffsorptionsisothermen aufgenommen und die spezifische Oberfläche bestimmt. Der Verlauf dieser Stickstoffsorptionsisothermen ist in Abbildung 5-16 zusehen. Dabei ist zu erkennen, dass die Stickstoffsorptionsisothermen mit abnehmenden Zinkanteil eine größere Hysterese aufzeigen, welche sich kurz vor $0.4 p/p_0$ wieder schließen. Die Verläufe der Stickstoffsorptionsisothermen ähneln sehr der Typ II Isotherme mit einer H3 Hysterese.^[69] Die Ergebnisse aus der Stickstoffsorptionsmessung deuten auf eine größer werdende Anzahl an kleinen Partikeln hin, welche durch interpartikuläre Abstände zwischen den Partikeln mehr Stickstoff aufnehmen können.

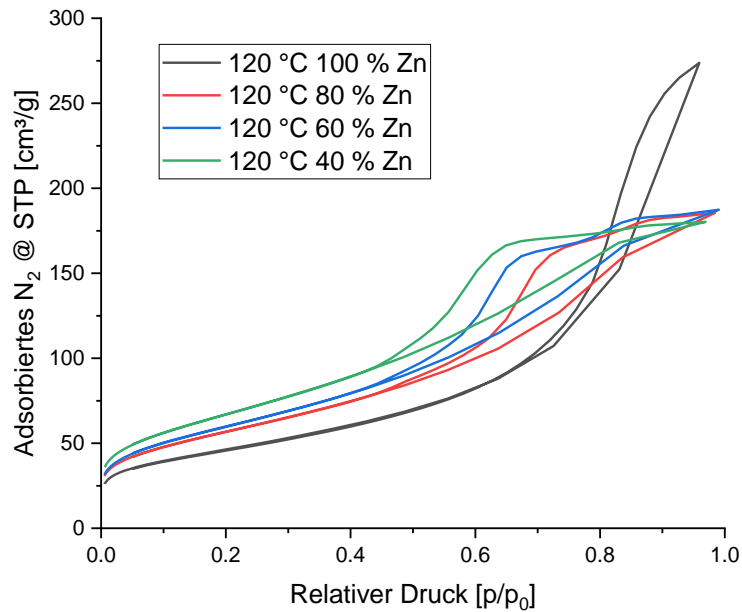


Abbildung 5-16: Stickstoffsorptionsisothermen der Zinkferrite mit verschiedenen Zinkanteilen.

In Tabelle 5-8 sind die BET-Oberflächen der Proben mit verschiedenen Zinkanteilen gezeigt. Wie bereits vermutet, steigt mit geringerem Zinkanteil die innere Oberfläche an. Inwieweit die anvisierte Stöchiometrie erhalten wurde, soll mittels EDX im nächsten Kapitel analysiert werden.

Tabelle 5-8: BET-Oberfläche der Zinkferrite mit verschiedenen Zinkanteilen.

Probe	innere Oberfläche [m ² /g]
120 °C 100% Zn	166
120 °C 80% Zn	201
120 °C 60% Zn	212
120 °C 40% Zn	238

5.1.2.1 Elementanalyse der verschiedenen Zinkferrite unter Variation der Stöchiometrie

Die unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Proben sollen nun mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie hinsichtlich ihrer quantitativen elementaren Zusammensetzung analysiert werden. Auch diese Messungen wurden zusammen mit den HRTEM-Aufnahmen gemacht. Diese werden später in Kapitel 5.1.2.2 diskutiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-9 aufgeführt.

Tabelle 5-9: Ergebnisse der EDX-Analyse zu den verschiedenen Zinkferriten unter Variation der Stöchiometrie.

Probe	$(2 \cdot X_{Zn})/X_{Fe}$		(X_{Fe}/X_{Zn})	
	ist	soll	ist	soll
120 °C 100% Zn	0.96	1.00	2.01	2.00
120 °C 80% Zn	0.80	0.80	2.51	2.50
120 °C 60% Zn	0.48	0.60	4.96	3.33
120 °C 40% Zn	0.41	0.40	4.85	5.00

Aus den Ergebnissen aus Tabelle 5-9 wird ersichtlich, dass die Stöchiometrie für die Proben 100% Zn, 80% Zn und 40% Zn sehr gut getroffen wurde. Lediglich die Probe mit 60% Zn-Anteil weicht mit 48% Zn-Anteil sehr stark davon ab. Ein Wiegefehler bei der Synthese kann ausgeschlossen werden, da die Synthese immer mindestens zehnmal durchgeführt wurde, um genug Material zu erhalten. Zudem wurden die übrigen Proben auf analoge Weise synthetisiert, ohne dass solche starke Abweichungen beobachtet werden konnten. Die EDX-Analyse wurde ebenfalls wiederholt, um Fehler an dieser Stelle auszuschließen. Die Ergebnisse waren dort aber identisch. Während der Elementanalyse wird über das ganze Partikel-Agglomerat analysiert, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass das Ergebnis repräsentativ für die ganze Probe ist. Der Grund für diese Abweichung kann nicht genau genannt werden. Eine Vermutung ist jedoch, dass das Zinkferrit bis zu einem gewissen Teil Zink toleriert. Um 60% Zn scheint dieses nicht mehr bevorzugt in die Kristallstruktur eingebaut zu werden. Sobald die Konzentration um die 40% Zn liegt, kommt es zu einer höheren Übereinstimmung. Ähnliche Beobachtungen sind in der Literatur bis jetzt nicht beschrieben.

5.1.2.2 HRTEM-Aufnahmen der verschiedenen Zinkferrite unter Variation der Stöchiometrie

Um ein besseres Verständnis der genauen kristallographischen Struktur und Aussagen zur Größe der jeweiligen Partikel machen zu können, wurden die Proben mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie analysiert. Neben der im vorigen Kapitel aufgeführten Elementanalyse, können die Ergebnisse mit den Ergebnissen aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen verglichen werden. Hierbei fällt auf, wie sich mit abnehmendem Zink-Anteil die Struktur verändert. Ein besonderes Augenmerk soll dabei auf die Probe 60% Zn geworfen werden, da diese, wie im vorigen Kapitel beschrieben,

deutliche Abweichungen aufweist. Die TEM- und HRTEM-Aufnahmen der Probe 100% Zn werden in diesem Kapitel nicht mehr gezeigt, da diese bereits diskutiert wurden.

In Abbildung 5-17 ist das TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats mit 80% Zink-Anteil aufgeführt. Entgegen der Vermutung ist der kristalline Anteil in dem Partikelagglomerat immer noch sehr deutlich. Ein Blick auf das FFT-Bild in Abbildung 5-18 bestätigt diesen Eindruck weiter. Es lassen sich mehrere Kristallwachstumsrichtungen und anhand der Gitternetzlinien erkennen im HRTEM-Bild in Abbildung 5-18 erkennen.

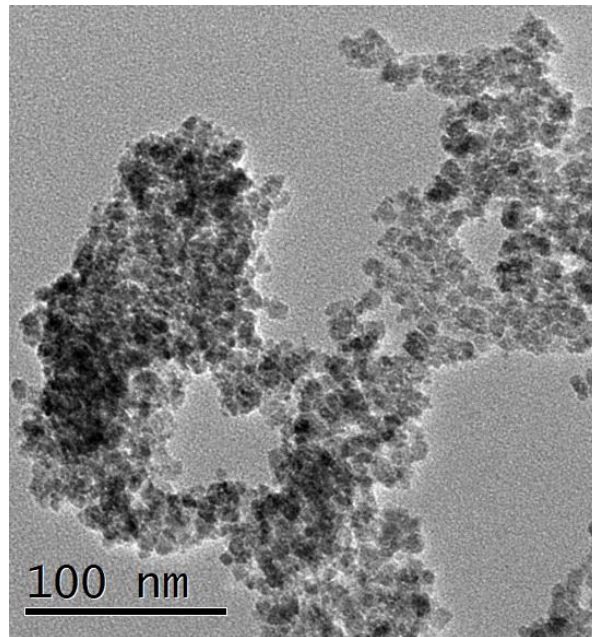


Abbildung 5-17: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Zn-Anteil synthetisiert wurde.

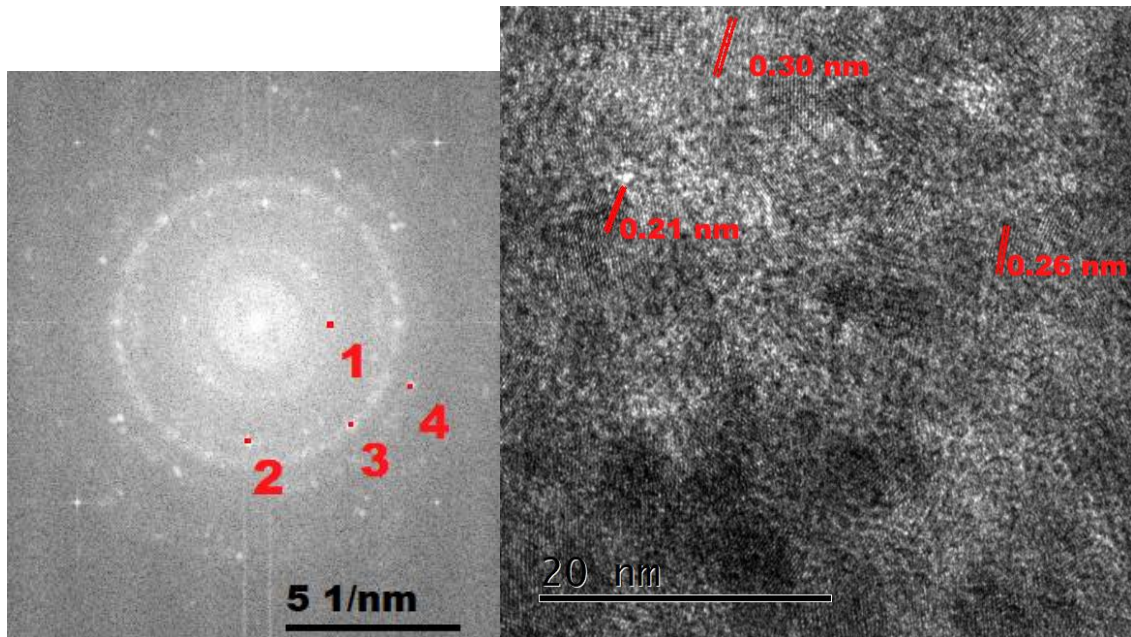


Abbildung 5-18: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Zn-Anteil synthetisiert wurde.

Aus dem FFT-Bild konnten vier verschiedene Gitterabstände abgelesen (siehe Tabelle 5-10) und in der HRTEM-Aufnahme jedoch nur drei davon kenntlich gemacht werden. In der Tabelle 5-10 sind zusätzlich, die mithilfe der Bragg-Gleichung berechneten Gitterabstände, aus den dazugehörigen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen aufgeführt. Wie in den vorigen Messungen sind diese im Vergleich zu den berechneten Gitterabständen tendenziell immer etwas kleiner. Sie stimmen dennoch sehr gut überein. Die Gitterlinien sind über die HRTEM-Aufnahme homogen verteilt und deutlich sichtbar.

Tabelle 5-10: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (80% Zn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4812	0.487 ($2\theta = 18.217^\circ$)
2	0.2958	0.300 ($2\theta = 29.932^\circ$)
3	0.2532	0.256 ($2\theta = 35.154^\circ$)
4	0.2116	0.212 ($2\theta = 42.831^\circ$)

In Abbildung 5-19 ist das TEM-Bild der Probe 60% Zn gezeigt, dabei fällt auf, dass die Partikel nicht mehr so homogen in ihrer Größe sind.

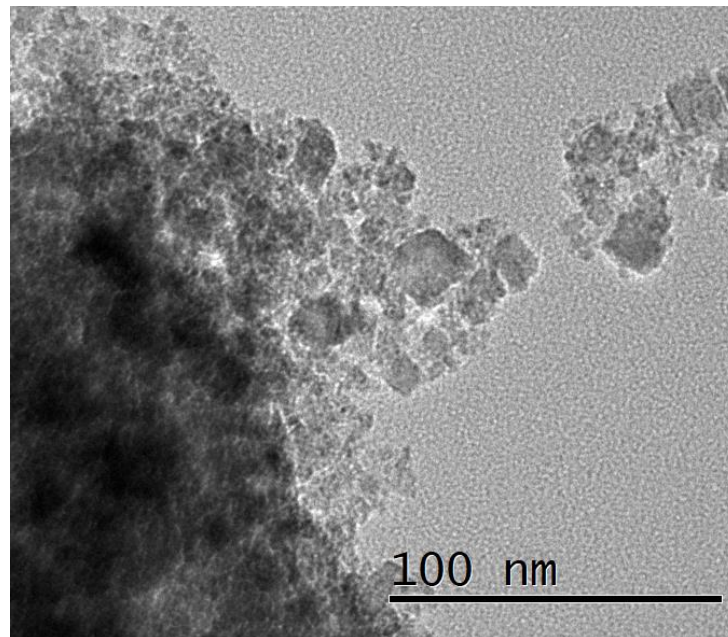


Abbildung 5-19: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Zn-Anteil synthetisiert wurde.

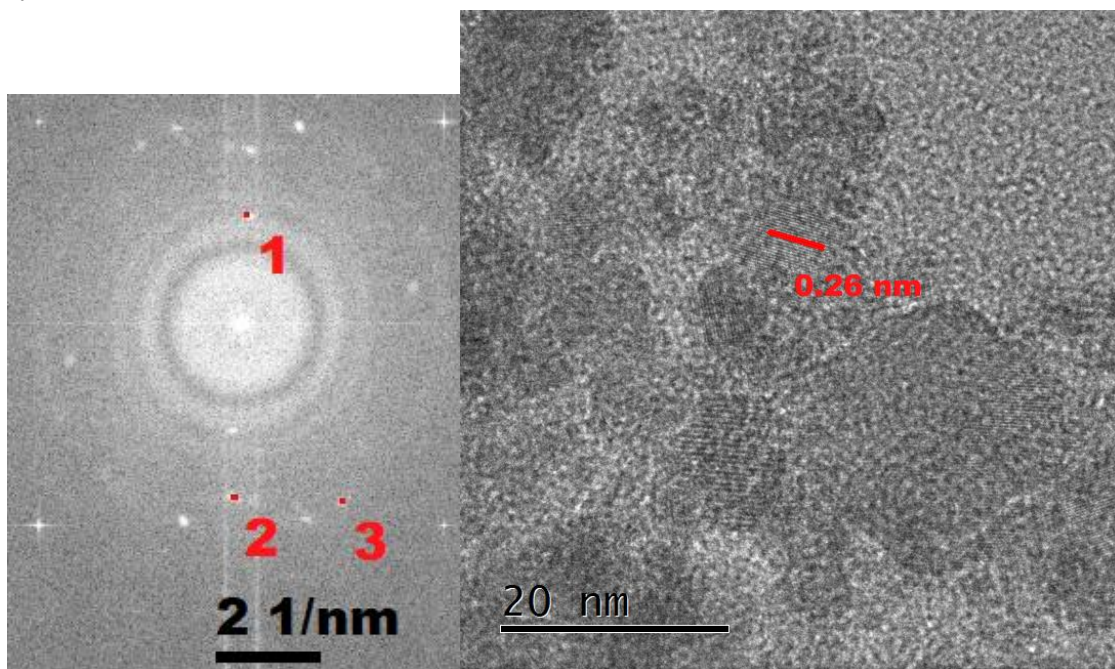


Abbildung 5-20: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Zn-Anteil synthetisiert wurde.

Es sind einige würfelartige Partikel, aber auch geringer strukturierte Partikel zu erkennen. In Abbildung 5-20 ist das dazugehörige FFT-Bild gezeigt. Auch an diesem lässt sich erkennen, dass die Probe nicht so kristallin ist wie die vorigen Proben. Es sind wenige Punkte zu sehen und diese sind schwächer zu erkennen. In dem zugehörigen HRTEM-Bild konnte nur der Gitterabstand 0,26 nm bestimmt und eingezeichnet werden. In Tabelle 5-11 sind die abgelesenen Gitterabstände aus dem FFT-Bild und diejenigen, die

mittels Bragg-Gleichung aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm berechnet wurden, aufgeführt. Die Werte stimmen dabei sehr gut überein und stehen mit den Ergebnissen aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm im Einklang.

Tabelle 5-11: Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (60% Zn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4869	0.491 ($2\theta = 18.074^\circ$)
2	0.3020	0.299 ($2\theta = 29.849^\circ$)
3	0.2569	0.255 ($2\theta = 35.211^\circ$)

Die letzte Probe in dieser Reihe ist die Probe mit 40% Zn-Anteil. In Abbildung 5-21 ist das TEM-Bild gezeigt.

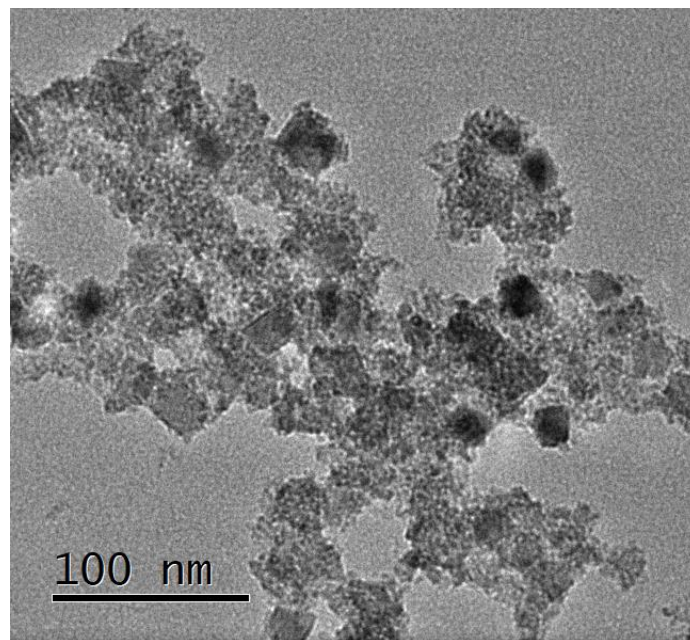


Abbildung 5-21: TEM-Bild eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 40% Zn-Anteil synthetisiert wurde.

In dem TEM-Bild sind nur noch sehr wenig würfelförmige und viele plättchenförmige Partikel zu sehen. Außerdem fällt auf, dass die Probe inhomogener ist. Neben den würfelartigen Partikeln sind mehr amorphe Bereiche sichtbar. In Abbildung 5-22 ist links das FFT-Bild abgebildet. Hier konnten wenige Punkte detektiert werden, was auf eine geringere Kristallinität hindeutet. Im HRTEM-Bild (rechts) konnten die drei

Gitterabstände wiedergefunden werden. In der HRTEM-Aufnahme sind aber sehr wenig Gitterlinien sichtbar, was mit der geringen Kristallinität einhergeht.

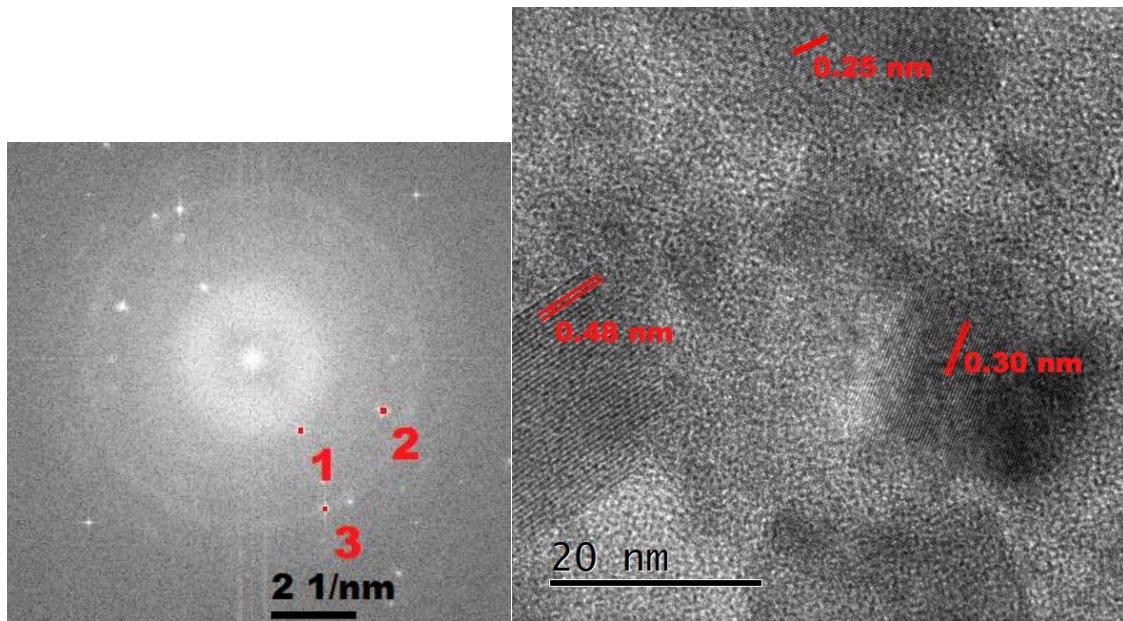


Abbildung 5-22: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Zinkferrit-Partikelagglomerats, welches mit 40% Zn-Anteil synthetisiert wurde.

In Tabelle 5-12 sind die Gitterabstände aus dem FFT-Bild und die berechneten Gitterabstände aus den Röntgen-Pulverdiffraktogramme, welche mit der Bragg-Gleichung berechnet wurden, zu finden. Hierbei ist erkennbar, dass die Werte sehr gut übereinstimmen und die Messungen mittels Pulver-Röntgendiffraktometer bestätigt werden konnten.

Tabelle 5-12 Gitterabstände aus der HRTEM-Aufnahme und berechnete Gitterabstände aus dem 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (40% Zn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4899	0.490 ($2\theta = 18.091^\circ$)
2	0.3028	0.298 ($2\theta = 29.982^\circ$)
3	0.2559	0.255 ($2\theta = 35.197^\circ$)

Anhand der Ergebnisse in diesem Kapitel wird deutlich, dass mit abnehmenden Zink-Anteil die Kristallinität nachlässt und die Partikel kleiner werden. Außerdem sind die unterschiedlichen Partikel inhomogen über das Partikelagglomerat verteilt. Im nächsten

Kapitel sollen die hier analysierten Proben in der Anwendung innerhalb der Swagelok-Zelle elektrochemisch getestet werden. Dazu werden die Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen der stöchiometrisch variierten Zinkferriten gezeigt.

5.1.2.3 CV-Messungen zu den verschiedenen Zinkferriten unter Variation der Stöchiometrie

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus den Cyclovoltammetriemessungen diskutiert werden. Dabei sollen die Ergebnisse mit den vorher ermittelten Ergebnissen verglichen und eingeordnet werden. Wie bereits im Kapitel 4.2.4 beschrieben, wurden die Cyclovoltammetriemessungen in einer Swagelok-Zelle im Zwei-Elektroden-Setup vermessen. Als Elektrolyt wurde 3 M KOH-Lösung verwendet. Die präparierten Messzellen wurden im Potentialfenster von -0.3 V bis 0.6 V mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s und 1000 mV/s mit jeweils zwanzig Cyclovoltamogrammen aufgenommen. Insgesamt wurden 160 Messzyklen durchgeführt und nach Gleichung 4 die Spezifische Kapazität berechnet. In Abbildung 5-23 sind die erhaltenen Ergebnisse graphisch dargestellt und die dazugehörigen Werte in Tabelle 5-13 aufgeführt.

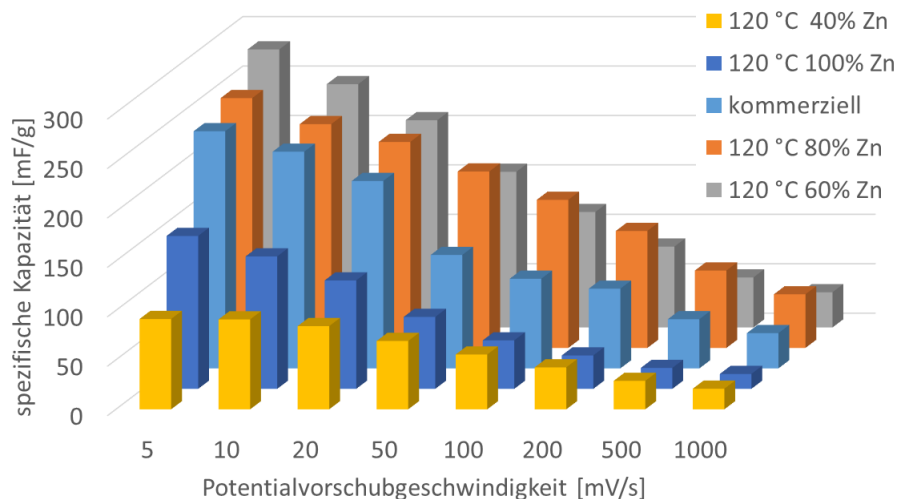


Abbildung 5-23: Spezifische Kapazität in mF/g der unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Zinkferrite in Abhängigkeit der Potentialvorschubgeschwindigkeit.

Zu sehen ist, dass mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit die Kapazität sinkt. Im Vergleich der Proben untereinander wird ersichtlich, dass bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s die Probe mit 60% Zn-Anteil die größte

spezifische Kapazität von ca. 280 mF/g zeigt. In der Betrachtung des Verlaufes ist zu erkennen, dass mit höherer Potentialvorschubgeschwindigkeit diese stärker an Kapazität verliert als zum Beispiel die Probe mit 80% Zn-Anteil. Bei 50 mV/s ändert sich die Reihenfolge in der Kapazität. Hier zeigt die Probe mit 80% Zn-Anteil eine höhere spezifische Kapazität als die anfangs bessere Probe mit 60% Zn-Anteil. Dieser Trend bleibt bis zu einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 1000 mV/s bestehen. Ein ähnlicher Verlauf konnte für die Probe mit 100% Zn-Anteil beobachtet werden. Diese ist am Anfang bei 5 mV/s deutlich höher, jedoch sinkt die Kapazität bei höheren Potentialvorschubgeschwindigkeiten stärker ab, so dass die Probe ab einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von mehr als 100 mV/s geringere spezifische Kapazitäten aufweist als die Probe mit 40% Zn-Anteil. Zum Vergleich der Ergebnisse sind in Abbildung 5-23 die Resultate des kommerziellen Zinkferrites gezeigt. Daraus geht hervor, dass die Proben 60% Zn und 80% Zn eine größere spezifische Kapazität aufweisen als das kommerzielle Ferrit. Ein Vergleich mit der Literatur und den hier erhalten Resultaten ist kaum möglich, da diese von einer Vielzahl von Faktoren abhängen. So können das Trägermaterial, der Vermittler/Kleber, der Elektrolyt, der Messaufbau, Messbereich und die Synthese des aktiven Materials variiert werden. Deswegen konnte zum jetzigen Stand kein vergleichbares Beispiel in der Literatur gefunden werden. Liu et al. nutzte eine biologische hierarchische Struktur, worauf das Zinkferrit aufgebaut wurde. Bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s konnte eine Kapazität von 137.3 F/g erreicht werden.^[64] Dieses Ergebnis ist deutlich höher als die hier gemessenen Ergebnisse, aber nur sehr bedingt vergleichbar, da durch die hierarchische Struktur die innere Oberfläche massiv vergrößert ist. Zudem wurde als Elektrolyt eine 2 M KOH-Lösung verwendet.

Tabelle 5-13: Spezifische Kapazität in mF/g, der unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Zinkferrite in Abhängigkeit der Potentialvorschubgeschwindigkeit.

Potential- vorschubgeschwindigkeit	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C
	100% Zn	80% Zn	60% Zn	40% Zn
	[mF/g]	[mF/g]	[mF/g]	[mF/g]
5 mV/s	154.7	252.7	281.3	91.4
10 mV/s	134.0	226.3	246.1	91.0
20 mV/s	109.7	208.4	209.7	84.1
50 mV/s	72.7	178.5	157.5	69.1
100 mV/s	49.0	149.8	116.8	55.4
200 mV/s	33.8	118.3	81.8	42.5
500 mV/s	21.2	78.3	50.6	28.8
1000 mV/s	15.1	54.2	35.6	20.8

Zum Vergleich wurde in Abbildung 5-24 die Kapazität gegen die spezifische Oberfläche aufgetragen, da in der Literatur häufig zu lesen ist, dass mit steigender Oberfläche die Kapazität der aktiven Materialien steigt.^[104-107] Zu sehen ist, dass mit steigender innerer Oberfläche die Kapazität steigt. Dies trifft jedoch nur auf die Proben mit 100%, 80%, 60% Zn zu. Steigt die innere Oberfläche weiter an, verringert sich die Kapazität sogar wieder. Damit scheint die Oberfläche und damit einhergehenden Mischung aus kristallinen und amorphen Partikeln, bis zu einem gewissen Grad einen Einfluss zu haben. Vorhersagen zur spezifischen Kapazität mithilfe der inneren Oberfläche lassen sich damit nur eingeschränkt machen.

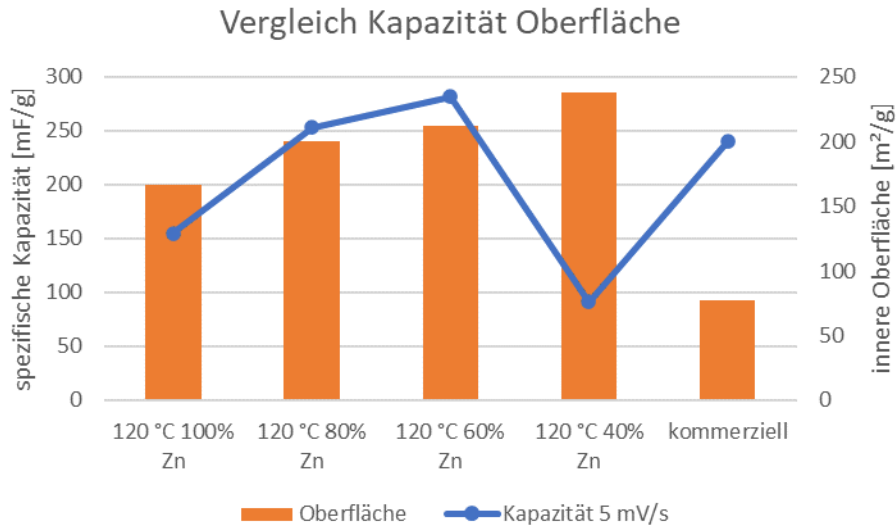


Abbildung 5-24: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen der Zinkferrite.

5.1.2.4 GCD-Messungen zu den verschiedenen Zinkferriten unter Variation der Stöchiometrie

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus weiteren elektrochemischen Untersuchungen gezeigt werden. Dazu wurden galvanostatische Lade- und Entladekurven aufgenommen, um das Strom-Spannungsverhalten weiter zu analysieren. Das Potentialfenster betrug dabei -0.3 V bis 0.6 V und der Lade- und Entladestrom 1 mA. Es wurden soweit möglich bis zu 100000 Messzyklen gemessen. In Abbildung 5-25 wurde die Spezifische Kapazität über die Zyklen der Probe 100% Zn-Anteil aufgetragen. Zu sehen ist, dass mit steigender Anzahl an Zyklen die Kapazität steigt. Dabei zeigen die ersten Zyklen eine Kapazität von ca. 8 mF/g und steigern sich nach 100000 Zyklen auf 11.33 mF/g.

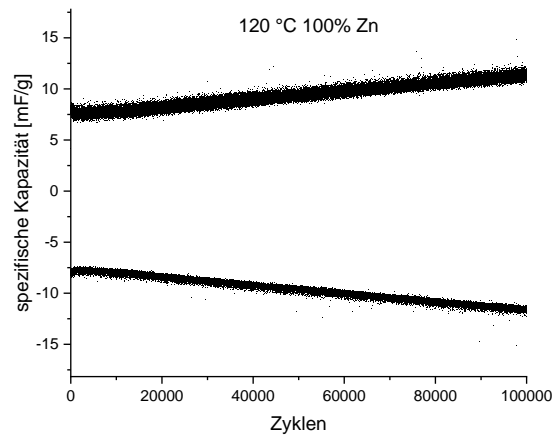


Abbildung 5-25: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 120 °C 100% Zn.

In Abbildung 5-26 sind die Resultate aus den Lade- und Entlademessungen der Probe 80% Zn-Anteil gezeigt. Auch bei diesen Messungen steigt mit steigender Zyklenanzahl die Kapazität an. Zu Beginn der Messung hat die Probe eine Kapazität von 8.1 mF/g und nach 100000 Zyklen von 10.77 mF/g.

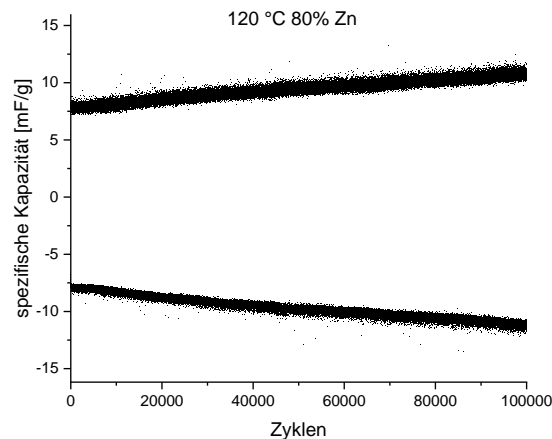


Abbildung 5-26: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 120 °C 80% Zn.

Da sich die Graphen der Proben mit 60% und 40% Zn-Anteil nicht wesentlich von den vorigen unterscheiden, sollen diese hier nicht mehr gezeigt werden. Ausgewählte Daten der Messungen sind in Tabelle 5-14 aufgeführt. Beim Betrachten der Kapazitäten am Anfang der Messung wird deutlich, dass sich mit sinkendem Zink-Anteil die Kapazität bis zur Probe mit 60% Zink erhöht. Sinkt der Zink-Anteil auf 40% Zink, reduziert sich

die Kapazität wieder. Die Ergebnisse zum Ende der Aufzeichnung zeigen hingegen eine leicht veränderte Reihenfolge. Die Probe mit 100% Zn hat eine leicht höhere spezifische Kapazität als die Probe 80% Zn. Entlang der Reihe steigt die Kapazität weiter an und fällt dann zur Probe mit 40% Zn wieder ab. Wie zu Beginn der Messung zeigt die Probe 60% Zn-Anteil nach 100000 Zyklen immer noch die höchste spezifische Kapazität. Bei Betrachtung der Messergebnisse von der 40% Zn Probe fällt auf, dass die Messergebnisse sich nicht verbessern mit steigender Zyklenanzahl. Zudem konnte in keiner Messung über knapp 50000 Messzyklen gemessen werden, da es über die Zeit immer wieder zu Kurzschlüssen in der Zelle kam. Neben diesen Ergebnissen fällt zudem auf, dass die ermittelten spezifischen Kapazitäten sehr viel kleiner sind, als die spezifischen Kapazitäten aus den CV-Messungen. Dies ist vermutlich dem großen Strom von 1 mA geschuldet. Eine Veränderung der Stromstärke wurde dabei nicht durchgeführt.

Tabelle 5-14: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (120 °C 100% Zn, 80% Zn, 60% Zn 40% Zn).

Probe	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C
	100% Zn	80% Zn	60% Zn	40% Zn
Kapazität Anfang [mF/g]	7.90	8.10	8.58	8.32
Kapazität Ende [mF/g]	11.33	10.77	12.43	7.23*
Coulomb-Effizienz η [%] 1-50 Zyklen	100.76	97	99	99
Änderung der Kapazität während der	43.5	32.3	44.8	-15
Langzeitstabilitäts- messung [%]				

*In dieser Messreihe konnten nur 48899 Messzyklen aufgenommen werden.

Zum besseren Verständnis wurden in Tabelle 5-14 der Unterschied in Prozent angegeben. Hierbei wird deutlich, dass sich die spezifische Kapazität der Probe mit 60% Zink über die Zyklen fast 45% gesteigert hat. Beim Betrachten der Ergebnisse aus den CV-Messungen und GCD-Messungen wird ersichtlich, dass diese einen sehr ähnlichen Trend zeigen. Außerdem wurden aus den ersten 50 Zyklen die Coulomb-Effizienz berechnet.

Hierbei sticht die Probe 100% Zn hervor, da diese über 100% Effizienz ausweist (siehe Tabelle 5-14). Dies deutet auf eine irreversible Reaktion hin.

Wie schon in Kapitel 5.1.1.4 beschrieben, ist ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur sehr schwierig, da die Messbedingungen und die Art der Proben sehr weit von den hier dargestellten Proben abweichen. Die Arbeitsgruppe um Liu et al. konnte mit ihrem Zinkferrit, welches eine biologisch hierarchische Struktur besitzt, bei 1 A/g eine Kapazität von 92.6 F/g erreichen.^[64] Dies ist um ein Vielfaches höher als die hier präsentierten Ergebnisse. Vermutlich liegt das an der sehr geringen Oberfläche des in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterials (Edelstahlfolie). Im Gegensatz dazu weist die biologisch hierarchische Struktur in Form von Schmetterlingsflügeln eine höhere innere Oberfläche auf.

5.1.3 Fazit Zinkferrite

Der Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur gestaltet sich äußerst schwierig, da häufig die Synthesemethoden, das aktive Material, das Material auf dem sich die aktive Spezies befindet, der Elektrolyt, der Messaufbau und die Messmethode unterscheiden. All diese Faktoren machen einen Vergleich sehr schwierig. Nichtsdestotrotz sollen hier einige Beispiele zur Einordnung aufgeführt werden. Nicht zu vergessen sei hier das kommerzielle Zinkferrit, welches ebenfalls als Vergleich in den vorigen Kapiteln mit untersucht wurde und zur Einordnung beiträgt. Zum Verständnis sollte erwähnt werden, dass das Elektrodenmaterial (Edelstahlfolie) keinerlei 3D-Struktur aufweist. Liu et al. verwendet zum Beispiel eine biologische hierarchische Struktur, auf welcher das Zinkferrit eingebaut ist. Unter Einsatz von 2 M KOH-Lösung bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s konnte eine Kapazität von 137.3 F/g erreicht werden.^[64] Die beste Probe unter den Mikrowellen synthetisierten Zinkferriten (120 °C 60% Zn) konnte mit einer maximalen Kapazität von 281.3 mF/g gemessen werden. Das kommerzielle Zinkferrit mit einer Kapazität von 239.9 mF/g liegt dabei unterhalb der Kapazität der in dieser Arbeit synthetisierten Zinkferrite. Unter potentiostatischen Bedingungen zeigte sich, dass eine Temperaturvariation der Synthese zu höheren und tieferen Temperaturen ausgehend von 120 °C keinen positiven Effekt hatte. Durch die Variation der Stöchiometrie konnte ein positiver Effekt bei den spezifischen Kapazitäten beobachtet werden. Einige der Zinkferrite mit geringerem Zn-Anteil konnten dabei bessere Ergebnisse liefern als das kommerziell erhältliche Zinkferrit. Unter galvanostatischen Bedingungen konnten größere Kapazitäten ermittelt werden als die beim kommerziellen Zinkferrit. Zudem scheinen die Proben äußerst stabil

zu sein, da das Laden und Entladen 100000mal problemlos durchgeführt werden konnte. Die Arbeitsgruppe um Raut et al. konnte mit ihren Carbonnanotubes (CNT) in situ auf die Röhren mittels dip coating das Zinkferrit aufbringen und anschließend Kapazitäten von 92 F/g erhalten. Als Elektrolyt wurde Polyvinylalkohol mit Lithiumchlorid verwendet.^[65] Auch Vadiyar et al. nutzen das dip coating Verfahren, um das Zinkferrit ohne ein Bindemittel auf ein Edelstahl-Substrat aufzubringen. Als Elektrolyt wurde hier 6 M KOH-Lösung verwendet. So konnte eine spezifische Kapazität von 81 F/g bestimmt werden.^[108] Die hier gezeigten Resultate wurden jedoch ohne jegliche Optimierung erhalten und dienen einzig und allein zum Vergleich untereinander, um den Effekt der Mikrowellensynthese besser zu quantifizieren. Dafür wird ein möglichst einfaches und günstiges System verwendet. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Elektroden wird die Schichtdicke sehr wahrscheinlich dicker sein als bei anderen Methoden und das Gewicht damit höher. Dies impliziert möglicherweise aber auch eine schlechtere Konnektivität für die einzelnen Partikel. Methoden, in denen Ferrite in Schichten aufgetragen werden, haben hierbei eventuell Vorteile.

5.2 Cobaltferrite

Nachdem im vorigen Kapitel die Ergebnisse der Zinkferrite behandelt wurden, behandelt dieses Kapitel die Cobaltferrite. Wie schon die Zinkferrite werden die Cobaltferrite seit Längerem als gute Materialien für den Einsatz in Superkondensatoren angesehen.^[66] Neben den bereits etablierten Synthesemethoden wie Sol-Gel oder Hydrothermalsynthese, lassen sich die Cobaltferrite auch mittels Mikrowellensynthese darstellen. Da die Mikrowellensynthese nicht sehr verbreitet ist, soll diese analog zu den Zinkferriten etabliert werden. Bei dieser Synthese soll am Anfang die Temperatur variiert werden und im zweiten Schritt die Stöchiometrie.

5.2.1 Variation der Reaktionstemperatur zur Darstellung der Cobaltferrite

In diesem Kapitel soll die Synthesetemperatur variiert werden. Dabei soll wie in Kapitel 5.1 vorgegangen werden. Wie schon bei den Zinkferriten war bei den Cobaltferriten die Synthesetemperatur auf 180 °C limitiert, da sich ab dieser Temperatur innerhalb des Mikrowellenreaktionsgefäß ein so großer Druck einstellt, der sich nahe am Drucklimit des Gerätes befindet. Bei der Synthesetemperatur von 60 °C waren die Ausbeuten sehr gering und auch das Röntgen-Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung

5-27) zeigt zwar die Hauptreflexe an den zu erwartenden Positionen, jedoch ist die Intensität sehr gering. In Abbildung 5-27 sind alle weiteren Pulverdiffraktogramme aus der Pulver-Röntgendiffraktometischen Messung gezeigt. Zu sehen ist, dass die Intensität mit steigender Temperatur zunimmt. Gerade im Bereich zwischen 60 °C und 100 °C macht sich dies deutlich bemerkbar. Im Bereich zwischen 120 °C und 180 °C hingegen sind die Unterschiede nur noch marginal. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die Reflexpositionen, welche mit den dazu gehörigen Miller-Indizes gekennzeichnet sind, sehr gut übereinstimmen.^[109]

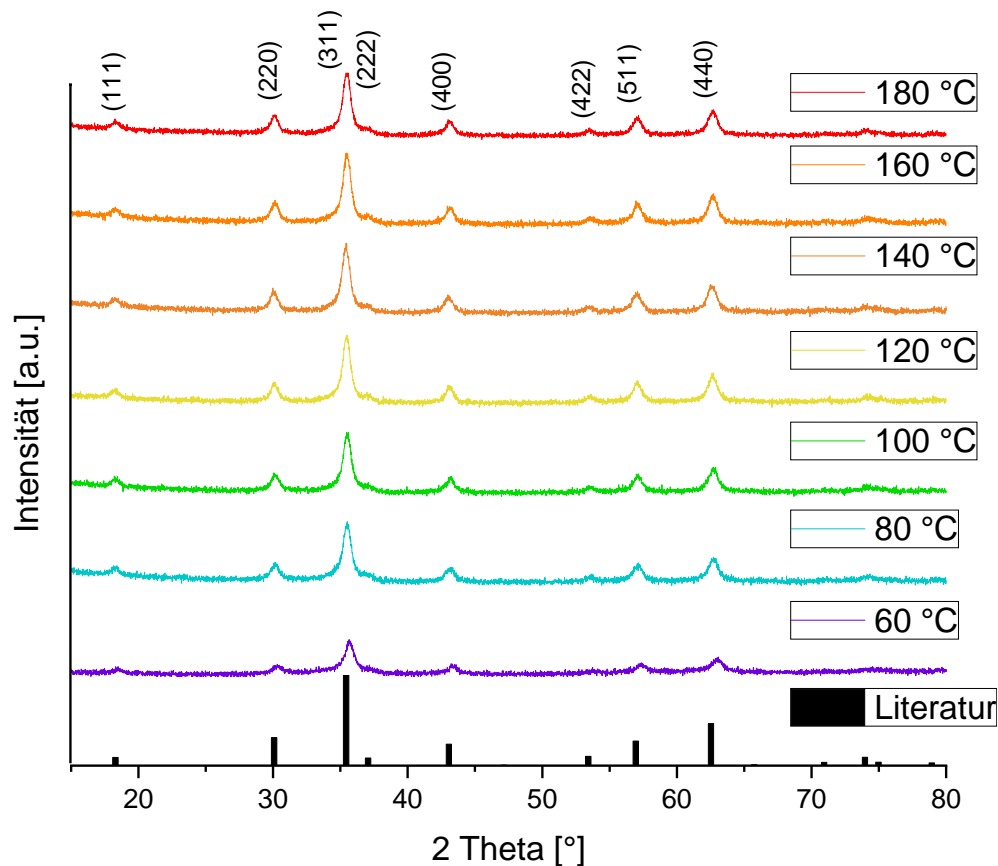


Abbildung 5-27: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite und Referenzdaten aus der Literatur.^[109]

Neben den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen wurden auch Stickstoffsorptionsisothermen aufgenommen, um eine Aussage über die innere Oberfläche treffen zu können. In Tabelle 5-15 sind die Messergebnisse aus den Stickstoffsorptionsmessungen aufgeführt. Hierbei lässt sich ein Trend erkennen. Die höchste innere Oberfläche mit $174 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigt die Probe, welche bei 80 °C hergestellt wurde. Mit steigender Temperatur verringert sich die innere Oberfläche. Dabei ist der Unterschied zwischen 80 °C und 100 °C am stärksten. Die 180 °C Probe hat mit $97 \text{ m}^2/\text{g}$

dementsprechend die geringste innere Oberfläche. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die in der Mikrowelle synthetisierten Cobaltferrite eine höhere innere Oberfläche aufweisen (siehe Tabelle 5-15).

Tabelle 5-15: BET-Oberfläche der Cobaltferrite in Abhängigkeit der Temperatur.

CoFe₂O₄	innere Oberfläche [m²/g]
180 °C	97
160 °C	101
140 °C	111
120 °C	115
100 °C	120
80 °C	174
Lit. ^[110]	72
kommerziell	51

In Abbildung 5-28 sind exemplarisch die Stickstoffsorptionsisothermen der Proben die bei 80 °C, 120 °C und 180 °C dargestellt wurden, gezeigt. Analog den Isothermen der Zinkferrite weisen diese einen Verlauf auf, welcher der Typ IV Isotherme entspricht (vgl. Abbildung 3-1). Dabei zeigt die 80 °C Probe eine Hysterese, welche sich zwischen 0.4 p/p₀ und 0.5 p/p₀ wieder schließt. Die Hysterese ist bei den anderen Proben weniger stark ausgeprägt. Das Cobaltferrit von Ramadan wurde bei 900 °C im Ofen dargestellt. Mit 72 m²/g zeigt es eine deutlich kleinere innere Oberfläche als die in der Mikrowelle synthetisierten Cobaltferrite. Die inneren Oberflächen der Cobaltferrite sind im Vergleich zu den inneren Oberflächen der Zinkferrite tendenziell kleiner.

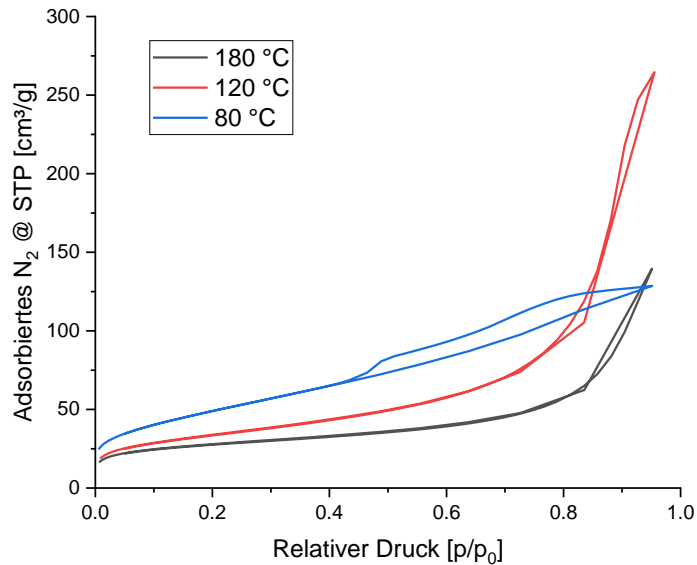


Abbildung 5-28: Stickstoffsorptionsisotherme der Cobaltferrite, welche bei 80 °C, 120 °C und 180 °C synthetisiert wurden.

5.2.1.1 Elementanalyse der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite

In Verbindung mit den HRTEM-Aufnahmen, welche erst im nächsten Kapitel besprochen werden sollen, wurden mittels energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) die quantitative elementare Zusammensetzung der verschiedenen Cobaltferrite analysiert. Dabei soll für ein besseres Verständnis der Co-Anteil analysiert werden. Bei einem perfekten Cobaltferrit (1/2 Co/ Fe), müsste der Cobaltanteil bei 100 % liegen. Aus dem Verhältnis zu Eisen kann dann auf die Stöchiometrie geschlossen werden. In Tabelle 5-16 sind die Resultate der EDX-Analyse aufgeführt.

Tabelle 5-16: Ergebnisse der EDX-Analyse der Cobaltferrite, die bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden.

Probe	$(2 \cdot X_{Co})/X_{Fe}$	(X_{Fe}/X_{Co})
80 °C 100% Co	1.04	1.92
120 °C 100% Co	1.10	1.81
180 °C 100% Co	1.07	1.86

Zu sehen ist, dass alle Proben einen leichten Überschuss an Cobalt aufweisen. Innerhalb der Variation der Temperatur ist kein Trend zu erkennen. Im Vergleich dazu war der Zinkanteil bei dem Zinkferriten immer kleiner 100% (siehe dazu Tabelle 5-2). Das Cobalt scheint sich besser in die Struktur einbauen zu können als das Zink. Die leichten Überschüsse sollten weder auf Einwiegefehler zurückzuführen sein, da die Synthesen

zehn Mal durchgeführt worden sind, noch auf Messfehler bei der EDX-Analyse, da über einen sehr großen Bereich gemessen wurde.

5.2.1.2 HRTEM-Aufnahmen der temperaturvariierten Cobaltferrite

Analog dem Vorgehen bei der Untersuchung der Zinkferrite (siehe Kapitel 5.1.1.2) sollen hier die Resultate der HRTEM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite gezeigt und besprochen werden. Da die Proben sich in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen wenig unterscheiden, in den inneren Oberflächen aber sehr wohl, ist es in diesem Zusammenhang von Interesse, wo dort die Unterschiede liegen. In Abbildung 5-29 ist das TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde, gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass sich viele kleine Würfel unter den Partikeln befinden. An den Rändern des Partikelagglomerats wird dies besonders gut ersichtlich.

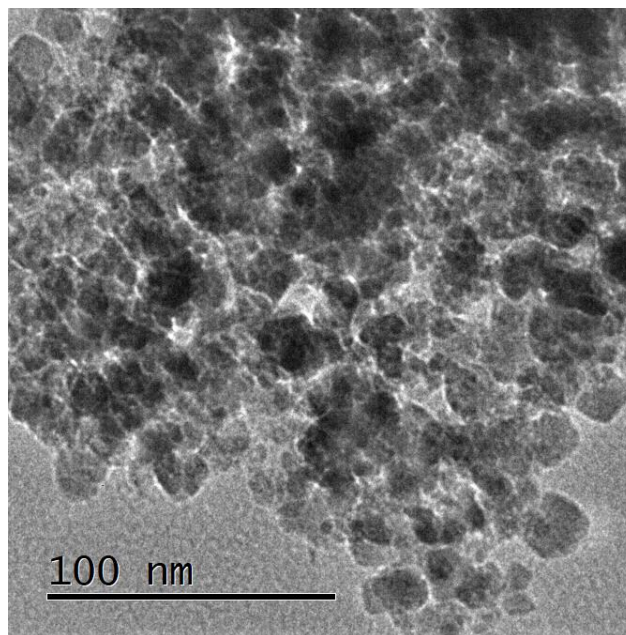


Abbildung 5-29: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.

Neben der TEM-Aufnahme wurden auch HRTEM-Aufnahmen aufgenommen. In Abbildung 5-30 ist die HRTEM-Aufnahme mit dem dazugehörigen FFT-Bild zusehen. Aus dem FFT-Bild lässt sich lediglich ein Gitterabstand ablesen. In dem dazugehörigen HRTEM-Bild wurde die Gitterlinie dazu kenntlich gemacht. Allgemein fällt an diesem HRTEM-Bild auf, dass nur vereinzelt Gitterlinien klar erkennbar sind.

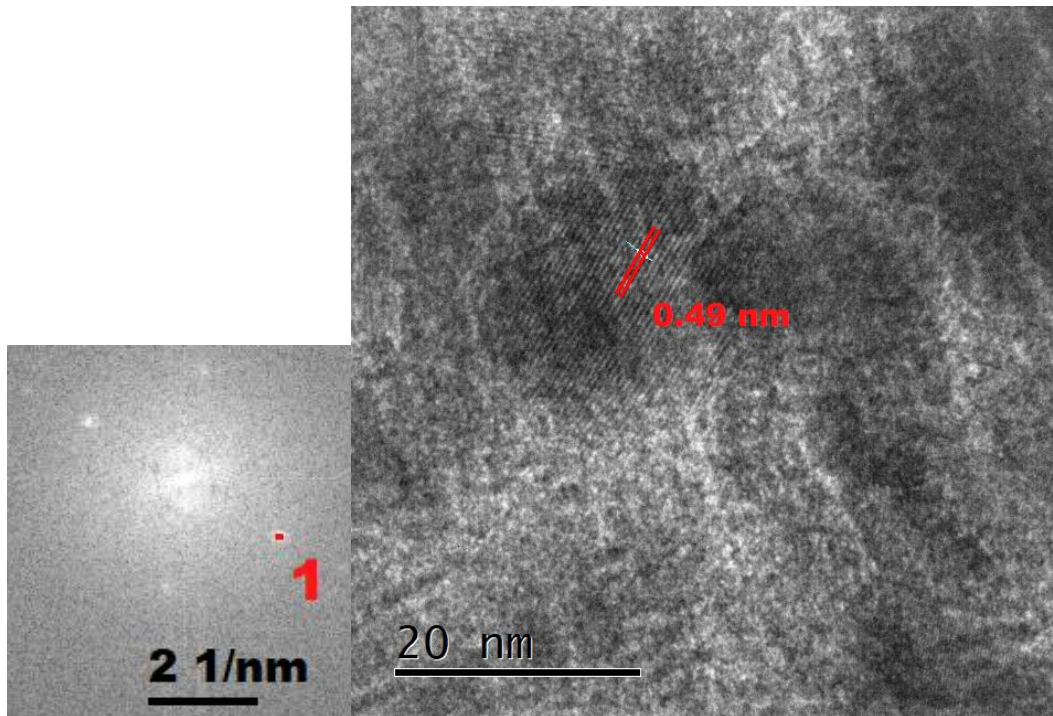


Abbildung 5-30: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.

Ein Vergleich des Gitterabstands aus den Kristallebenen im HRTEM-Bild mit dem Gitterabstand aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm, welcher über die Bragg-Gleichung berechnet wurde, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Tabelle 5-17).

Tabelle 5-17: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (180 °C 100% Co Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechneter Gitterabstand aus Röntgen- Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4919	0.486 ($2\theta = 18.272^\circ$)

In Abbildung 5-31 ist die TEM-Aufnahme eines Cobalt-Partikelagglomerates zu sehen, welches bei 120 °C synthetisiert wurde. Wie schon bei der vorigen Probe ist zu erkennen, dass in dem TEM-Bild einige Würfel sowie einige kleine Partikel zu finden sind. Das HRTEM-Bild mit dem daraus resultierenden FFT-Bild ist in Abbildung 5-32 gezeigt. In dem FFT-Bild konnten vier verschiedene Gitterabstände identifiziert werden. Drei davon konnten wieder gefunden und im HRTEM-Bild eingezeichnet werden. Außerdem fällt auf, dass der Würfel im HRTEM-Bild äußert klare und scharfe Kanten hat. Dies deutet auf Partikel mit geringem Grad an defekten oder Fehlstellen hin.

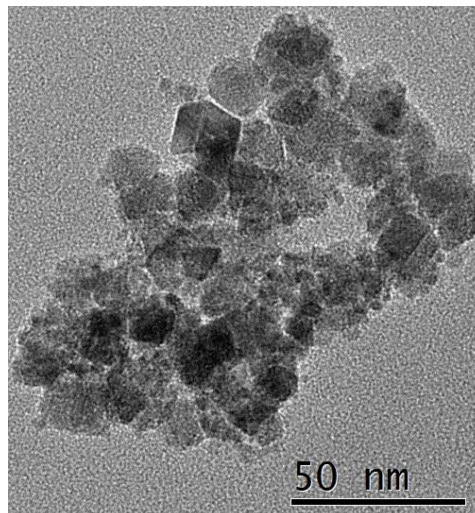


Abbildung 5-31: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde.

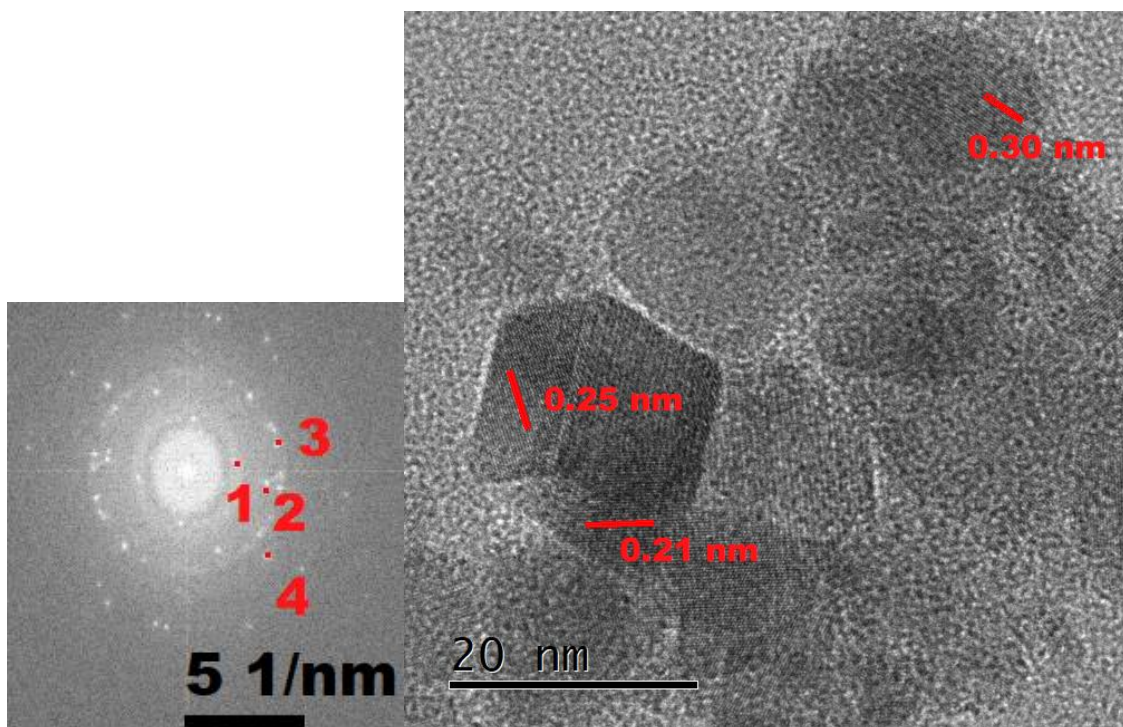


Abbildung 5-32: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welcher bei 120 °C synthetisiert wurde.

Die aus den HRTEM-Aufnahmen entnommenen Gitterabstände sollen hier ebenfalls mit den berechneten Gitterabständen aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm verglichen werden. Die Werte dazu sind in Tabelle 5-18 aufgeführt.

Tabelle 5-18: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (120 °C 100% Co Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen- Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4905	0.487 ($2\theta = 18.262^\circ$)
2	0.2983	0.297 ($2\theta = 30.088^\circ$)
3	0.2518	0.253 ($2\theta = 35.469^\circ$)
4	0.2072	0.210 ($2\theta = 43.033^\circ$)

Die berechneten Werte aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm stimmen sehr gut mit den Werten aus den HRTEM-Aufnahmen überein. Die dabei ermittelten Werte passen zu den Reflexen mit den Miller-Indizes (110), (220), (311) und (400). Nachdem die Proben 180 °C 100% Co und 120 °C 100% Co besprochen wurden, soll nun die letzte Probe mit 80 °C 100% Co analysiert werden. In Abbildung 5-33 ist die TEM-Aufnahme der Probe, welche bei 80 °C 100% Co synthetisiert wurde zu sehen. Im Vergleich zu den anderen TEM-Aufnahmen aus dieser Serie ist erkennbar, dass keine würfelartigen Strukturen und weniger Kanten an den Partikeln zu sehen sind. Die Partikel sind deutlich kleiner und runder. In Abbildung 5-34 ist die zugehörige HRTEM-Aufnahme mit dem daraus resultierenden FFT-Bild gezeigt. Aus dem FFT-Bild konnten vier Gitterabstände ermittelt werden. Im HRTEM-Bild konnten nur zwei davon wiedergefunden und graphisch markiert werden. Allgemein lassen sich aber nur sehr wenige Gitterlinien in der HRTEM-Aufnahme beobachten, was das TEM-Bild schon vermuten ließ. Die ermittelten Werte aus dem FFT-Bild sind in Tabelle 5-19 aufgeführt.

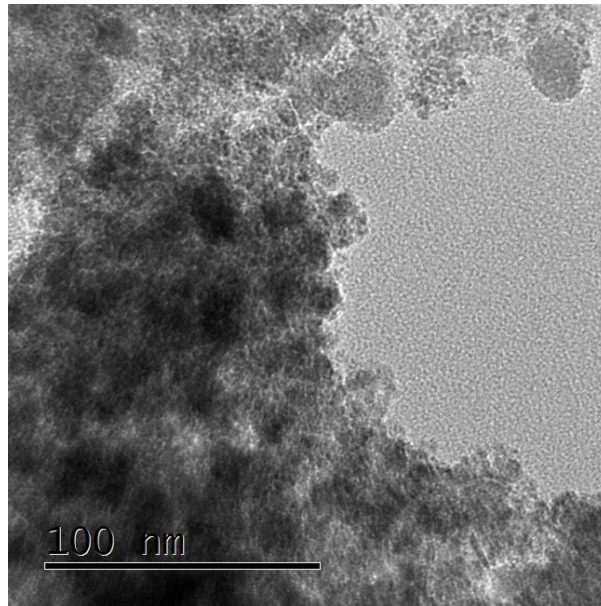


Abbildung 5-33: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde.

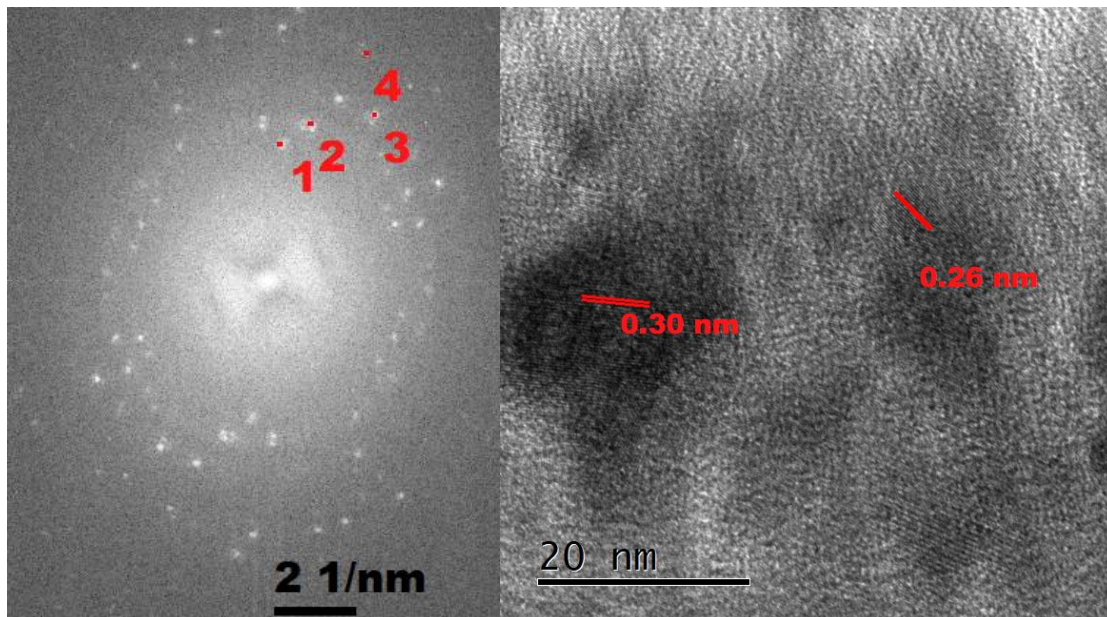


Abbildung 5-34: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welcher bei 80 °C synthetisiert wurde.

Neben den ermittelten Werten aus der HRTEM-Aufnahme sind in Tabelle 5-19 zusätzlich die berechneten Gitterabstände aus den Reflexen des Röntgen-Pulverdiffraktogramms aufgeführt. Die berechneten Werte decken sich dabei sehr gut mit den gemessenen Gitterabständen aus der HRTEM-Aufnahme.

Tabelle 5-19: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (80 °C 100% Co Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen- Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.3018	0.296 ($2\theta = 30.214^\circ$)
2	0.2541	0.253 ($2\theta = 35.511^\circ$)
3	0.2091	0.209 ($2\theta = 43.204^\circ$)
4	0.1663	0.161 ($2\theta = 51.135^\circ$)
5	0.1232	0.127 ($2\theta = 74.349^\circ$)

Beim Vergleich der drei TEM-Bilder untereinander fällt auf, dass die Probe 80 °C 100% Co die kleinsten Partikel mit der größten inneren Oberfläche besitzt. Da diese kleinen Partikel sehr kristallin sind, unterscheiden sich die entsprechenden Röntgen-Pulverdiffraktogramme nicht wesentlich voneinander. Nachdem die Struktur und Beschaffenheit, der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite analysiert und charakterisiert wurde, sollen nun in den nächsten Kapiteln die Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen gezeigt werden.

5.2.1.3 CV-Messungen der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite

Zur Zellenpräparation wurde der gleiche Messaufbau wie in Kapitel 4.2.4 verwendet. In dieser Messreihe wurden für jede Potentialvorschubgeschwindigkeit zwanzig Messzyklen gemessen, sodass insgesamt 160 Messzyklen aufgenommen wurden. Die Potentialvorschubgeschwindigkeiten liegen wie bei den vorherigen Messungen der Zinkferrite bei 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s und 1000 mV/s. Für die Berechnung der spezifischen Kapazität wurde entsprechend der Gleichung 4 integriert und vom zweiten bis zum zwanzigsten Messzyklus der Mittelwert gebildet. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5-20 aufgeführt. Die Werte wurden zusätzlich in Abbildung 5-35 visualisiert.

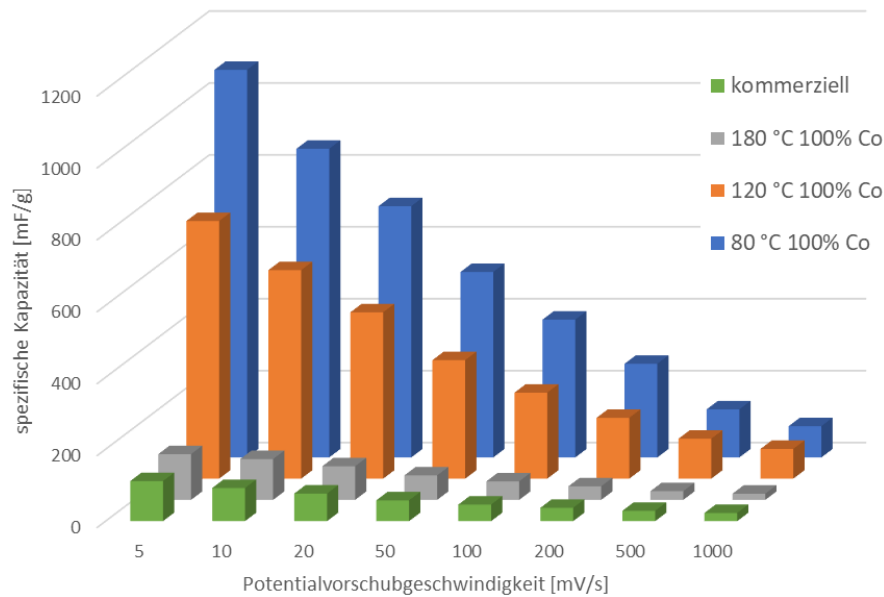


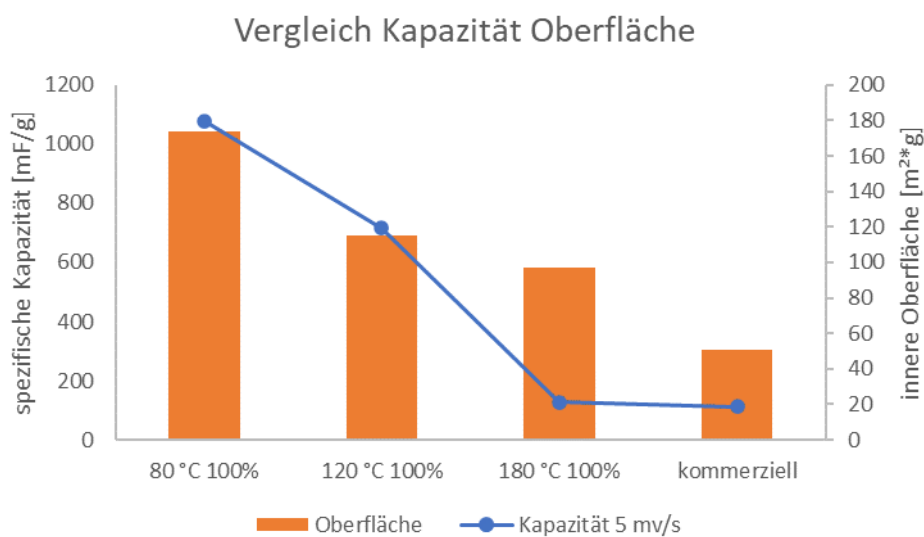
Abbildung 5-35: Spezifische Kapazität in mF/g, für die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Wie aus Abbildung 5-35 hervorgeht, hat die 180 °C Probe über alle Potentialvorschubgeschwindigkeiten hinweg die geringste spezifische Kapazität von den Cobaltferriten. Die größte spezifische Kapazität zeigt die Probe 80 °C 100% Co über alle Potentialvorschubgeschwindigkeiten hinweg. Die Probe 120 °C 100% Co zeigt etwas geringere spezifische Kapazitäten als die 80 °C 100% Co Probe. Interessant dabei ist, dass die 120 °C Probe bei hohen Potentialvorschubgeschwindigkeiten weniger stark an Kapazität verliert als die 80 °C Probe. Bei 5 mV/s ist der Unterschied noch sehr deutlich. Bei 1000 mV/s ist der Unterschied nur noch marginal. Zum Vergleich wurde auch eine Probe mit einem kommerziell erhältlichen Cobaltferrit präpariert. Wie aus Abbildung 5-35 und Tabelle 5-20 hervorgeht, dabei zeigt das kommerzielle Cobaltferrit über weite Teile der Potentialvorschubgeschwindigkeit geringere spezifische Kapazitäten. Im Bereich von 5 mV/s bis 200 mV/s liegt die Kapazität unter der Kapazität von der 180 °C Probe. Erst bei schnelleren Potentialvorschubgeschwindigkeiten ist die Probe geringfügig besser als die 180 °C Probe. Über die Synthesebedingung des kommerziellen Cobaltferrit ist nichts bekannt, weshalb diese als Argumentationsgrundlage nicht verwendet werden können. Da in der Literatur immer von der Wichtigkeit von innerer Oberfläche berichtet wird, um möglichst hohe Kapazitäten erhalten zu können, soll in Abbildung 5-36 die Kapazität mit der inneren Oberfläche verglichen werden, um diese These zu überprüfen.^[104, 106-107]

Tabelle 5-20: Spezifische Kapazität mF/g, für die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Potential- vorschubgeschwindigkeit	80 °C	120 °C	180 °C	kommerziell [mF/g]
	100% Co [mF/g]	100% Co [mF/g]	100% Co [mF/g]	
5 mV/s	1077.8	716.3	127.3	111.3
10 mV/s	858.2	579.7	113.6	92.1
20 mV/s	698.6	462.5	93.6	76.7
50 mV/s	515.7	329.5	68.1	57.8
100 mV/s	383.1	239.0	51.6	46.0
200 mV/s	260.4	169.0	37.8	37.0
500 mV/s	133.5	111.1	24.3	28.7
1000 mV/s	86.9	82.8	17.2	22.7

In Abbildung 5-36 sind die inneren Oberflächen und die Kapazitäten bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s gezeigt. Hierbei fällt auf, dass die 80 °C Probe die größte Oberfläche und Kapazität besitzt. Der Unterschied in der Oberfläche zwischen der 180 °C Probe und 120 °C Probe ist relativ gering. Dennoch lässt sich ein deutlicher Unterschied in der spezifischen Kapazität ausmachen. In diesem Fall konnte bestätigt werden, dass eine hohe innere Oberfläche zu größeren spezifischen Kapazitäten führt. Doch konnte an Beispielen der Zinkferrite gezeigt werden, dass dies nicht allgemeingültig ist.

**Abbildung 5-36:** Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen der Cobaltferrite.

Im nächsten Kapitel sollen, die bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite weiter elektrochemisch untersucht werden.

5.2.1.4 GCD-Messungen der bei verschiedenen Temperaturen synthetisierten Cobaltferrite

In diesem Kapitel sollen die Cobaltferrite, die bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden, mittels GCD-Messungen analysiert werden. Wie in den vorigen Kapiteln wurden 100000 Zyklen bei einer Lade-/Entladestromstärke von 1 mA gemessen. Als kleine Auswahl sind nur die Lade-/Entladekurven der 180 °C Probe und 80 °C Probe graphisch gezeigt, da diese die größte und kleinste Kapazität bei den CV-Messungen zeigten. In Abbildung 5-37 ist die spezifische Kapazität über die Lade-/Entlade-Zyklen aufgetragen. Wie schon bei den CV-Messungen zeigt die 180 °C Probe die geringste spezifische Kapazität und ist dabei sehr zyklenstabil.

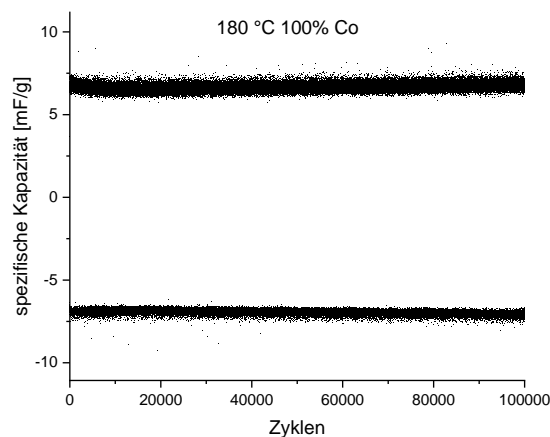


Abbildung 5-37: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 180 °C 100% Co.

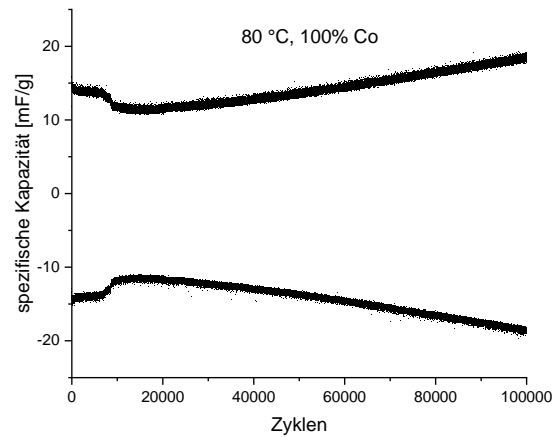


Abbildung 5-38: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 80 °C 100% Co.

Die 80 °C Probe (siehe Abbildung 5-38), welche noch bei der CV-Messung die größte Kapazität zeigte, verliert am Anfang über die Zyklen an Kapazität. Nach etwa 10000 Zyklen verändert sich dieser Trend und die spezifische Kapazität steigt wieder an. Ein Vergleich zwischen spezifische Kapazität am Anfang und Ende zeigt eine Steigerung um 25%.

Tabelle 5-21: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (180 °C, 120 °C, 80 °C 100% Co).

Probe	180 °C 100% Co	120 °C 100% Co	80 °C 100% Co	kommerziell
Kapazität Anfang [mF/g]	6.77	12.48	14.68	11.85
Kapazität Ende [mF/g]	6.80	20.02	18.36	17.55
Coulomb-Effizienz η [%] 1-50 Zyklen	103.9	101.5	97.0	100.9
Änderung der Kapazität während der Langzeitstabilitätsmessung [%]	0.5	60.4	25.1	48.1

Die Probe mit 120 °C startet mit einer geringeren spezifischen Kapazität (12.48 mF/g) als die 80 °C Probe, steigert sich aber zum Ende um 60% (20.02 mF/g). Nach dieser Steigerung besitzt die 120 °C Probe eine größere spezifische Kapazität als die 80 °C Probe. Ein Vergleich der spezifischen Kapazität vom kommerziellen Cobaltferrit zeigt,

dass am Anfang (11.85 F/g) die Probe eine geringere spezifische Kapazität besitzt als die 120 °C Probe (12.48 mF/g). Auch hier steigerte sich die spezifische Kapazität über die Zyklen um 48% auf 17.55 mF/g. Nach 100000 Zyklen weist die Probe eine größere spezifische Kapazität auf als die 180 °C Probe, aber geringere als die 120 °C Probe und 80 °C Probe. Beim Betrachten der Coulomb-Effizienz fällt auf, dass mit 103.9% die Probe 180 °C deutlich über den physikalisch sinnvollen Wert von 100% liegt. Vermutlich liegt das an irreversiblen Reaktionen, die während des Ladens und Entladens am Anfang ablaufen. Bei der Langzeitstabilität verändert sich die spezifische Kapazität kaum. Welche Reaktion dort abläuft konnte nicht aufgeklärt werden. Ein abschließender Literaturvergleich soll in Kapitel 5.2.3 gemacht werden.

5.2.2 Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung der Cobaltferrite

In diesem Kapitel soll die Stöchiometrie der Cobaltferrite variiert werden. Dabei soll untersucht werden inwieweit die Stöchiometrie einen Einfluss auf innere Oberfläche, Kristallinität und auch auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. Analog zu Kapitel 5.1.2 wurde dazu der Cobalt-Anteil reduziert, sodass neben der 100% Co Probe noch die Proben 80% Co, 60% Co und 40% Co hergestellt wurden. Diese wurden im Anschluss über die Röntgen-Pulverdiffraktometrie analysiert. Die entsprechenden Röntgen-Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 5-39 gezeigt. Zu sehen ist, dass mit abnehmendem Co-Anteil die Reflexe weniger intensiv werden. Die Reflexpositionen sind stets bei den gleichen Werten zu finden und zeigen zudem eine hohe Übereinstimmung mit der Literatur.^[109] Zusätzlich sind die Miller-Indizes über den Reflexpositionen eingezeichnet. Bei der 40% Co Probe ist der Hauptreflex kaum noch sichtbar. Die restlichen Reflexe werden sehr breit, sodass diese nicht mehr ohne Vergrößerung erkennbar sind.

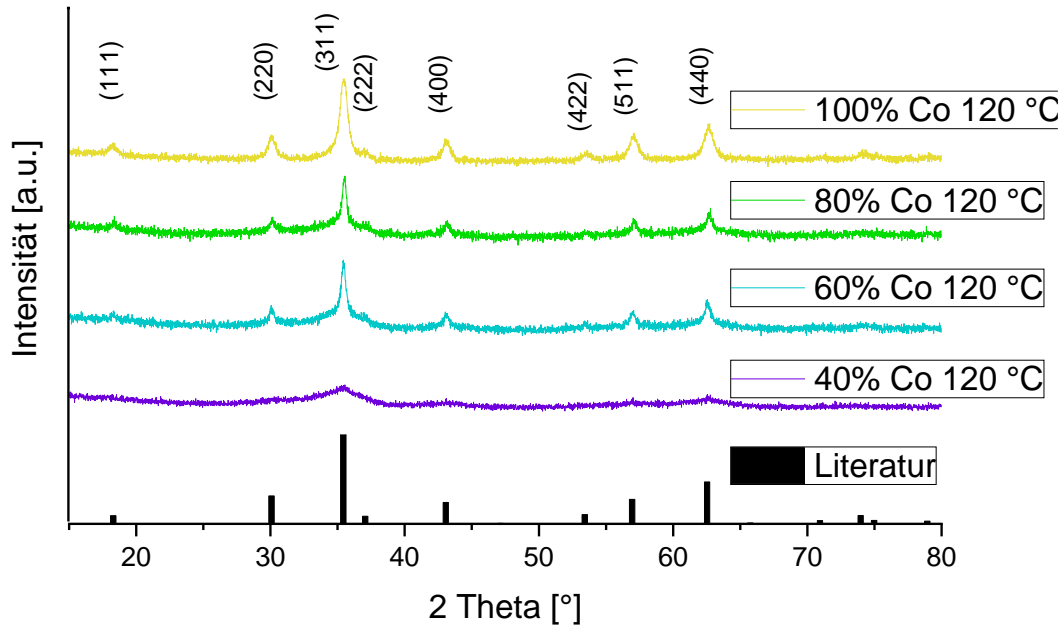


Abbildung 5-39: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der selbst hergestellten Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie und Referenzdaten aus der Literatur.^[109]

In Tabelle 5-22 sind die inneren Oberflächen aus den Stickstoffsorptionsmessungen gezeigt. Zu sehen ist, dass mit abnehmendem Co-Anteil von 100% Co auf 80% Co die innere Oberfläche um mehr als das Doppelte ansteigt. Der Unterschied zur 60% Co Probe ist marginal. Die 40% Co Probe zeigt mit 299 m²/g die größte innere Oberfläche. In Abbildung 5-40 sind die zugehörigen Stickstoffsorptionsisothermen gezeigt.

Tabelle 5-22: BET-Oberfläche der Cobaltferrite bei verschiedenen Cobaltanteilen.

Probe	innere Oberfläche [m ² /g]
120 °C 100% Co	115
120 °C 80% Co	253
120 °C 60% Co	256
120 °C 40% Co	299

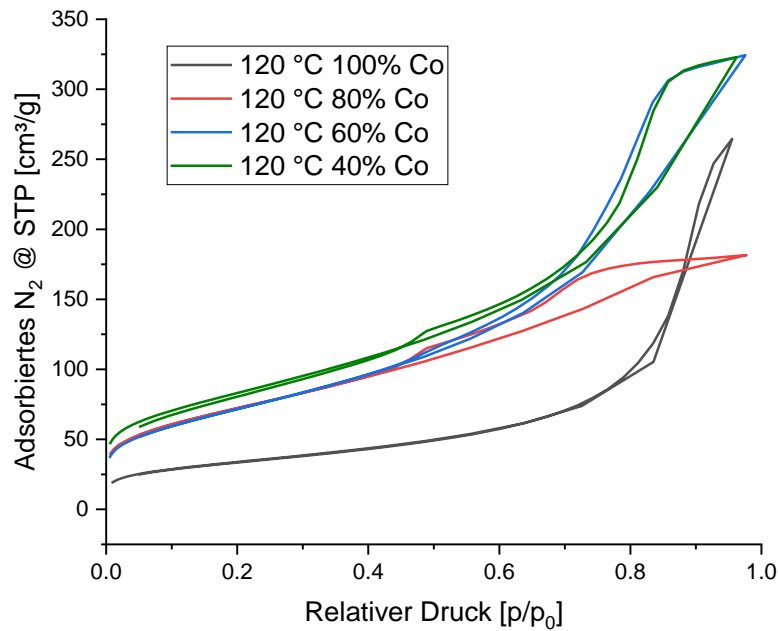


Abbildung 5-40: Stickstoffsorptionsisotherme der Cobaltferrite mit verschiedenen Cobaltanteilen.

Alle Stickstoffsorptionsisothermen in Abbildung 5-40 zeigen mit Ausnahme der 100% Co Probe einen Verlauf der Isotherme vom Typ-IV. Dabei schließen sich die Hysterese zwischen $0.4 p/p_0$ und $0.5 p/p_0$ wieder. Nur die Probe 100% Co zeigt diese Hysterese nicht. Vermutlich da hier nur sehr wenige amorphe Partikel vorhanden sind. Es ist davon auszugehen, dass es durch den verringerten Cobalt-Anteil zu einer größeren Anzahl von amorphen Partikeln kommt, welche dann für die Hysterese verantwortlich sind. Durch die amorphen Partikel kommt es auf Grund der interpartikulären Abstände zu den Hysterese.

5.2.2.1 Elementanalyse der verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie

Die verschiedenen Cobaltferrite mit variiert Stöchiometrie wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie, auf ihre elementare Zusammensetzung analysiert. Da die elementare Zusammensetzung von zentraler Bedeutung sein könnte, wurde diese zusammen mit den HRTEM-Aufnahmen aufgenommen. Wie schon in Kapitel 5.2.1.1 beschrieben, lag der Cobalt-Anteil der reaktionstemperaturvariierten Cobaltferrite immer über 100%. Bei den Cobaltferriten mit variiert Stöchiometrie lag der Cobalt-Anteil immer über dem gewünschten Cobalt-Anteil (siehe Tabelle 5-23). Die

Unterschiede sind aber im Vergleich zu den Reaktionstemperaturvariierten Cobaltferriten sehr viel geringer. Die höchste Abweichung hatte die Probe 60% Co mit 67% Co.

Tabelle 5-23: Ergebnisse der EDX-Analyse der verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie.

Probe	$(2 \cdot X_{Co})/X_{Fe}$		(X_{Fe}/X_{Co})	
	ist	soll	ist	soll
120 °C 100% Co	1.10	1.00	1.92	2.00
120 °C 80% Co	0.81	0.80	2.46	2.50
120 °C 60% Co	0.67	0.60	2.97	3.33
120 °C 40% Co	0.44	0.40	4.51	5.00

Interessant an diesen Ergebnissen ist, dass bei der Analyse der Zinkferrite mit einer Ausnahme der Zn-Anteil immer unterhalb des angestrebten Anteils lag. Bei den Cobaltferriten liegt der Cobalt-Anteil immer über dem anvisierten Co-Anteil. Vermutlich hat Cobalt ein höheres Bestreben sich in die Struktur einzubauen als Zink.

5.2.2.2 HRTEM-Aufnahmen der verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie

Zum besseren Verständnis der Größe und Morphologie der Partikel wurden die verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie ebenfalls mittels HRTEM-Aufnahmen untersucht. In Abbildung 5-41 ist das TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats der 80% Co Probe gezeigt. Dabei ist zu sehen, dass entgegen der 100% Co Probe (siehe Abbildung 5-31) weniger würfelförmige Partikel zu finden und kaum noch klare Kanten zu erkennen sind. Im Vergleich zum FFT-Bild in Abbildung 5-42 wird deutlich, dass die Anzahl und Vielfalt der Punkte sehr stark abgenommen haben (siehe Abbildung 5-32). Nichtsdestotrotz konnten drei unterschiedliche Punkte markiert werden. In dem dazugehörigen HRTEM-Bild konnte dann ein Gitterabstand wiedergefunden und markiert werden. Weitere Gitterabstände waren nicht ablesbar.

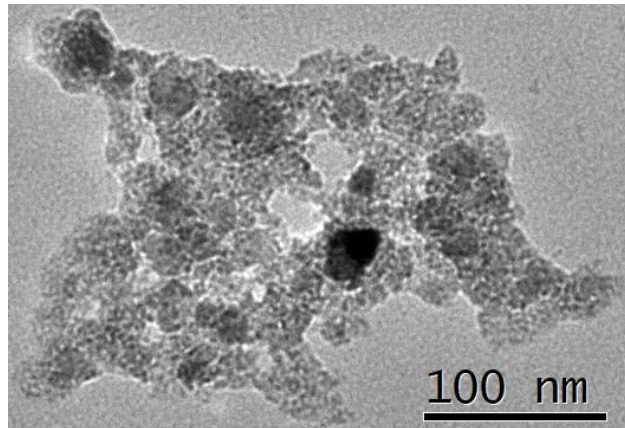


Abbildung 5-41: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Co-Anteil synthetisiert wurde.

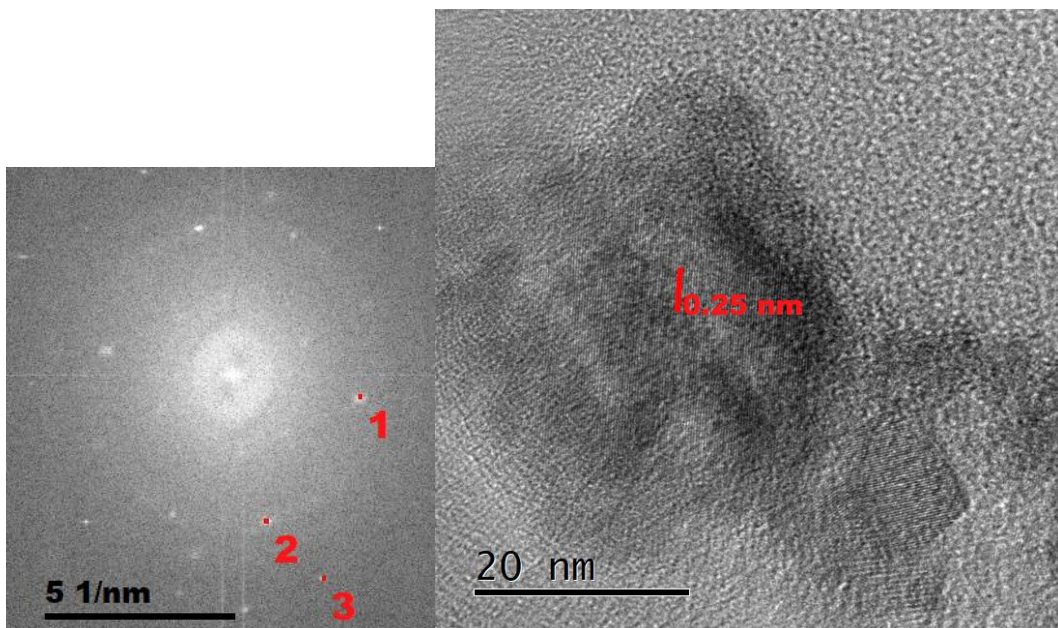


Abbildung 5-42: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Co-Anteil synthetisiert wurde.

In Tabelle 5-24 sind die Gitterabstände aus dem FFT-Bild und die berechneten Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm gezeigt. Die Gitterabstände 1 und 2 aus dem FFT-Bild passen sehr gut zu den berechneten Gitterabständen aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Der Gitterabstand vom dritten Punkt aus dem FFT-Bild stimmt hingegen nur bedingt mit dem berechneten Gitterabstand überein. Vermutlich wurde dieser Punkt bei der händischen Markierung nicht exakt lokalisiert. Dies könnte ein möglicher Grund für die Abweichung sein.

Tabelle 5-24: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (80% Co Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.2957	0.296 ($2\theta = 30.159^\circ$)
2	0.2545	0.253 ($2\theta = 35.511^\circ$)
3	0.1719	0.161 ($2\theta = 57.026^\circ$)

In Abbildung 5-43 ist das TEM-Bild der 60% Probe gezeigt. Im Vergleich mit dem TEM-Bild der vorigen Probe 80% Co sind die Partikel noch einmal kleiner und feiner. Neben diesen feinen Partikeln sind einzelne Würfel zu sehen. Bei Betrachtung des FFT-Bildes (Abbildung 5-44) wird deutlich, dass noch einmal weniger Punkte im FFT-Bild zu sehen sind. Das liegt an der geringeren Kristallinität der Probe. Dies ist auch in der HRTEM-Aufnahme zu erkennen. In der HRTEM-Aufnahme lässt sich nur an einer Stelle ein Gitterabstand ablesen. Der einzig detektierbare Gitterabstand aus dem FFT-Bild konnte im HRTEM-Bild wiedergefunden und markiert werden.

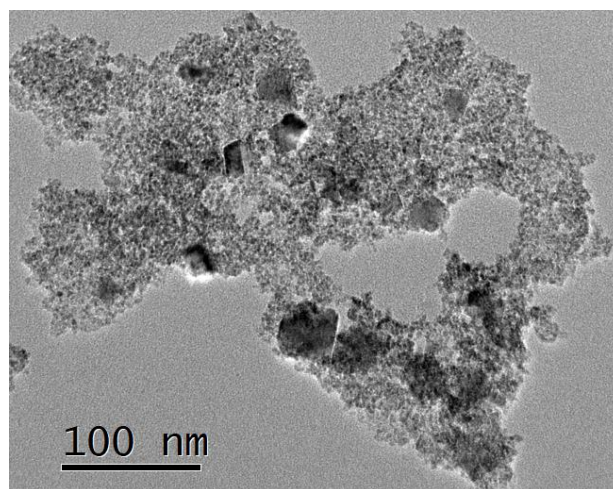


Abbildung 5-43: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Co-Anteil synthetisiert wurde.

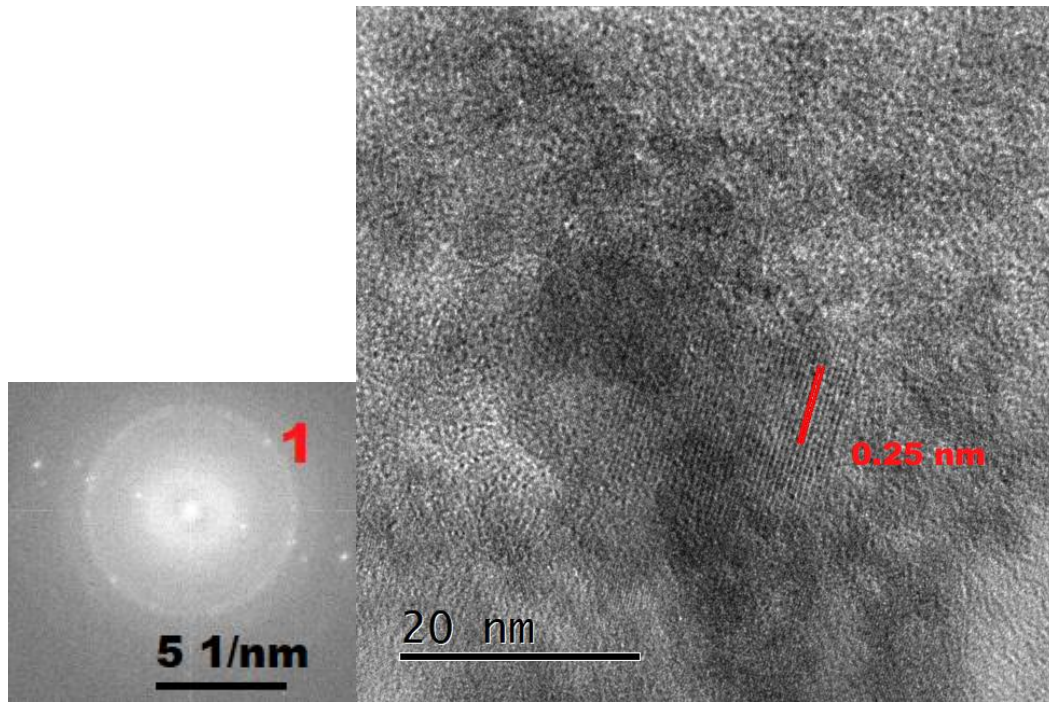


Abbildung 5-44: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Co-Anteil synthetisiert wurde.

In Tabelle 5-25 ist einmal der gemessene Gitterabstand aus dem FFT-Bild gezeigt, sowie der berechnete Gitterabstand aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Der Gitterabstand aus dem FFT-Bild stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm, welcher dem Hauptreflex zuzuordnen ist, überein.

Tabelle 5-25: Gitterabstand aus der HRTEM-Aufnahme und berechneter Gitterabstand aus den 2θ -Winkeln des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (60% Co Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechneter Gitterabstand aus Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.2526	0.253 ($2\theta = 35.450^\circ$)

Die letzte Probe dieser Serie wurde ebenfalls untersucht. Das TEM-Bild ist in Abbildung 5-45 gezeigt. Im Vergleich mit den vorangegangenen Bildern wird deutlich, dass die Partikel weiterhin sehr klein sind und nun keine Würfel oder Partikel mit klaren Kanten zu sehen sind. Abbildung 5-46 zeigt dazu das FFT-Bild, welches keine Punkte mehr zeigt, was auf amorphe Partikel hindeutet. In der HRTEM-Aufnahme sind dem entsprechend auch keine Gitterabstände zuerkennen. Auf Grund der Ergebnisse aus den Röntgen-Pulverdiffraktometrie war dies erwartet worden.

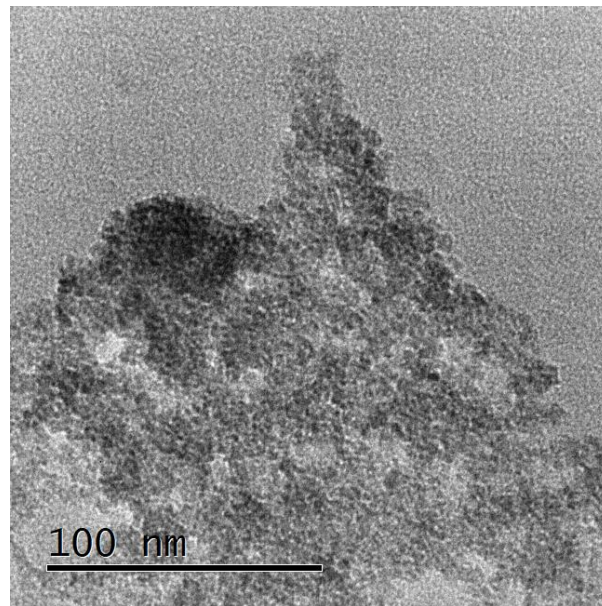


Abbildung 5-45: TEM-Bild eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 40% Co-Anteil synthetisiert wurde.

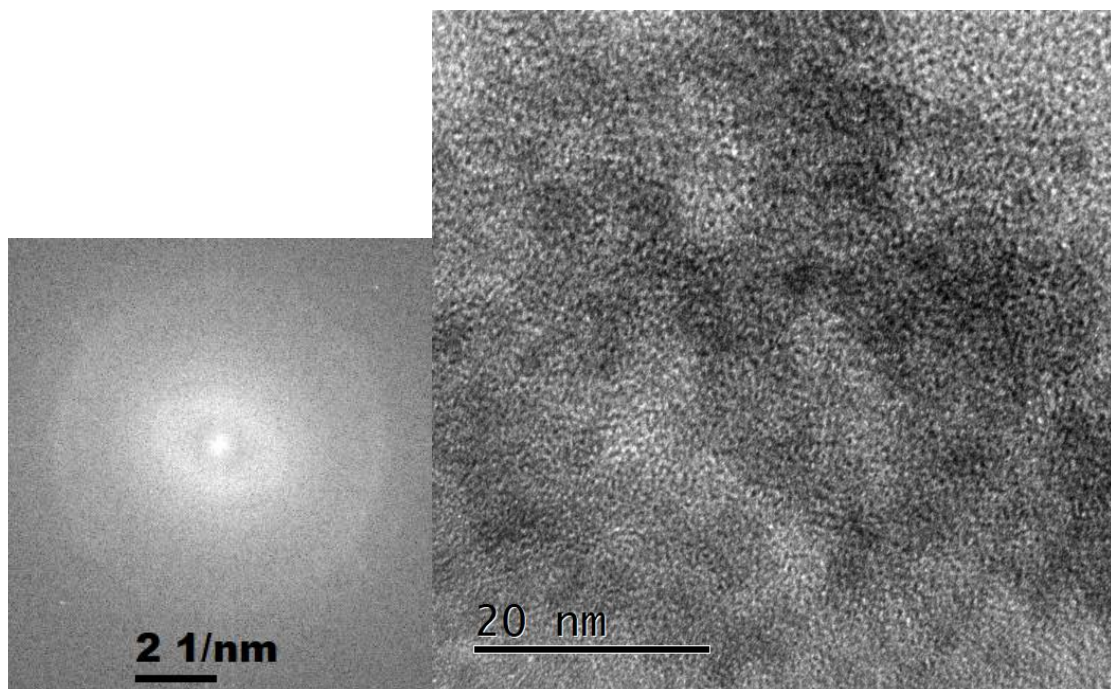


Abbildung 5-46: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Cobaltferrit-Partikelagglomerats, welches mit 40% Co-Anteil synthetisiert wurde.

5.2.2.3 CV-Messungen der verschiedenen Cobaltferrite unter Variation der Stöchiometrie

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus den Cyclovoltammetrie-Messungen gezeigt werden. Dabei sollen die Ergebnisse aus den vorher erhaltenen Analysen verglichen und

eingordnet werden. Die Messprozedur hat sich zu dem in Kapitel 5.1.2.3 vorgestellten Verfahren nicht verändert. In Abbildung 5-47 sind die Ergebnisse aus den cyclovoltammetrischen Messungen graphisch dargestellt. Zusätzlich sind in Tabelle 5-26 die erhaltenen Messwerte aufgezeigt.

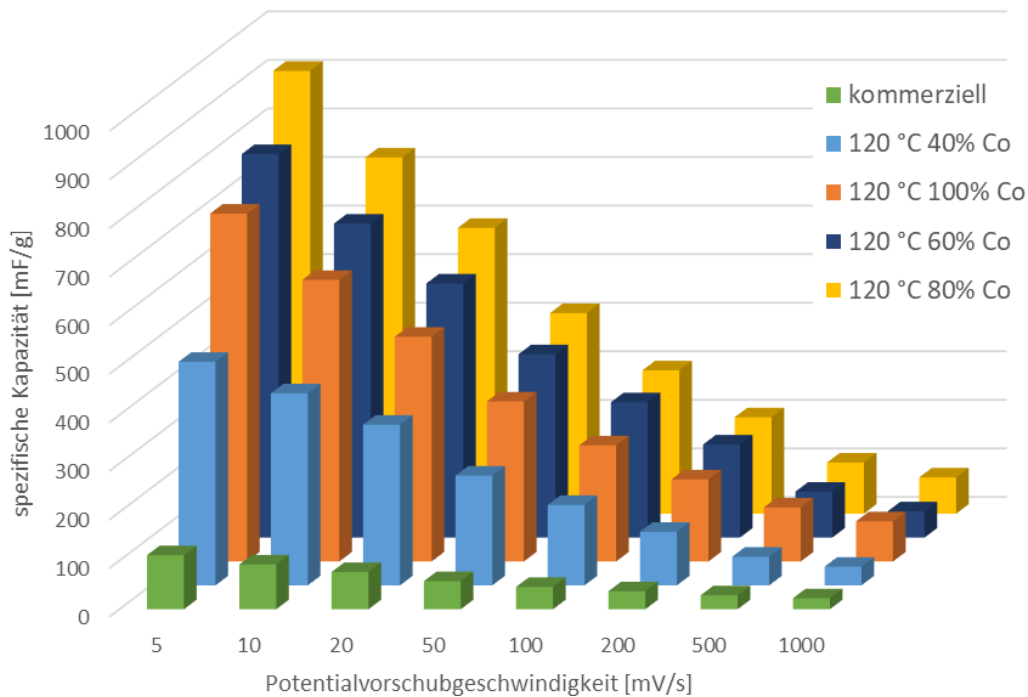


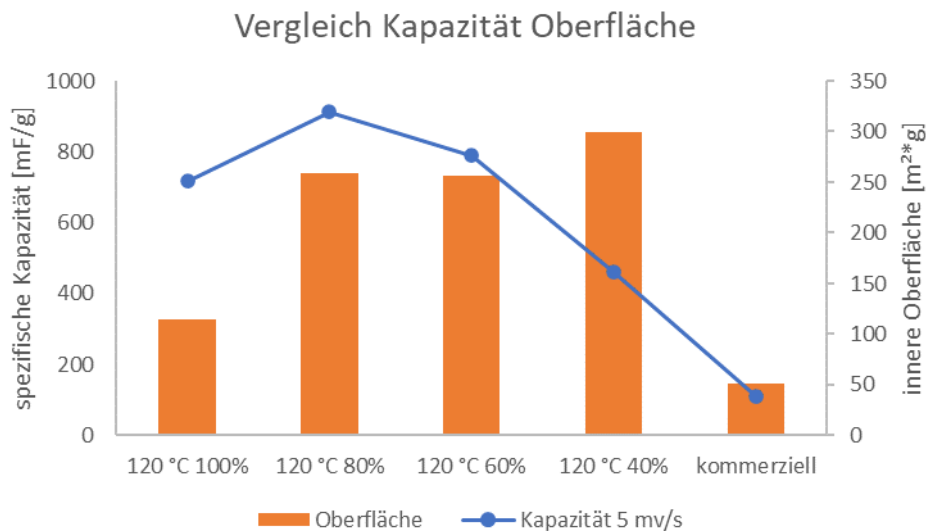
Abbildung 5-47: Spezifische Kapazität in mF/g, der unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Cobaltferrite in Abhängigkeit der Potentialvorschubgeschwindigkeit.

Wie in Abbildung 5-47 zu sehen ist, zeigt die 80% Co Probe, bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s, die größte Spezifische Kapazität. Dieser Trend hält bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s an. Ab diesem Punkt besitzt die Probe mit 100% Co die größte Kapazität. Aber auch die 60% Co Probe besitzt eine nur geringfügig niedrigere spezifische Kapazität als die 80% Co Probe. Die 40% Co Probe bleibt dabei über alle Vorschubgeschwindigkeiten unterhalb dieser Kapazitäten. Die Probe mit dem kommerziellen Cobaltferrit bleibt über alle Vorschubgeschwindigkeiten weit unterhalb der spezifischen Kapazität der selbst hergestellten Cobaltferrite.

Tabelle 5-26: Spezifische Kapazität in mF/g, der unter Variation der Stöchiometrie erhaltenen Cobaltferrite in Abhängigkeit der Potentialvorschubgeschwindigkeit

Potential- vorschub- geschwindigkeit	120 °C 100% Co [mF/g]	120 °C 80% Co [mF/g]	120 °C 60% Co [mF/g]	120 °C 40% Co [mF/g]	kommerziell [mF/g]
5 mV/s	716.3	912.0	789.5	460.3	111.3
10 mV/s	579.7	733.6	646.5	395.5	92.1
20 mV/s	462.5	588.5	523.1	330.8	76.7
50 mV/s	329.5	413.2	377.6	226.0	57.8
100 mV/s	239.0	295.1	278.5	165.7	46.0
200 mV/s	169.0	198.5	191.7	110.3	37.0
500 mV/s	111.1	105.2	94.5	59.0	28.7
1000 mV/s	82.8	74.6	54.1	38.5	22.7

Analog zum vorigen CV-Kapitel (siehe Kapitel 5.1.2.3) wurden die inneren Oberflächen und die Kapazität bei 5 mV/s aufgetragen, um zu sehen, ob es wie in der Literatur beschrieben einen Zusammenhang zwischen diesen gibt.^[104-105]

**Abbildung 5-48:** Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen der Oberfläche.

Wie in Abbildung 5-48 ersichtlich, nimmt die spezifische Kapazität mit steigender Oberfläche zu. Außerdem nimmt der kristalline Anteil ab, wodurch die spezifische Kapazität steigt. Eine Ausnahme stellt die Probe mit 40% Co dar, welche die größte Oberfläche besitzt, aber eine deutlich kleinere spezifische Kapazität aufweist. Es scheint

als gäbe es ein Optimum, welches bei einem Cobaltferrit bei ca. 80% Co liegt. Diese und die vorher erhaltenen Resultate lassen auf keinen generellen Trend schließen. Bis zu einem gewissen Punkt scheint die innere Oberfläche einen positiven Effekt auf die spezifische Kapazität zu haben. Über diesen hinaus fällt die spezifische Kapazität wieder ab. Dabei scheinen kleine Partikel sich positiv auf die spezifische Kapazität auszuwirken, jedoch ist ein hoher amorpher Anteil kontraproduktiv.

5.2.2.4 GCD-Messungen zu den verschiedenen Cobaltferriten unter Variation der Stöchiometrie

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus den galvanostatischen Lade- und Entladekurven gezeigt werden, um das Strom-Spannungsverhalten weiter zu analysieren. Dazu wurde wie schon in den vorigen Kapiteln, die die GCD-Messungen behandelten, in einem Potentialfenster von -0.3 V bis 0.6 V bei einem Lade-/ und Entladestrom von 1 mA geladen und entladen (siehe auch Kapitel 5.1.2.4). In Abbildung 5-49 sind die Ergebnisse aus den Messungen der Probe 100% Co und Probe 80% Co gezeigt. Dabei wurde die spezifische Kapazität gegen die Zyklen aufgetragen. Zu sehen ist dabei, dass die spezifische Kapazität bei der Probe 100% Co über die Zyklen ansteigt. Außerdem ist die Kapazität über die Zyklen größer als diejenige der Probe 80% Co. Beim Vergleich der Anfangskapazität mit der spezifischen Kapazität am Ende wird ersichtlich, dass die spezifische Kapazität mit einem Co-Anteil von 100% um 60% zunimmt. Die Probe mit 80% Co weist hingegen eine Zunahme von 3% auf (siehe Tabelle 5-27). Die beiden Proben sind sehr zyklenstabil.

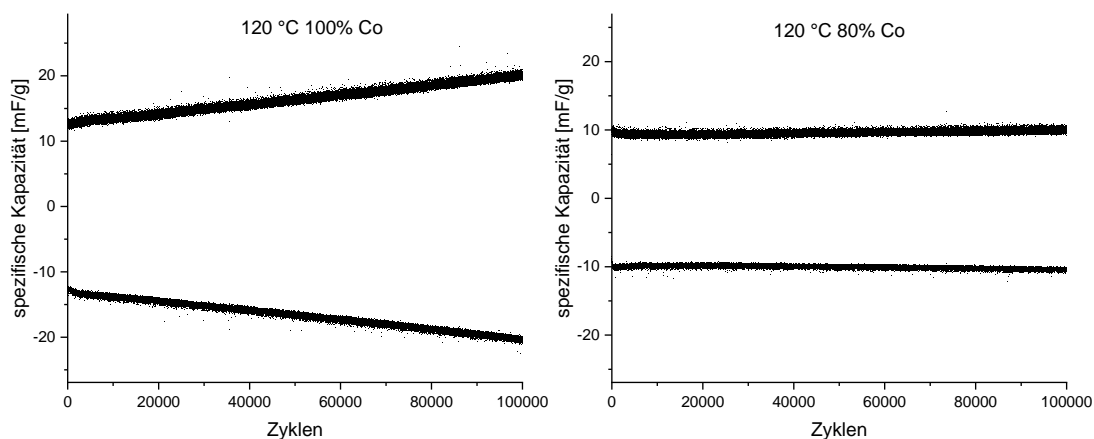


Abbildung 5-49: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 120 °C 100% Co und 120 °C 80% Co.

In Abbildung 5-50 sind die Ergebnisse aus den Lade- und Entladekurven der letzten zwei Proben aus dieser Serie gezeigt. Dabei wird ersichtlich, dass die Kurve der 60% Co Probe sehr flach verläuft und die 40% Co Probe einen sehr starken Anstieg gegenüber der 60% Co Probe aufweist. Über alle Zyklen hinweg zeigt die Probe mit 40% Co eine größere spezifische Kapazität. Beide Proben erreichen über die ersten 50 Zyklen Coulomb-Effizienzen von etwa 99%, was auf eine gute Zyklenstabilität hindeutet (siehe Tabelle 5-27).

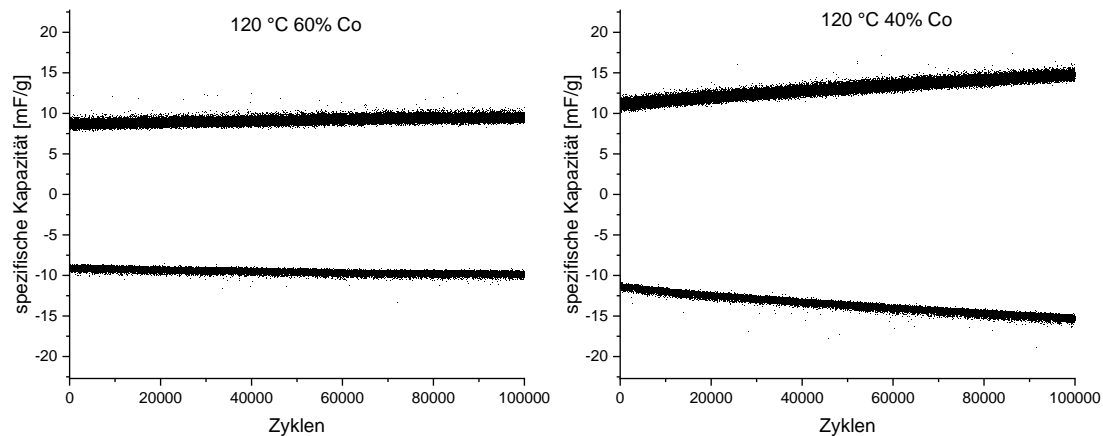


Abbildung 5-50: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 120 °C 60% Co und 120 °C 40% Co.

Neben den Cobaltferriten mit unterschiedlicher Stöchiometrie sind in Tabelle 5-27 auch die Ergebnisse des kommerziell erhältlichen Cobaltferrits gezeigt. Im Vergleich der Ferrite dieser Arbeit mit dem kommerziell erhältlichen Cobaltferrit wird deutlich, dass nur die Probe 100% Co bessere Ergebnisse liefert. Wobei in diesem Fall die Probe 40% Co am dichtesten an die Ergebnisse des kommerziellen Ferrits heran kommt. Bis jetzt waren Proben, die bei CV-Messungen gute Ergebnisse lieferten, ebenfalls in den GCD-Messungen gut. In den GCD-Messungen in diesem Kapitel veränderte sich die Reihenfolge dieses Trends. Vermutlich liegt dies an den wesentlich kürzeren Lade- und Entladezeiten und den damit verbundenen Stress für das aktive Material auf Grund der höheren Ströme

Tabelle 5-27: Ausgewählte Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (120 °C 100% Co, 80% Co, 60% Co, 40% Co).

Probe	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C	kommerziell
	100%	80%	60%	40%	
	Co	Co	Co	Co	
Kapazität Anfang [mF/g]	12.48	9.71	8.71	10.77	11.85
Kapazität Ende [mF/g]	20.02	10.03	9.48	14.78	17.55
Coulomb-Effizienz η [%] 1-50 Zyklen	101.5	96.8	99.5	99.9	100.9
Änderung der Kapazität während der Langzeitstabilitätsmessung [%]	60.4	3.3	8.9	37.2	48.1

5.2.3 Fazit Cobaltferrite

Die im Kapitel 5.2 vorgestellten und in der Mikrowelle synthetisierten Cobaltferrite zeigten in den meisten Fällen sehr gute spezifische Kapazitäten. Dabei konnten alle bis auf die Probe 180 °C deutlich höhere spezifische Kapazitäten, während der CV-Messung erreichen, als das zum Vergleich eingesetzte kommerzielle Cobaltferrit. Zudem konnte gezeigt werden, dass mit steigender innerer Oberfläche die spezifische Kapazität bis zu einem gewissen Punkt steigt.

Unter galvanostatischen Bedingungen konnten nur die Proben 120 °C und 80 °C deutlich höhere spezifische Kapazitäten als das kommerzielle Cobaltferrit erreichen. Die Cobaltferrite mit variiertes Stöchiometrie hingegen wiesen alle niedrigere spezifische Kapazitäten auf.

Ein Vergleich mit der Literatur ist auch hier sehr schwierig, da in der Literatur kein analoges Beispiel vorhanden ist, bei dem die Proben auf die gleiche Art synthetisiert und präpariert wurden. Trotzdem sollen hier einige Beispiele mit deren Besonderheiten genannt werden. Die Arbeitsgruppe um Kennaz et al. konnte im Autoklaven bei 200 °C Nanopartikel erhalten und zu einer Paste verarbeiten, welche anschließend auf einen Nickelschaum aufgetragen wurde.^[23] Bei ihren elektrochemischen Untersuchungen konnten, unter Verwendung von 6 M KOH-Lösung als Elektrolyt, spezifische Kapazitäten von bis zu 429 F/g erhalten werden.^[23] In diesem Beispiel weichen die

Proben der Autoren in folgenden Punkten ab. Der Elektrolyt ist höher konzentriert, die Paste hat eine leicht andere Zusammensetzung und die Partikel-Synthese erfolgte für 18 Stunden im Autoklaven. Die innere Oberfläche der Partikel ist mit $32 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr viel kleiner als die hier verwendeten Partikel. Die Arbeitsgruppe um Kumbhar et al. nutzte ein direktes Verfahren, in dem über die Zeit ein Film auf einem Edelstahl-Substrat wächst. Hierbei kann über die Zeit die Schichtdicke beeinflusst werden. Anschließend erfolgte die Calcinierung. Dabei entstehen auf dem Substrat einzelne Nanoflocken die bei elektrochemischen Untersuchungen eine spezifische Kapazität von 366 F/g bei 5 mV/s in 1 M NaOH erreichten.^[66] Ein weiteres Beispiel stammt aus der Arbeitsgruppe um Deng et al., welche Cobaltferrit-Nanoröhren und -Nanoringe hergestellt und anschließend mit Kohlenstoff, Polytetrafluorethylen auf ein Nickelnetz aufgebracht haben. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Nanoringe mit 195 F/g eine fast doppelt so große spezifischen Kapazität aufweisen wie die Nanoröhren mit 99 F/g . Hierbei wurde die Vermutung aufgestellt, dass die Höhe der spezifischen Kapazität davon abhängt, wie gut und schnell der Elektrolyt zum aktiven Material gelangen kann. Aus diesem Grund sind die Werte der Röhren geringer als die der Ringe.^[111] Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit. Gerade wenn die Partikel kleiner und amorpher werden, scheint dies zur Steigerung der spezifischen Kapazität beizutragen bis zu dem Punkt, bei dem der Elektrolyt nicht mehr tief genug in das Material eindringen kann und damit keine weitere Steigerung der spezifischen Kapazität erfolgt. Ein weiterer nachteiliger Effekt könnte die Dicke sein mit der das Gemisch aus Ferrit, Kohlenstoff und PVDF aufgetragen wurde. Möglicherweise ist dies schon zu dick und wirkt sich kontraproduktiv auf die spezifische Kapazität aus, weil keine oder eine nur sehr schlechte Verbindung zur Edelstahlfolie vorhanden ist. Da in dieser Arbeit der Fokus auf der Untersuchung des Einflusses der Mikrowellensynthese auf Ferrite und deren veränderten Eigenschaften untersucht werden sollte, wurde auf eine Optimierung bei der Elektrodenherstellung verzichtet.

5.3 Manganferrite

Nachdem in den vorigen Kapiteln die Zink- und Cobaltferrite für den Einsatz als Superkondensatormaterial untersucht und dabei die Temperatur und die Stöchiometrie variiert wurden, sollen in diesem Kapitel die Untersuchungen zu Manganferriten diskutiert werden. Dazu wurden drei verschiedene Temperaturen getestet. Die Variation

der Stöchiometrie erfolgte analog der Vorgehensweise der Zink- und Cobaltferrite. Manganferrite gelten als potenziell gut geeignetes Elektrodenmaterial im Einsatz von Superkondensatoren, aber auch für den Einsatz in Sensoren, für die Detektion von H_2O_2 oder als Katalysator, zur Erzeugung von reaktiver Sauerstoffspezies.^[112-113]

5.3.1 Variation der Reaktionstemperatur und stöchiometrischen Zusammensetzung der Manganferrite

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse zu den Manganferriten, welche in Reaktionstemperatur und Stöchiometrie variiert wurden, gezeigt werden. Dazu wurden Proben bei 180 °C, 120 °C und 80 °C hergestellt. Zusätzlich wurde bei 120 °C die Stöchiometrie variiert und Proben mit 80% Mn, 60% Mn und 40% Mn synthetisiert. In der Abbildung 5-51 sind die Ergebnisse aus den Pulver-Röntgendiffraktometrischen Messung gezeigt. Dabei fällt auf, dass die 80 °C Probe eine sehr viel geringere Intensität aufweist als die Proben 120 °C und 180 °C. Es scheint, dass mit höherer Temperatur die Intensität zu nimmt. Die Proben mit variiertes Stöchiometrie verändern ebenfalls mit absteigenden Mangananteil die Intensität. Im Pulverdiffraktogramm der Probe 120 °C 40% Mn fällt auf, dass die Reflexe verglichen mit den übrigen Proben besonders breit sind. Im Vergleich mit der Literatur wird deutlich, dass die Reflexposition der Probe 120 °C 40% Mn und 80 °C 100% Mn leicht nach rechts zu höheren 2 Thetawerten abweicht.^[114] Die Reflexe, welche dem Manganferrit zuzuordnen sind, sind ausnahmslos vorhanden und mit den entsprechenden Miller-Indizes versehen.

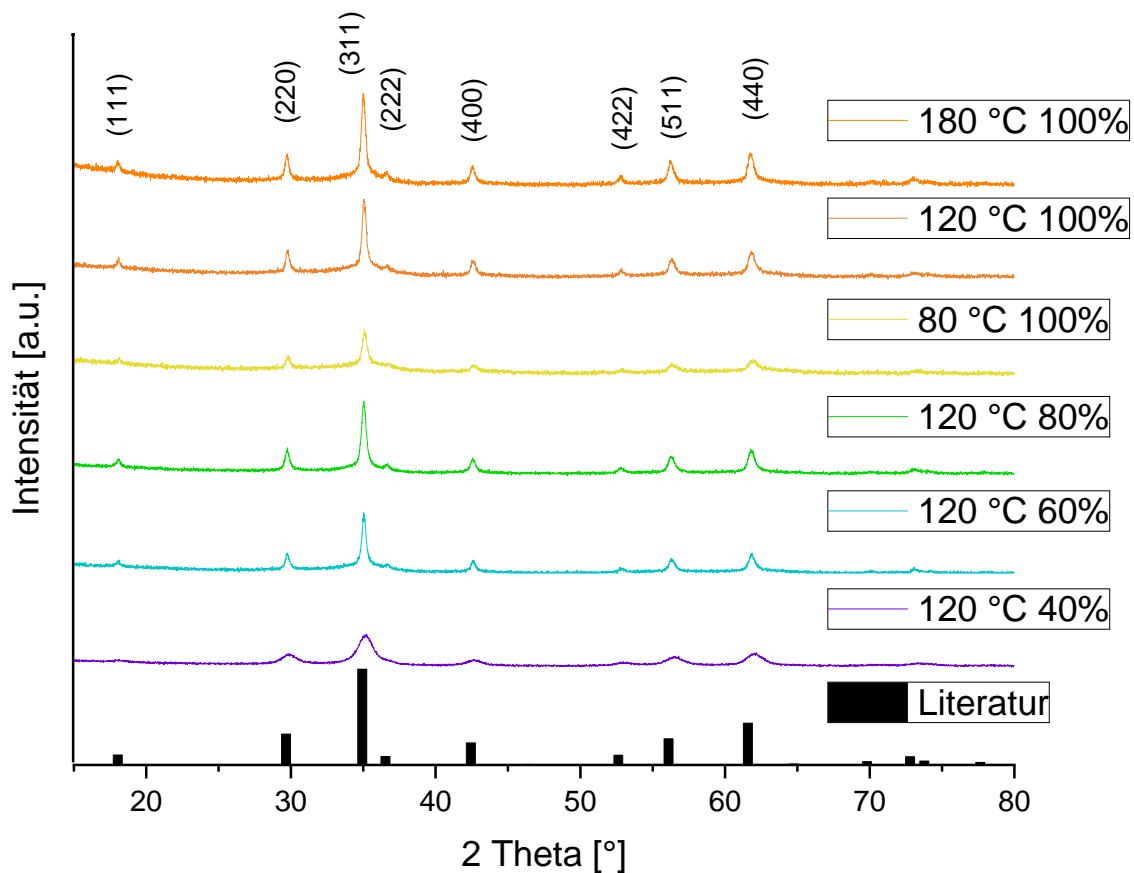


Abbildung 5-51: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der selbst hergestellten Manganferrite unter Variation der Stöchiometrie/Temperatur und Referenzdaten aus der Literatur.^[114]

Neben den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen wurden ebenso Stickstoffsorptionsisothermen von jeder Probe aufgenommen und die innere Oberfläche mit der BET-Methode bestimmt. In Tabelle 5-28 sind die BET-Oberflächen aufgeführt. Bei Betrachtung dieser Ergebnisse fällt auf, dass die innere Oberfläche mit steigender Temperatur sinkt. Beim Vergleich der inneren Oberflächen in diesem Kapitel mit den Ergebnissen von Zinkferrit (siehe Tabelle 5-1) und Cobaltferrit (siehe Tabelle 5-15) fällt auf, dass dort tendenziell ebenfalls mit steigender Temperatur kleinere innere Oberflächen erhalten werden. Beim Betrachten der Resultate der Manganferrite mit variiertem Stöchiometrie fällt auf, dass die 120 °C 80% Mn Probe die größte innere Oberfläche aufweist und mit abnehmender Mangankonzentration die Oberfläche kleiner wird. Beim Vergleich mit den Ergebnissen der Zinkferrite (siehe Tabelle 5-8) und Cobaltferrite (siehe Tabelle 5-22) ist zu erkennen, dass die Oberflächen mit abnehmender Konzentration an Oberfläche zulegen. Bei den Manganferriten ist dies nicht der Fall. Die Arbeitsgruppe um Valdés-Solís et al. erreicht mit ihren Manganferriten, welche im Ofen

bei 800 °C hergestellt wurden, eine BET-Oberfläche von 93 m²/g.^[115] Dies ist damit nur halb so groß wie die in der Mikrowelle hergestellten Manganferrite dieser Arbeit.

Tabelle 5-28: BET-Oberfläche der selbst hergestellten Manganferrite unter Variation der Stöchiometrie und Temperatur.

MnFe₂O₄	innere Oberfläche [m²/g]
180 °C 100% Mn	158
120 °C 100% Mn	206
80 °C 100% Mn	201
120 °C 80% Mn	344
120 °C 60% Mn	263
120 °C 40% Mn	219
Lit. ^[115]	93
Kommerziell	75

In Abbildung 5-52 sind die Stickstoffsorptionsisothermen der Manganferrite gezeigt. Ein Blick auf die temperaturvariierten Manganferrite zeigt, dass die Proben 120 °C 100% Mn und 80 °C 100% Mn eine Hysterese zeigen, welche sich zwischen 0.4 p/p₀ und 0.5 p/p₀ schließt. Dieses Verhalten konnte auch bei den vorigen Ferriten beobachtet werden. Die Manganferrite mit variiertem Stöchiometrie zeigen ebenfalls diese Hysteresen. Die Hysterese der 120 °C 80% Mn Probe schließt dabei ebenfalls wie die vorherigen Isothermen. Die Proben 120 °C 60% Mn und 120 °C 40% Mn zeigen einen anderen

Verlauf. Hier schließen sich die Hysteresen bei 0.7 p/p₀ (60% Mn) und 0.6 p/p₀ (40% Mn).

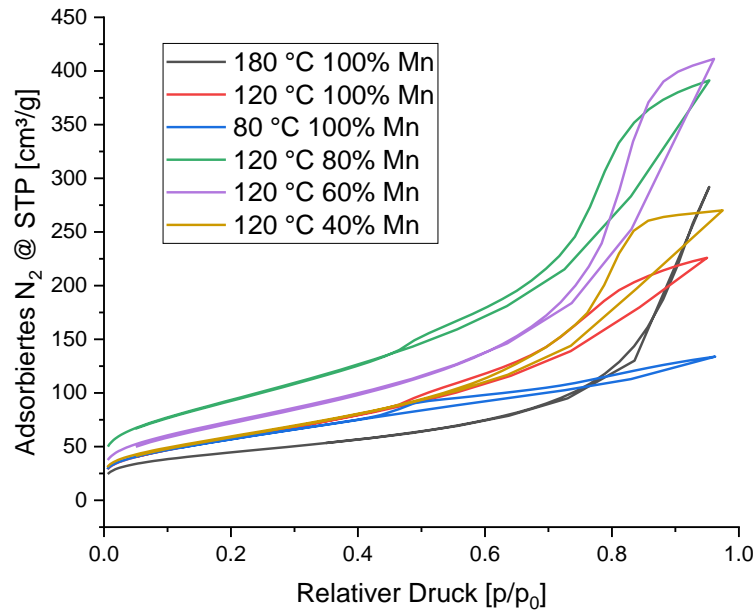


Abbildung 5-52: Stickstoffsorptionsisothermen der Manganferrite.

5.3.1.1 Elementanalyse der verschiedenen Manganferrite unter Variation der Reaktionstemperatur und Stöchiometrie

Dieses Kapitel behandelt die quantitative elementare Zusammensetzung der Manganferrite, welche mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie analysiert wurden. Diese wurde im Zusammenhang mit den HRTEM-Aufnahmen aufgenommen.

Tabelle 5-29: Ergebnisse der EDX-Analyse der selbst hergestellten Manganferrite unter Variation der Stöchiometrie und Temperatur.

Probe	$(2 \cdot X_{Mn})/X_{Fe}$		(X_{Fe}/X_{Mn})	
	ist	soll	ist	soll
180 °C 100% Mn	1.09	1.00	1.84	2.00
120 °C 100% Mn	1.19	1.00	1.69	2.00
80 °C 100% Mn	1.02	1.00	1.97	2.00
120 °C 80% Mn	0.81	0.80	2.46	2.50
120 °C 60% Mn	0.75	0.60	2.67	3.33
120 °C 40% Mn	0.45	0.40	4.47	5.00

Die Resultate aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie sind in Tabelle 5-29 dargestellt. Beim Vergleich der Ergebnisse der temperaturvariierten Manganferrite wird

deutlich, dass die Probe, welche bei 80 °C hergestellt wurde, nahezu der Zielstöchiometrie entspricht. Die 180 °C Probe weicht mit 9% über der gewollten Stöchiometrie ab. Die größte Abweichung zeigt die 120 °C Probe mit fast 120% Mangan-Anteil. Eine solch ausgeprägte Abweichung konnte bei keinem der selbsthergestellten Ferrite beobachtet werden. Ein Grund könnte dabei eine Falscheinwaage sein. Dies scheint jedoch sehr unwahrscheinlich zu sein, da die Synthesen mindestens zehnmal wiederholt wurden. Eine Möglichkeit könnte aber auch eine bevorzugte Affinität der Manganatome sich in die Struktur einzubauen sein. Beim Vergleich zu den Manganferriten mit variiertem Stöchiometrie ist zu erkennen, dass diese mit einer Ausnahme sehr gut mit der anvisierten Menge an Mangan übereinstimmen. Einzig die Probe mit 60% Mn-Anteil zeigt einen erhöhten Anteil an Mangan. Es zeigt sich, dass bei den Manganferriten tendenziell immer zu höheren Mn-Anteilen bei der Mikrowellensynthese kommt, aber nie zu geringeren.

5.3.1.2 HRTEM-Aufnahmen der verschiedenen Manganferriten unter Variation der Temperatur und Stöchiometrie

In diesem Kapitel sollen die unterschiedlich synthetisierten Manganferrite mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie untersucht werden. Hierbei soll eine nähere Aufklärung der kristallographischen Struktur erfolgen und die Größe der Partikel abgeschätzt werden. Zudem sollen diese Ergebnisse mit denen der Röntgen-Pulverdiffraktometrie verglichen werden. In Abbildung 5-53 ist das TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde, gezeigt. Im TEM-Bild ist zu erkennen, dass sehr viele kleine Partikel zu diesem Partikelagglomerat gehören. In Abbildung 5-54 ist die HRTEM-Aufnahme und das dazugehörige FFT-Bild gezeigt. In dem FFT-Bild sind viele Punkte zu sehen, was auf eine Vielzahl an unterschiedlichen Kristallebenen hindeutet. In der HRTEM-Aufnahme sind mehrere Gitterlinien zu erkennen, welche aber zum Teil überlagern, so dass nur Gitterlinien mit dem Abstand von 0.30 nm wiedergefunden und eingezeichnet werden konnten. Alle weiteren Gitterabstände aus dem FFT-Bild sind in Tabelle 5-30 aufgeführt.

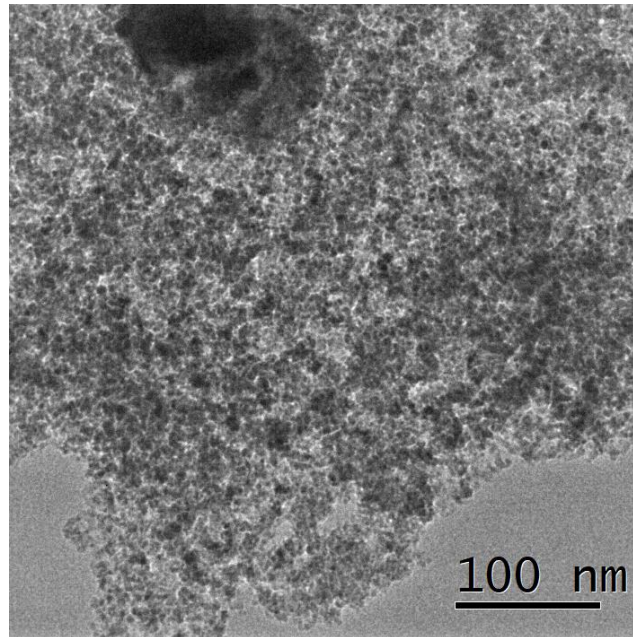


Abbildung 5-53: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.

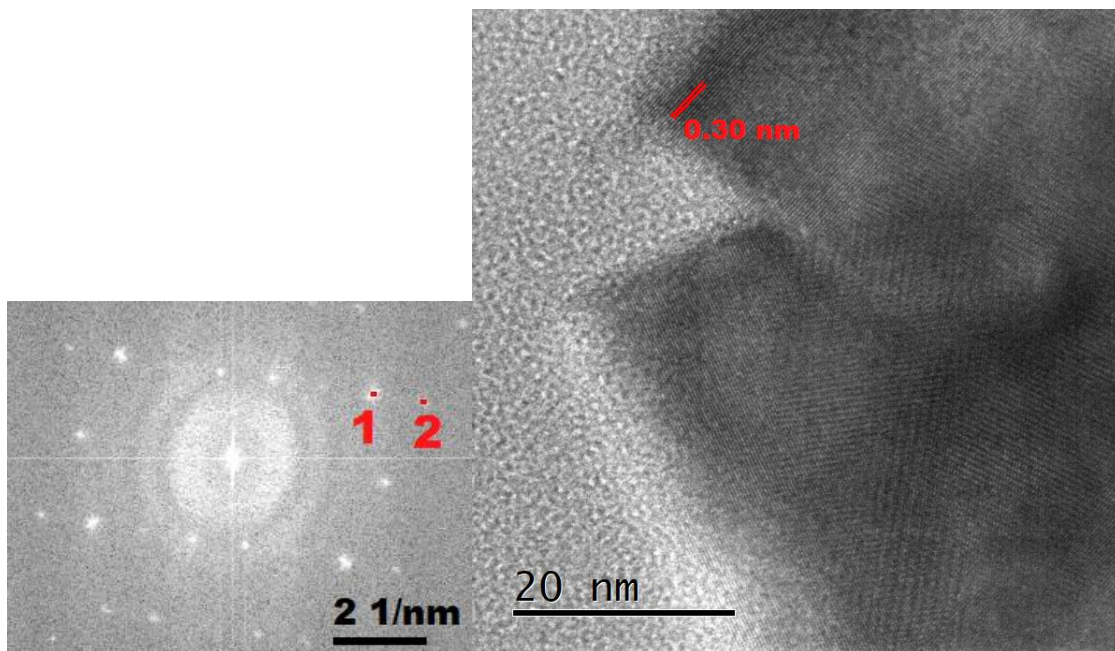


Abbildung 5-54: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 180 °C synthetisiert wurde.

Die in Tabelle 5-30 aufgeführten Gitterabstände aus dem FFT-Bild können nun mit den über die Bragg-Gleichung berechneten Gitterabständen aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm verglichen werden. Aus dem ersten Punkt konnte ein Gitterabstand von 0,3029 nm abgelesen werden. Aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm konnte ein Gitterabstand von 0,301 nm berechnet werden, welches dem Reflex $2\theta = 29,728^\circ$ mit

dem Miller-Index (220) entspricht (vgl. Abbildung 5-51). Der zweite Punkt weicht von dem berechneten Gitterabstand ein wenig ab. Möglicherweise wurde der Punkt im FFT-Bild bei der händischen Auswertung nicht exakt getroffen. Da dies händisch angewählt werden muss, ist dies eine potenzielle Fehlerquelle.

Tabelle 5-30: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (180 °C 100% Mn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.3029	0.301 ($2\theta = 29.728^\circ$)
2	0.2355	0.256 ($2\theta = 35.011^\circ$)

In Abbildung 5-55 ist die TEM-Aufnahme der Probe 120 °C 100% Mn gezeigt. Auf den ersten Blick sind die einzelnen Partikel sehr homogen verteilt, ohne größere Würfel oder ähnliches. Zudem wurde von dieser Probe ein HRTEM-Bild aufgenommen. In Abbildung 5-56 ist das entsprechende HRTEM-Bild sowie das daraus resultierende FFT-Bild gezeigt. Aus dem FFT-Bild lassen sich vier verschiedene Gitterabstände ablesen. In Tabelle 5-31 sind die Gitterabstände aus dem FFT-Bild gezeigt. Im HRTEM-Bild konnten zwei unterschiedliche Gitterabstände wieder gefunden und eingezeichnet werden. Weitere Gitterlinien sind zwar sichtbar, aber überlagert und deshalb nicht genau bestimmbar.

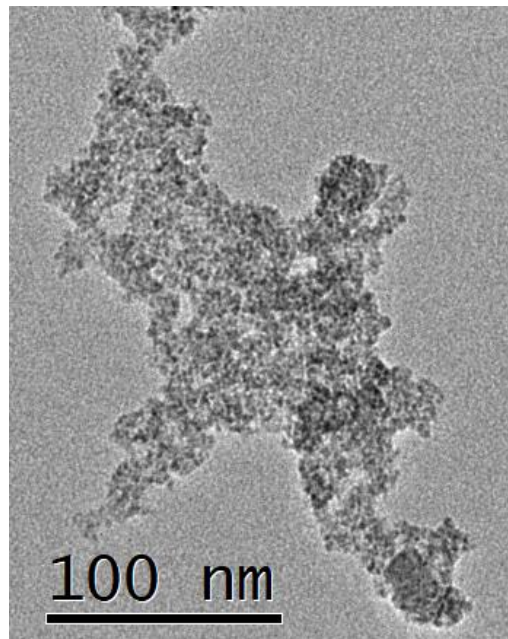


Abbildung 5-55: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde.

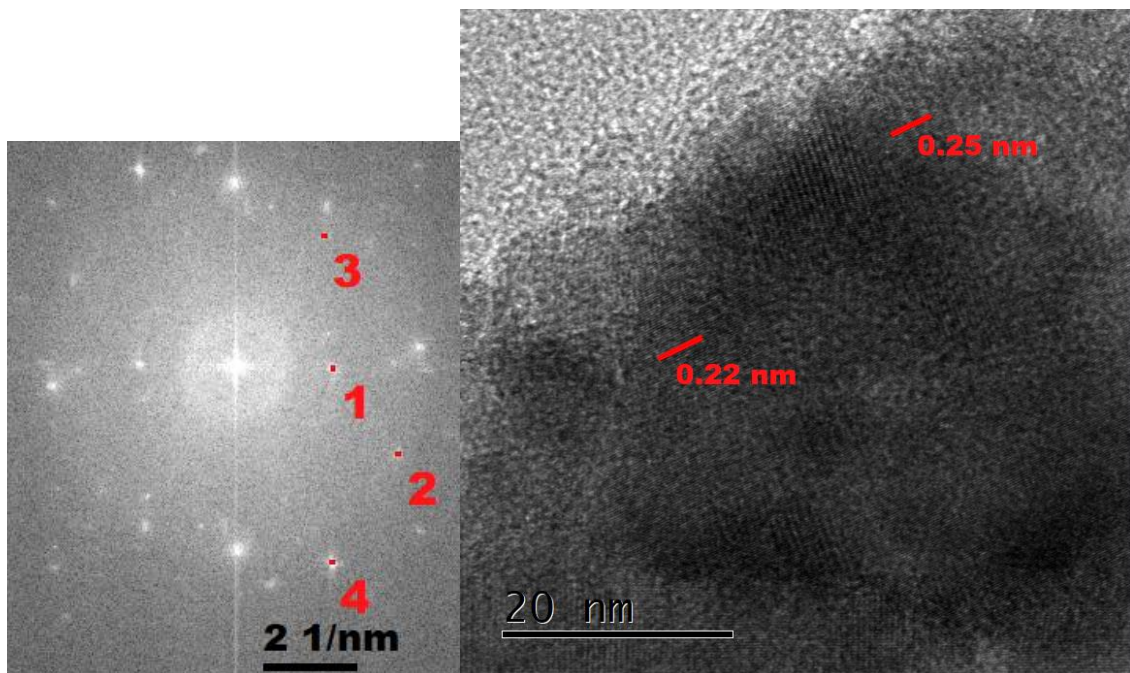


Abbildung 5-56: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 120 °C synthetisiert wurde.

Neben den gemessenen Gitterabständen aus dem FFT-Bild wurden zum Vergleich die aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm unter Verwendung der Bragg-Gleichung ermittelten Gitterabstände aus den Reflexpositionen bestimmt. In Tabelle 5-31 sind beide Gitterabstände aufgeführt. Beim Vergleich der Gitterabstände fällt auf, dass diese mit einer Ausnahme sehr gut übereinstimmen. Der Gitterabstand aus Punkt eins weicht vom

berechneten Gitterabstand leicht ab. Möglicherweise wurde der Punkt im FFT-Bild nicht genau markiert.

Tabelle 5-31: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (120 °C 100% Mn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4870	0.493 ($2\theta = 18.010$)
2	0.2548	0.256 ($2\theta = 35.011$)
3	0.2993	0.300 ($2\theta = 29.753$)
4	0.2159	0.212 ($2\theta = 42.672$)

Die 80 °C 100% Mn Probe wurde ebenfalls untersucht. In Abbildung 5-57 ist das TEM-Bild des Manganferrit-Partikelagglomerats gezeigt. In dem Bild lassen sich einzelne Plättchen und Würfel erkennen. Im Vergleich zu den vorigen Proben scheint diese Probe in ihrer Partikelgrößenverteilung nicht so homogen zu sein.

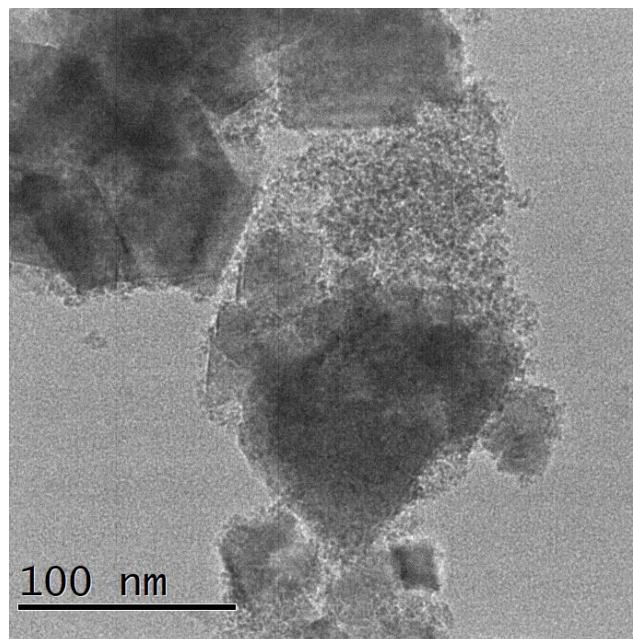


Abbildung 5-57: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde.

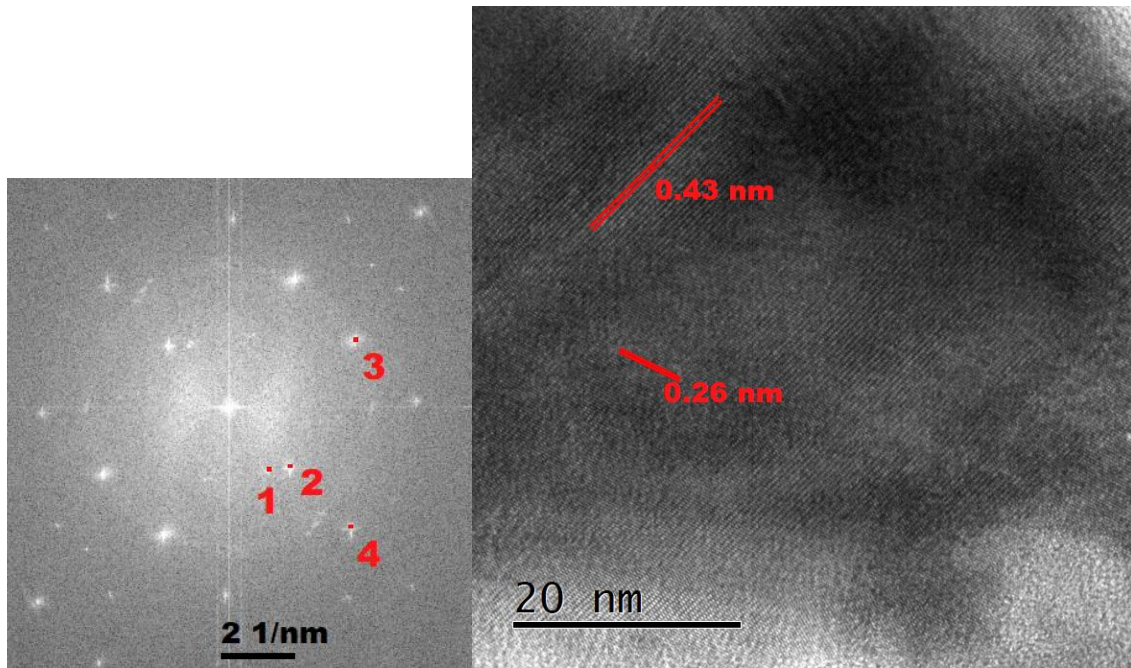


Abbildung 5-58: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches bei 80 °C synthetisiert wurde.

Aus dem FFT-Bild in Abbildung 5-58 lassen sich vier verschiedene Gitterabstände ablesen. In dem HRTEM-Bild konnten die Gitterabstände 0.26 nm und 0.43 nm wieder gefunden und markiert werden. In Tabelle 5-32 sind die Gitterabstände aus dem FFT-Bild und die berechneten Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm gezeigt. Besonders ist in dem Zusammenhang der Punkt zwei mit dem Gitterabstand von 0.4364 nm. Im entsprechenden Röntgen-Pulverdiffraktogramm lässt sich dieser Gitterabstand mit 2. Ordnung berechnen.

Tabelle 5-32: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (80 °C 100% Mn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.5025	0.490 ($2\theta = 18.105^\circ$)
2	0.4364 (2. Ordnung 0.2182)	0.212 ($2\theta = 42.667^\circ$) 2. Ordnung
3	0.2589	0.256 ($2\theta = 35.083^\circ$)
4	0.2171	0.212 ($2\theta = 42.667^\circ$)

Die 120 °C 80% Mn Probe ist besonders interessant, da diese bei der

Oberflächenbestimmung mit $344 \text{ m}^2/\text{g}$ die größte Oberfläche gezeigt hat. In Abbildung 5-59 ist das entsprechende TEM-Bild von der $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 80% Mn Probe zu finden. Zu sehen ist darin eine große Anzahl an würfelförmigen Partikeln neben den sonst beobachteten kleinen Partikeln. Die HRTEM-Aufnahme mit dem dazu gehörigen FFT-Bild ist in Abbildung 5-60 gezeigt. Wie schon das TEM-Bild vermuten ließ, sind im FFT-Bild eine Vielzahl an Punkten zusehen. Dabei konnten vier unterschiedliche Gitterabstände abgelesen werden (siehe dazu auch Tabelle 5-33).

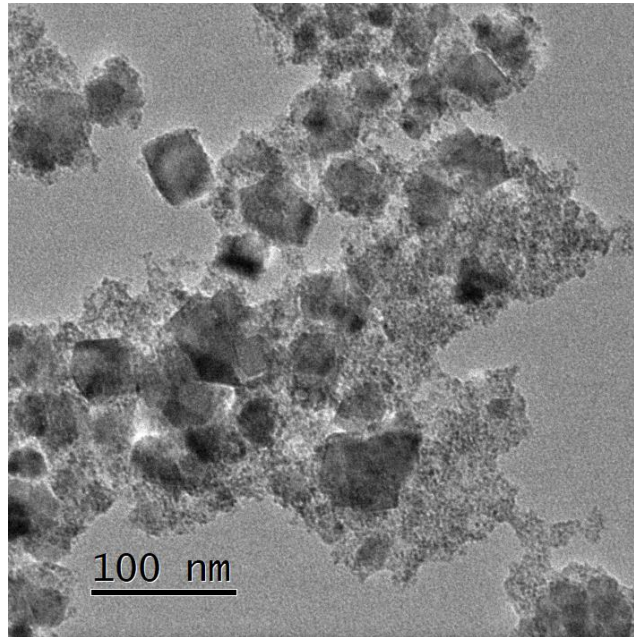


Abbildung 5-59: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Mn synthetisiert wurde.

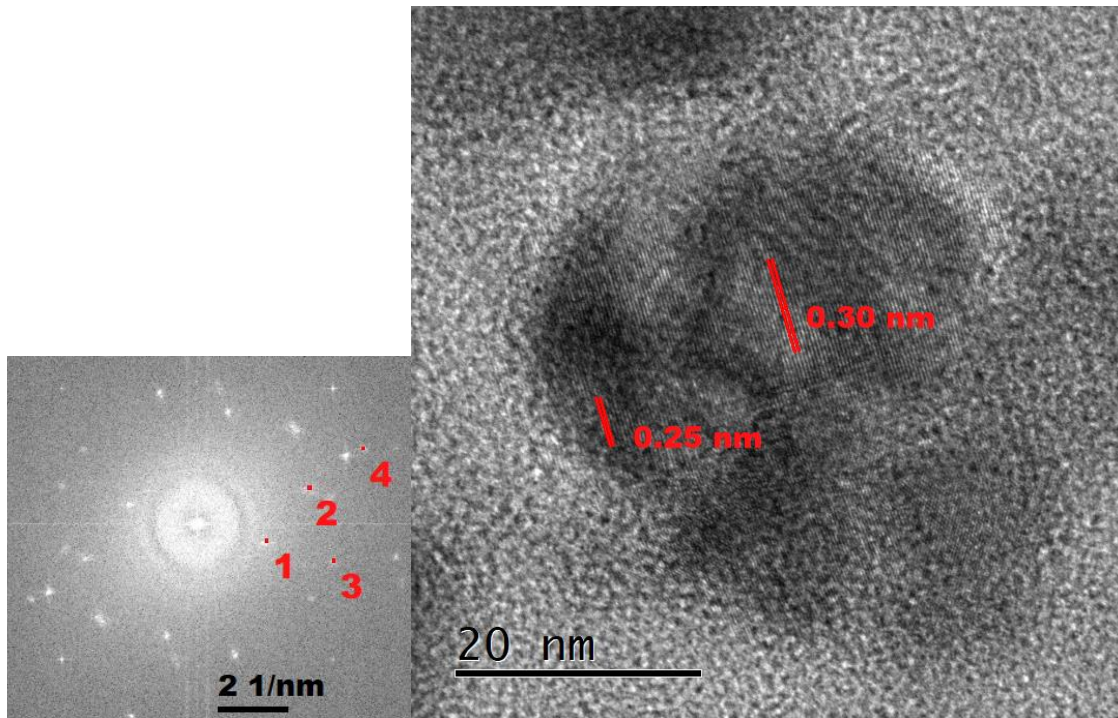


Abbildung 5-60: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches mit 80% Mn synthetisiert wurde.

In dem dazu gehörigen HRTEM-Bild wurden zwei der Gitterabstände wiedergefunden und eingezeichnet. Zum Vergleich wurden aus den Reflexpositionen aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm mithilfe der Bragg-Gleichung die Gitterabstände berechnet. Diese sind ebenfalls in Tabelle 5-33 gezeigt. Die Gitterabstände der ersten drei Punkte im FFT-Bild stimmen sehr gut mit den Ergebnissen aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm überein. Der letzte Punkt weicht ein wenig von dem berechneten Gitterabstand ab. Möglicherweise wurde im FFT-Bild dieser Punkt bei der händischen Auswertung nicht genau genug getroffen.

Tabelle 5-33: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (120 °C 80% Mn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4927	0.491 ($2\theta = 18.066^\circ$)
2	0.3002	0.300 ($2\theta = 29.761^\circ$)
3	0.2500	0.256 ($2\theta = 35.037^\circ$)
4	0.1943	0.208 ($2\theta = 42.553^\circ$)

Das TEM-Bild in Abbildung 5-61 zeigt ein Manganferrit-Partikelagglomerat, welches mit 60% Mn synthetisiert wurde. Beim Vergleich der Probe mit den vorigen Proben fällt auf, dass die viereckigen Platten nicht mehr dreidimensional, sondern eher zweidimensional sind. Im HRTEM-Bild (siehe Abbildung 5-62) ist dies besonders gut erkennbar. In HRTEM-Bild konnten zwei Gitterabstände gefunden und eingezeichnet werden. Aus dem FFT-Bild konnten drei verschiedene Gitterabstände abgelesen werden (siehe Tabelle 5-34).

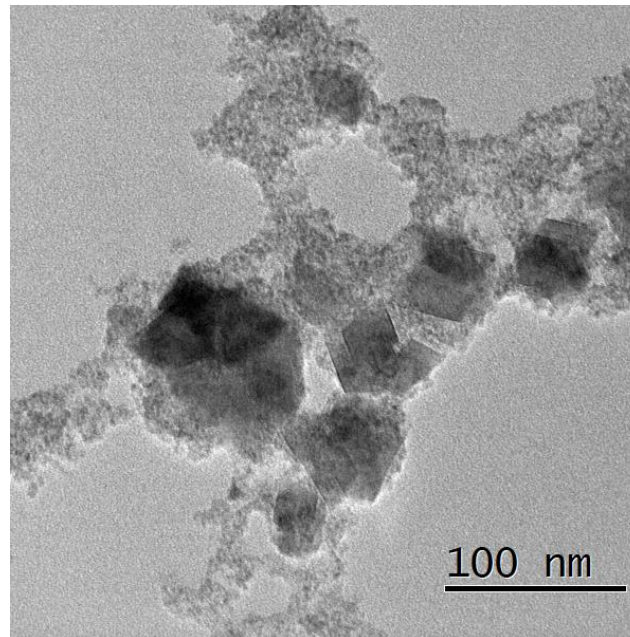


Abbildung 5-61: TEM-Bild eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Mn synthetisiert wurde.

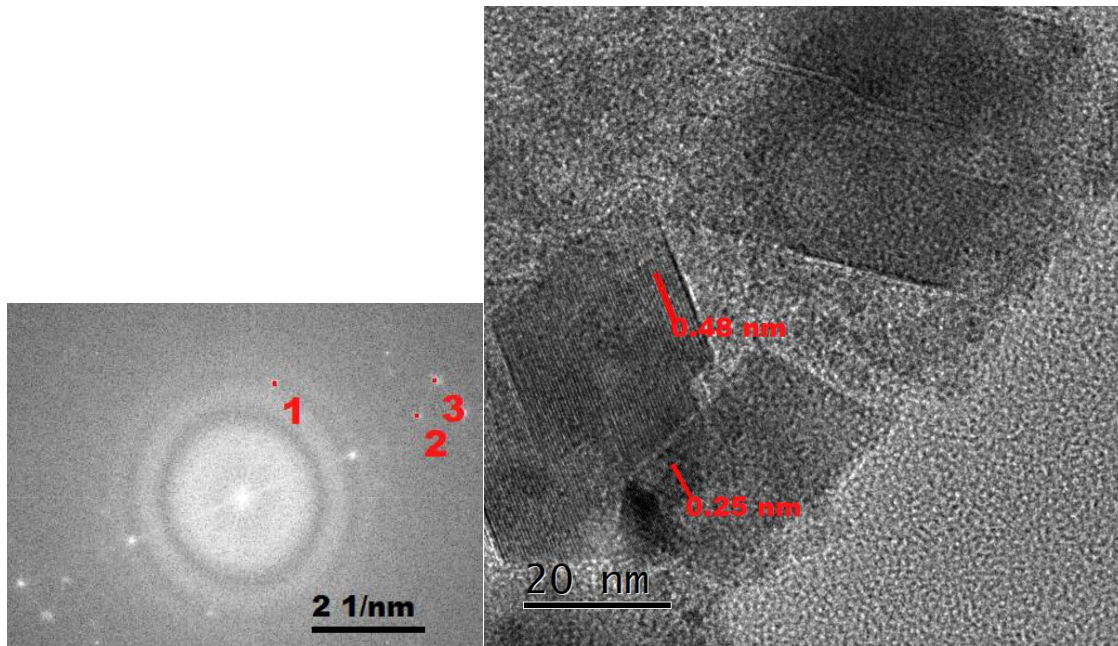


Abbildung 5-62: FFT-Bild (links) der dazugehörigen HRTEM-Aufnahme eines Manganferrit-Partikelagglomerats, welches mit 60% Mn synthetisiert wurde.

In Tabelle 5-34 sind neben den Gitterabständen aus dem FFT-Bild auch die berechneten Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgeführt. Beim Vergleich der Gitterabstände fällt auf, dass die Werte sehr gut übereinstimmen. Einziger der Punkt eins stellt hier eine Ausnahme dar. Hierbei weicht der Gitterabstand ein wenig ab.

Tabelle 5-34: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm (120 °C 60% Mn Probe).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4779	0.490 ($2\theta = 18.093^\circ$)
2	0.2947	0.299 ($2\theta = 29.874^\circ$)
3	0.2529	0.255 ($2\theta = 35.161^\circ$)

Die letzte Probe in dieser Reihe ist die Probe mit 40% Mn-Anteil. Wie schon aus den Röntgen-Pulverdiffraktogramm ersichtlich war, ist diese Probe sehr amorph. In Abbildung 5-63 ist das TEM-Bild und das FFT-Bild der Probe gezeigt. Dabei sind keine würfelförmigen Partikel mehr zu sehen. Wie aus dem FFT-Bild hervorgeht, konnten keine Gitterabstände abgelesen werden. Diese Probe scheint in dieser Analyse keine Kristallinität zu zeigen.

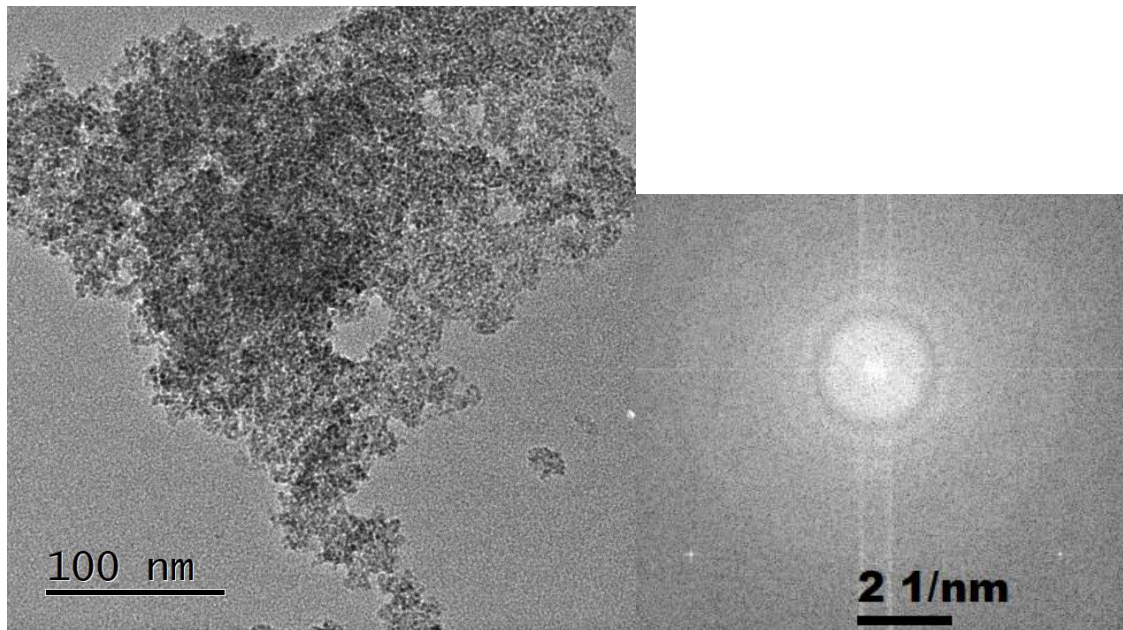


Abbildung 5-63: TEM-Bild (links) und FFT-Bild (rechts) der Probe 40% Mn-Anteil.

5.3.1.3 CV-Messungen zu den verschiedenen Manganferriten

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus den cyclovoltammetrischen Messungen gezeigt und diskutiert werden. Die Proben wurden, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben in einer Swagelok-Zelle präpariert. Mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s und 1000 mV/s in einem Potentialfenster von -0.3 V bis 0.6 V wurden jeweils zwanzig Cyclovoltammogramme aufgenommen. Mithilfe der Gleichung 4 konnte die Kapazität berechnet werden. Die Kapazitäten wurden dabei gemittelt und sind in Tabelle 5-35 bzw. in Tabelle 5-36 aufgeführt. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 5-64 die Ergebnisse graphisch dargestellt.

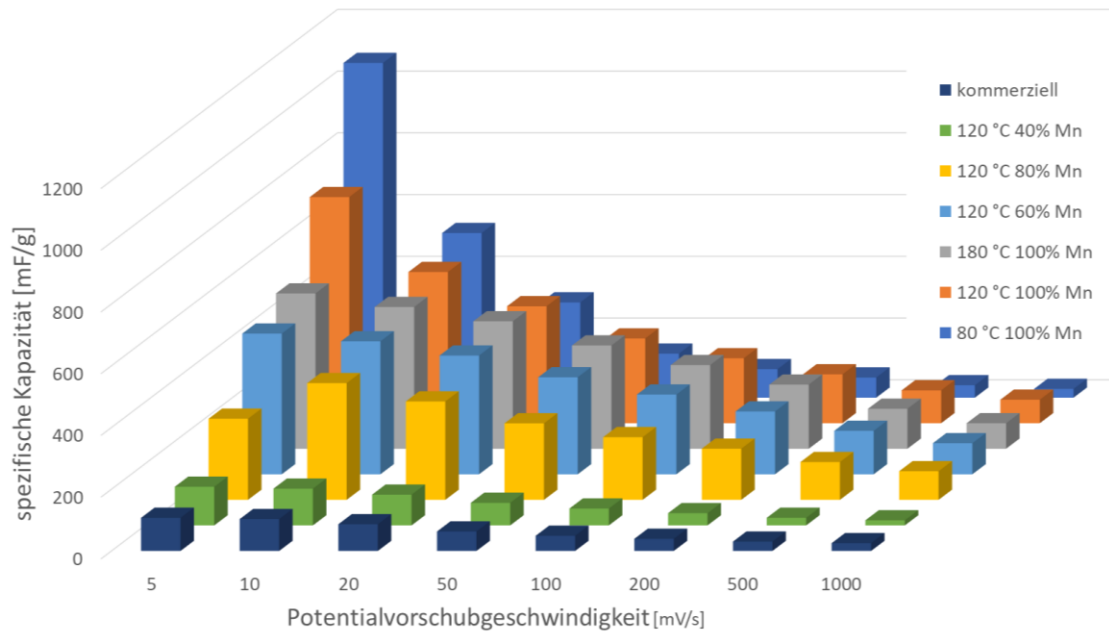


Abbildung 5-64: Spezifische Kapazität in mF/g, für die verschiedenen Manganferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Als erstes soll ein Augenmerk auf die temperaturvariierten Manganferrite gelegt werden. Die größte spezifische Kapazität, mit 1084.4 mF/g, zeigte die 80 °C 100% Mn Probe bei einer Potential-Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s. Die Kapazität der Probe 180 °C 100% Mn ist bei gleicher Potential-Vorschubgeschwindigkeit nur halb so groß (503.2 mF/g) und die Kapazität der 120 °C Probe mit 732.6 mF/g liegt genau zwischen diesen Werten. Wird der Verlauf der 80 °C 100% Mn Probe betrachtet, wird ersichtlich, dass die Kapazität mit steigender Potential-Vorschubgeschwindigkeit im Vergleich zu den übrigen Proben sehr stark abnimmt. Die Probe 120 °C 100% Mn und 180 °C 100% Mn, welche bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten geringere spezifische Kapazitäten aufwiesen, zeigten ab 20 mV/s eine größere spezifische Kapazität als die 80 °C 100% Mn Probe. Die 180 °C Probe ist über den Verlauf, bis zu einer Potential-Vorschubgeschwindigkeit von 1000 mV/s, die Probe mit der höchsten Kapazität. Das kommerzielle Manganferrit zeigt unter allen Potential-Vorschubgeschwindigkeiten sehr viel geringere Kapazitäten als die in der Mikrowelle synthetisierten Manganferrite. Außerdem scheint es auf Grund der im TEM-Bild (Abbildung 5-57) zusehenden Plättchen und Würfel zu den deutlich größeren spezifischen Kapazitäten bei geringen Potentialvorschubgeschwindigkeiten zu kommen. Mit schnelleren Potentialvorschubgeschwindigkeiten scheint dies hinderlich für die spezifische Kapazität zu sein.

Tabelle 5-35: Spezifische Kapazität in mF/g, der temperaturvariierten Manganferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Potential- vorschubgeschwindigkeit	80 °C	120 °C	180 °C	kommerziell [mF/g]
	100% Mn [mF/g]	100% Mn [mF/g]	100% Mn [mF/g]	
5 mV/s	1084.4	732.6	503.2	107.3
10 mV/s	533.4	489.8	459.3	103.3
20 mV/s	308.5	378.9	413.0	86.6
50 mV/s	142.5	274.6	334.7	63.1
100 mV/s	92.4	210.4	271.0	49.2
200 mV/s	65.3	158.4	207.9	39.3
500 mV/s	40.2	106.5	129.5	30.4
1000 mV/s	28.4	76.0	82.7	25.3

Bei den Manganferriten mit variiertem Stöchiometrie fällt besonders die Probe 120 °C 80% Mn auf, da diese bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s erst geringere spezifische Kapazitäten zeigt und mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit die spezifischen Kapazitäten wieder übertreffen. Dies konnte bis zu diesem Zeitpunkt bei keiner anderen Probe beobachtet werden. Bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten hat die 120 °C 60% Mn Probe die höchste spezifische Kapazität. Die Probe 40% Mn bleibt in allen Vorschubgeschwindigkeiten unterhalb der Werte der anderen Manganferrite. Selbst das kommerzielle Manganferrit besitzt bei höheren Potentialvorschubgeschwindigkeiten eine höhere spezifische Kapazität.

Tabelle 5-36: Spezifische Kapazität in mF/g, für die Manganferrite mit variiertes Stöchiometrie bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Potential- vorschub- geschwindigkeit	120 °C 100% Mn [mF/g]	120 °C 80% Mn [mF/g]	120 °C 60% Mn [mF/g]	120 °C 40% Mn [mF/g]	kommerziell [mF/g]
5 mV/s	732.6	262.8	455.9	125.3	107.3
10 mV/s	489.8	378.1	430.7	119.1	103.3
20 mV/s	378.9	318.9	384.8	99.7	86.6
50 mV/s	274.6	247.9	314.4	73.1	63.1
100 mV/s	210.4	203.1	258.3	54.6	49.2
200 mV/s	158.4	165.8	203.6	39.6	39.3
500 mV/s	106.5	122.5	140.8	24.6	30.4
1000 mV/s	76.0	92.7	100.8	16.6	25.3

Wie in den Kapiteln zuvor soll ein Vergleich zwischen spezifischer Oberfläche und Kapazität gemacht werden, da in der Literatur große spezifische Kapazitäten mit großen Oberflächen in Verbindung gebracht werden.^[104, 107] In Abbildung 5-65 ist die spezifische Kapazität bei 5 mV/s und die innere Oberfläche für die jeweiligen Proben graphisch aufgetragen worden. Beim Vergleich der temperaturvariierten Manganferrite untereinander fällt auf, dass die innere Oberfläche sich kaum verändert, die spezifische Kapazität aber sehr deutlich. Bei den Manganferriten mit variiertes Stöchiometrie kann ein Trend beobachtet werden, wenn man davon ausgeht, dass es sich bei der 120 °C 80% Mn Probe bei 5 mV/s um einen Ausreißer handelt. Dieser Trend zeigt, dass mit steigendem Mangan-Anteil größere spezifische Kapazitäten erhalten werden. Dem gegenüber stehen die Ergebnisse der temperaturvariierten Manganferrite, welche ebenfalls keinen Trend zeigen. Abschließend lässt sich keine klare Aussage über den Zusammenhang der Oberfläche und Kapazität machen. Vermutlich gibt es einen Zusammenhang zwischen innerer Oberfläche und Kristallinität der Probe, da die Proben

welche bei 180 °C hergestellt wurden eine höhere Kristallinität aufweisen als die Proben die bei niedrigeren Temperaturen dargestellt wurden.

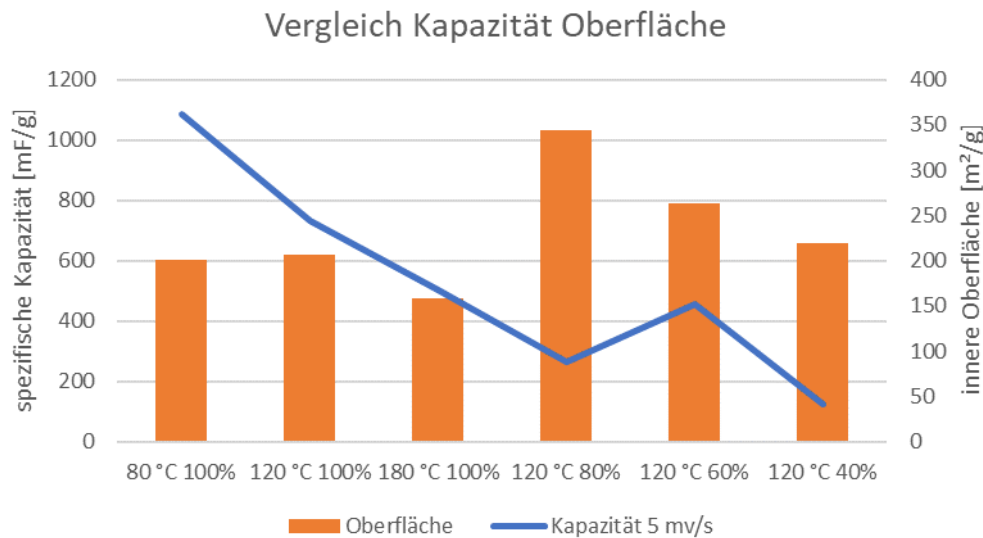


Abbildung 5-65: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen.

5.3.1.4 GCD-Messungen zu den verschiedenen Manganferriten

In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Manganferrite, mittels GCD-Messungen analysiert werden, um das Strom-Spannungsverhalten weiter aufzuklären. Hierbei wurden 100000 Lade- und Entladevorgänge, bei einem Lade-/Entladestrom von 1 mA im Bereich von -0.3 V bis 0.6 V durchgeführt. In Abbildung 5-66 sind die Ergebnisse der Probe 80 °C 100% Mn und 120 °C 100% Mn gezeigt. Wie schon in den vorigen Kapiteln zeigen auch diese Proben am Anfang der Messungen eine starke Erhöhung der spezifischen Kapazität. Über den Verlauf der Zyklen steigt die Kapazität in beiden Diagrammen weiter an. Beim Vergleich der spezifischen Kapazitäten (siehe auch Tabelle 5-37) fällt auf, dass die Probe 120 °C 100% Mn über den ganzen Verlauf eine höhere spezifische Kapazität zeigt. Die Resultate der 180 °C 100% Mn Probe (siehe Abbildung 5-67) zeigen über den Verlauf eine sehr gleichbleibende spezifische Kapazität. Dabei ist die Kapazität am Anfang höher als bei der 120 °C Probe. Gegen Ende der Messung ist dies umgekehrt und die 120 °C Probe zeigt eine höhere Kapazität. Zum Vergleich wurde ein kommerziell erhältliches Manganferrit ebenfalls vermessen. In der Abbildung 5-67 ist zu sehen, dass die Probe über die Zyklen eine höhere spezifische Kapazität zeigt. Bei den selbsthergestellten Proben ist im gesamten Verlauf eine geringere spezifische Kapazität erkennbar. Alle Messergebnisse sind in Tabelle 5-37 nachzuvollziehen.

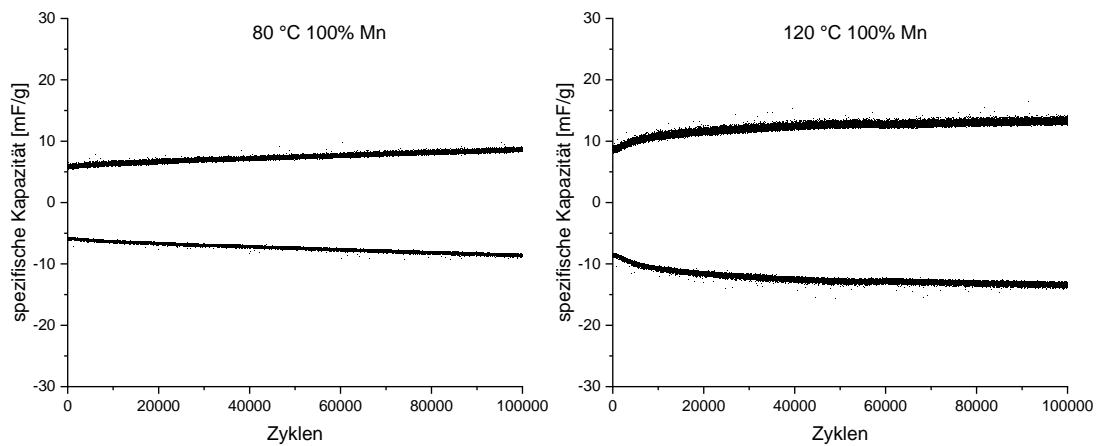


Abbildung 5-66: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 80 °C 100% Mn und 120 °C 100% Mn.

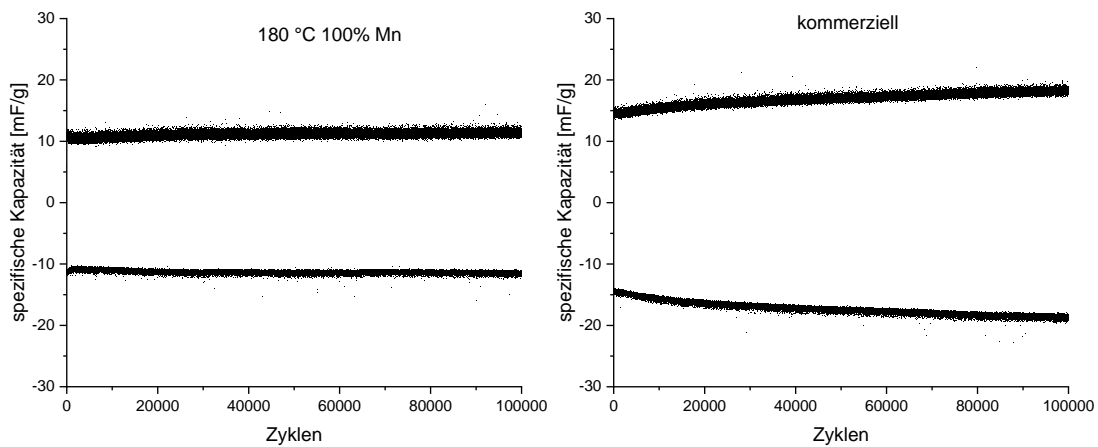


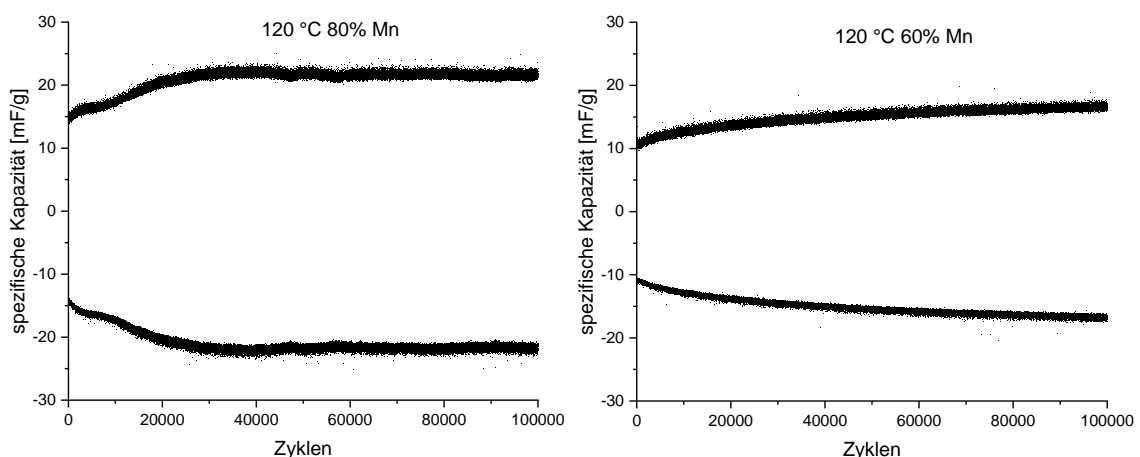
Abbildung 5-67: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 180 °C 100% Mn und des kommerziellen Manganferrites.

Ein Vergleich mit den Resultaten aus den CV-Messungen zeigt, dass die bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten gemessene 80 °C Probe unter diesen Bedingungen die größte Kapazität aufweist. Die Ergebnisse aus den GCD-Messungen ergaben die niedrigsten spezifischen Kapazitäten. Die Probe 180 °C 100% Mn erlangte bei langsamen Potentialvorschubgeschwindigkeiten die geringsten Kapazitätswerte und zu Beginn der GCD-Messung die höchsten Messwerte. Die Probe 120 °C 100% Mn, für welche in den CV-Messungen mittelmäßige Werte bestimmt wurden, konnte in der GCD-Messung am Ende die größte spezifische Kapazität erreichen.

Tabelle 5-37: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (80 °C, 120 °C, 180 °C 100% Mn).

Probe	80 °C 100% Mn	120 °C 100% Mn	180 °C 100% Mn	kommerziell
Kapazität Anfang [mF/g]	5.95	8.88	10.95	14.52
Kapazität Ende [mF/g]	8.60	13.24	11.35	18.27
Coulomb-Effizienz η [%] 1-50 Zyklen	97.9	97.6	102.6	97.5
Änderung der Kapazität während der Langzeitstabilitäts- messung [%]	44.6	49.1	3.6	25.8

Neben den Manganferriten, welche unter verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt wurden, wurden ebenfalls die Manganferrite mit variiertem Stöchiometrie mittels GCD-Messungen analysiert. In Abbildung 5-68 sind die Resultate der Proben 120 °C 80% Mn und 120 °C 60% Mn gezeigt. Dabei fällt auf, dass die spezifische Kapazität stark ansteigt, bis sie ab 30000 Zyklen konstant bleibt. Bei der 120 °C 60% Mn Probe ist dies nicht so stark zu beobachten. Hier steigt die spezifische Kapazität nicht so vehement an. Über den gesamten Verlauf hat die 120 °C 80% Mn Probe, im Vergleich zu den übrigen Manganferriten mit variiertem Stöchiometrie, die höhere spezifische Kapazität (siehe dazu auch Abbildung 5-69 und Tabelle 5-38).

**Abbildung 5-68:** Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Proben 120 °C 80% Mn und 120 °C 60% Mn.

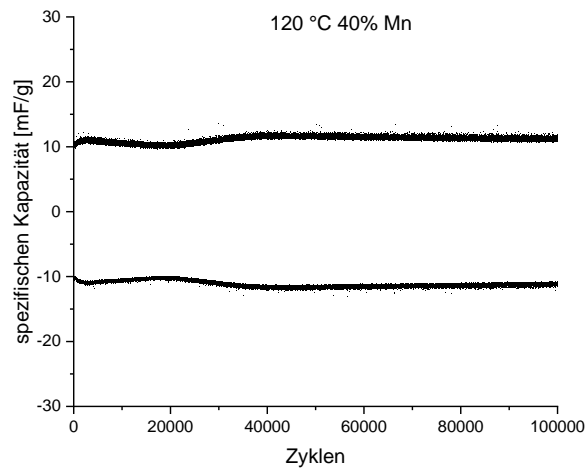


Abbildung 5-69: Auftragung der spezifischen Kapazität gegen die Zyklen der Probe 120 °C 40% Mn.

In der Abbildung 5-69 sind die Ergebnisse der letzten Probe 120 °C 40% Mn gezeigt. Diese Probe verliert leicht über die Zyklen an spezifischer Kapazität. Ein Blick in Tabelle 5-38 verdeutlicht nochmal, dass die 120 °C 40% Mn Probe über den Verlauf der Zyklen die geringste Kapazität aufweist. Die 120 °C 80% Mn Probe zeigt über den ganzen Verlauf die größte Spezifische Kapazität und ist dabei auch besser als die Probe des kommerziellen Manganferrits.

Tabelle 5-38: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen (120 °C 100% Mn, 80% Mn, 60% Mn, 40% Mn).

Probe	120 °C 100% Mn	120 °C 80% Mn	120 °C 60% Mn	120 °C 40% Mn	kommerziell
Kapazität Anfang [mF/g]	8.88	14.99	11.25	11.40	14.52
Kapazität Ende [mF/g]	13.24	21.58	16.64	11.13	18.27
Coulomb-Effizienz η [%] 1-50 Zyklen	97.6	95.8	100.2	99.9	97.5
Änderung der Kapazität während der Langzeitstabilitätsmessung [%]	49.1	43.9	47.9	-2.4	25.8

5.3.2 Fazit Manganferrite

Die in diesem Kapitel diskutierten Mikrowellen-Manganferrite fielen durch ihre große innere Oberfläche und durch den durchweg größeren Mangan-Anteil auf. In den CV-Messungen zeigten erstmals alle Proben größere spezifische Kapazitäten als das zum Vergleich eingesetzte kommerzielle Manganferrit. Grund dafür könnte, die innere Oberfläche sein, welche mindestens doppelt so groß ist, wie die innere Oberfläche des kommerziellen Manganferrites. Außerdem wurde dabei der Wert von 1 F/g von der Probe 80 °C 100% Mn erstmalig überschritten. Bei schnellerer Potentialvorschubgeschwindigkeit schließt hingegen diese Probe weniger gut ab.

Unter galvanostatischen Bedingungen zeigten die Proben 120 °C 80% und 120 °C 60% Mn die besten spezifischen Kapazitäten, auch wenn nur erstere unter diesen Bedingungen höhere Werte erzielte, als das kommerzielle Manganferrit. Neben dem Vergleich mit dem kommerziellen Manganferrit soll auch ein Vergleich mit Daten aus der Literatur gemacht werden. Auch hier ist ein Vergleich mit der Literatur nur bedingt aussagekräftig, da es viele Möglichkeiten gibt die Proben herzustellen, sie zu präparieren und anschließend zu messen. Dass diese Parameter gleich oder ähnlich sind, ist dabei sehr unwahrscheinlich. In einem Beispiel konnte die Arbeitsgruppe um Li ein Manganferrit hydrothermal auf Graphen synthetisieren. Zusätzlich wurde eine Paste aus dem aktiven Material, Carbon Black und PVDF angerührt und auf eine Titanfolie aufgetragen. Die im Anschluss getrocknete Elektrode konnte mit 1 M Na₂SO₄ vermessen werden und zeigte dabei eine spezifische Kapazität von 221 F/g.^[67]

Auch die Arbeitsgruppe um Kuo et al. arbeitet mit einem Kohlenstoffträgermaterial, mit dem das vorher aus MnSO₄ mit FeCl₃ hergestellte Manganferrit gemischt wurde. Das fertige Gemisch aus Manganferrit, Carbon Black und PVDF wurde dann auf eine Titanfolie gebracht. Die größte spezifische Kapazität mit 56 F/g konnte mit 1 M NaCl-Lösung als Elektrolyt erhalten werden.^[44]

Die Arbeitsgruppe um Tabrizi et al. haben einen anderen Ansatz verfolgt. Als erstes wurde aus einer Suspension MnSO₄/GO hergestellt und anschließend zum MnFe₂O₄/rGO umgesetzt. Dabei konnte eine BET-Oberfläche von 81 m²/g ermittelt werden. Die symmetrische Zelle wurde in der Mitte vom Separator getrennt und zu jeder Seite von Graphen-MnFe₂O₄ und Titanfolie umgeben. Als Elektrolyt kam 6 M KOH-Lösung zum Einsatz. Hier wurde eine spezifische Kapazität von 271 F/g bestimmt.^[116] Diese Beispiele zeigen eine wesentlich höhere spezifische Kapazität als die selbsthergestellten Proben.

Vermutlich würde es sich für diese Synthese positiv auswirken, wenn das Carbon Black direkt während der Ferritsynthese in der Mikrowelle dazu gemischt würde. Da in dieser Arbeit ein Überblick über die in der Mikrowelle synthetisierten Ferrite erstellt werden sollte und eine kostengünstige, einfache Präparation im Vordergrund stand, wurde auf eine Optimierung in diesem Schritt verzichtet.

5.4 Mischferrite

Nachdem in den vorigen Kapiteln die reinen Ferrite in der Mikrowelle synthetisiert, anschließend weiter untersucht sowie die daraus gewonnenen Ergebnisse diskutiert worden sind, sollen in diesem Kapitel die Resultate der Mischferrite vorgestellt werden. Dazu wurden im ersten Schritt die Mischferrite mit zwei bivalenten Metallen, welche zu gleichen Anteilen in der Struktur vorhanden sein sollen, in der Mikrowelle synthetisiert. Das bedeutet, dass die Mischferrite dabei eine Stöchiometrie von $MM'Fe_4O_8$ ($M, M' = Zn, Co, Mn$ und Ni) aufweisen sollten. In einem weiteren Schritt sollen dann Elektroden mit diesen Mischferriten präpariert werden und elektrochemisch untersucht werden. Anschließend soll anhand dieser Ergebnisse eine Optimierung der Zusammensetzung der Mischferrite durchgeführt werden.

5.4.1 Mischferrite

In diesem Kapitel werden die Resultate der Mischferrite dargestellt und diskutiert. Dazu wurden mittels Mikrowellensynthese die in Tabelle 5-39 gezeigten Mischferrite dargestellt. Als Standard-Synthesetemperatur wurde hier $120\text{ }^\circ\text{C}$ festgelegt. Die Synthese erfolgte wie im Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Tabelle 5-39: In der Mikrowelle synthetisierte Mischferrite.

$CoMnFe_4O_8$	$CoNiFe_4O_8$	$CoZnFe_4O_8$
$MnNiFe_4O_8$	$MnZnFe_4O_8$	$NiZnFe_4O_8$

Die dargestellten Mischferrite wurden mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der verschiedenen Mischferrite sind in Abbildung 5-70 gezeigt. Dabei wurden alle Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Mischferrite zur direkten Gegenüberstellung übereinander angeordnet. Hierbei fällt auf, dass sich die gezeigten Röntgen-Pulverdiffraktogramme in ihrer Reflexposition und Intensität sehr

stark ähneln. Dies ist auf die identische Ferritstruktur zurückzuführen. Auffällig ist, dass die Reflexe mit den Miller-Indize (331) in ihrer Breite bei halber Höhe sehr stark untereinander abweichen. Mögliche Ursachen dafür können unterschiedliche Kristallgrößen, Kristallqualität und Defekte in der Struktur sein.

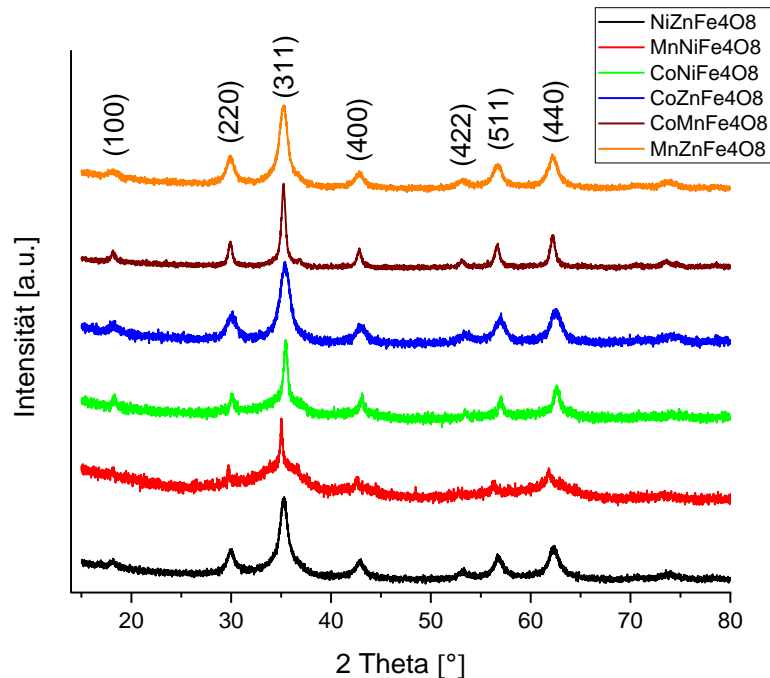


Abbildung 5-70: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Mischferrite.

Ein genauerer Vergleich ist nur mit Messdaten aus der Literatur möglich. Dazu wurden die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der einzelnen Mischferrite mit Messdaten aus der Literatur verglichen. In Abbildung 5-71 sind die jeweiligen Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Mischferrite $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ mit den Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur gezeigt.^[117-118] Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ ist zu sehen, dass die Reflexpositionen aus der Literatur mit dem Intensitätsverhältnis sehr gut übereinstimmen. Jedoch sind alle Reflexe leicht hin zu größeren Winkeln verschoben. Zudem sind einige Reflexe weniger intensiv, so dass sie nicht genau lokalisiert werden können und im Rauschen untergehen. Mit Hilfe der Daten aus der Literatur konnten zu den Reflexen zudem die Miller-Indizes zugeordnet werden. Durch den sehr ähnlichen Verlauf der charakteristischen Reflexe und die zum Teil sehr gute Übereinstimmung kann man davon ausgehen, dass es sich bei der vorliegenden Verbindung um $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ handelt.

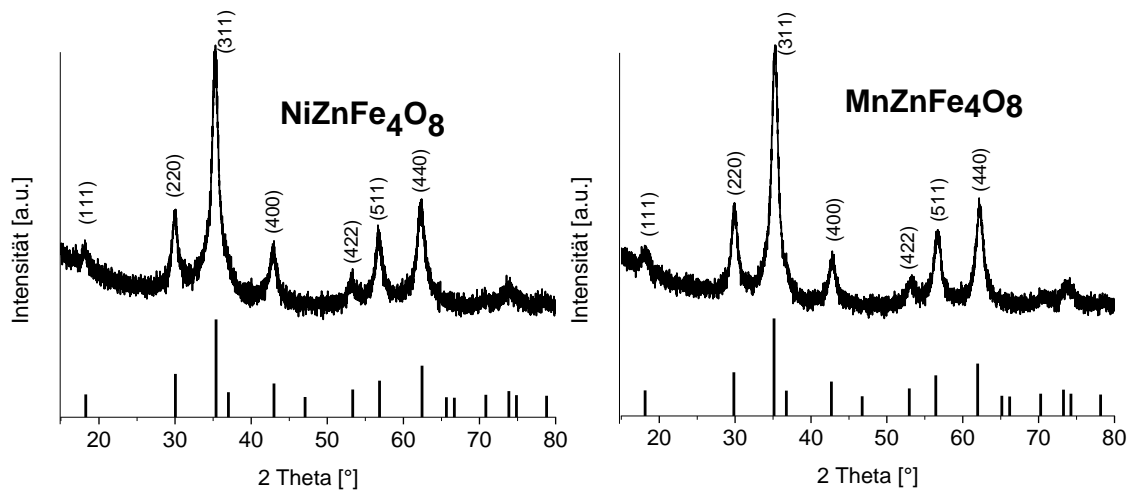


Abbildung 5-71: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur.^[117-118]

Neben dem $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ ist auch das Röntgen-Pulverdiffraktogramm des $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ in Abbildung 5-71 mit den Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur gezeigt. Durch die Daten aus der Literatur konnten die Hauptreflexe mit den dazugehörigen Miller-Indizes gekennzeichnet werden. Die Positionen und Intensitäten stimmen sehr gut mit den aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen überein. Zu größeren 2 Theta-Winkeln ($>60^\circ$) lassen sich die Reflexe aus der Literatur nicht mehr eindeutig identifizieren und nur noch erahnen. Trotzdem ist davon auszugehen, dass die gewünschte Manganzinkferrit-Struktur gebildet wurde. In Abbildung 5-72 sind die Pulver-Röntgendiffraktogramme und die dazugehörigen Reflexpositionsanzeigen, welche aus der Literatur entnommen wurden sind, der Verbindungen $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ gezeigt. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ sind neben den Reflexpositionsanzeigen auch die Miller-Indizes aus Daten der Literatur den Hauptreflexen zugeordnet. Dabei überschneiden sich die Hauptreflexe in Position und Intensität mit den Reflexpositionsanzeigen. Wie schon in den vorigen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sind einige weniger intensive Reflexe im größeren 2 Theta-Winkel Bereich nicht deutlich abgebildet und gehen im Untergrundrauschen unter.

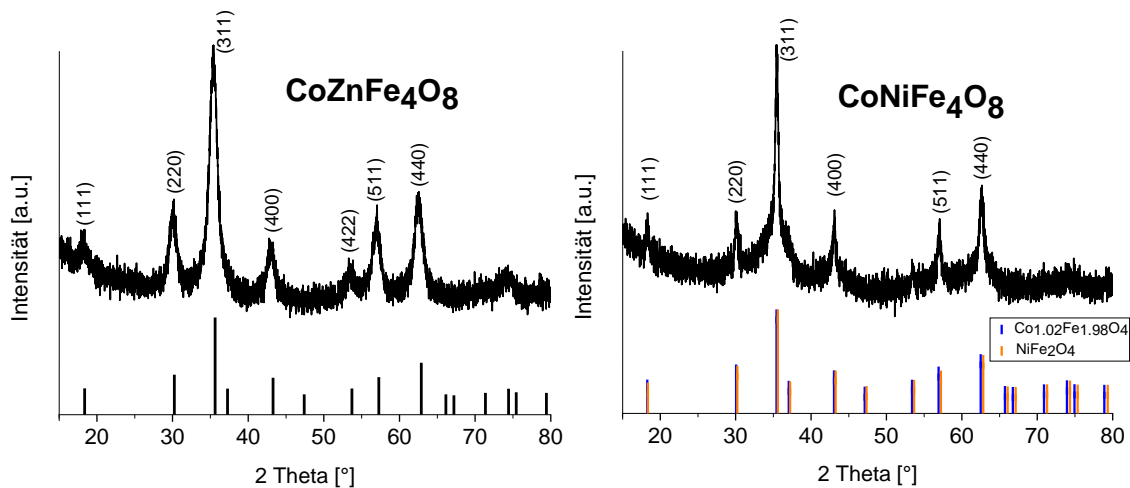


Abbildung 5-72: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur.^[119-121]

In Abbildung 5-72 ist außerdem ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ gezeigt. Unterhalb davon ist ein Reflexpositionsanzeige eines Pulverdiffraktogramms der Verbindung $\text{Co}_{1.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$ und eine Reflexpositionsanzeige eines Pulverdiffraktogramms der Verbindung NiFe_2O_4 dargestellt. Dabei konnten an den Hauptreflexen die entsprechenden Miller-Indizes gekennzeichnet werden. Durch das schlechte Rausch-/ Reflex-Verhältnis sind einige Reflexe, welche in vorigen Diffraktogrammen noch klar zuzuordnen waren, nicht mehr sichtbar. Auch wenn zum direkten Vergleich des Röntgen-Pulverdiffraktogramms keine gleichen Referenzdaten aus der Literatur gezeigt werden konnten, so zeigen die alternativen Referenzdaten dazu, dass es sich um die anvisierte Ferritstruktur handeln muss. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der beiden letzten Mischferrite $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ sind in Abbildung 5-73 gezeigt. Neben dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Probe $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ sind zwei Reflexpositionsanzeigen aus Literaturdaten gezeigt. Zudem konnten die Hauptreflexe mit den zugehörigen Miller-Indizes gekennzeichnet werden. Ein Vergleich der Hauptreflexe mit den Positionen und Intensitäten der Reflexpositionsanzeigen zeigt, dass diese nur geringfügig abweichen. Es ist davon auszugehen, dass es sich um die gewollte Mischferritstruktur handelt.

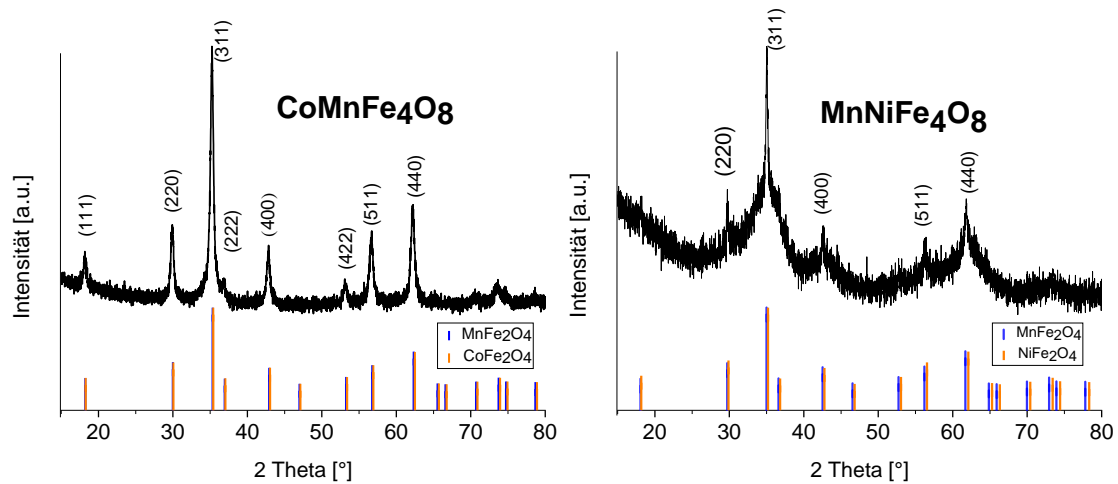


Abbildung 5-73: Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur.^[122-125]

Rechts in Abbildung 5-73 ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ gezeigt, unter diesem befinden sich die Reflexpositionsanzeigen von MnFe_2O_4 und NiFe_2O_4 aus der Literatur. Aus dieser Quelle stammen ebenfalls die Miller-Indizes an den Hauptreflexen. Im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sind nur die Hauptreflexe mit den Miller-Indizes (311) und (440) gut zusehen. Die weiteren Reflexe zeigen eine sehr geringe Intensität. Vermutlich hängt dies mit der geringen Kristallinität der Probe zusammen. Die wenigen vorhandenen Reflexe stimmen mit den Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur überein und daher ist davon auszugehen, dass die gewünschten Ferritstruktur erhalten wurde.

Nachdem die Mischferrite mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht und davon ausgegangen werden kann, dass die gewünschten Verbindungen erhalten wurden, wurden mittels Stickstoffsorptionsmessungen die inneren Oberflächen bestimmt. In Tabelle 5-40 sind die BET-Oberfläche aus den Stickstoffsorptionsmessungen aufgeführt. Beim Vergleich der Messergebnisse fällt auf, dass die Mischferrite in denen Nickel enthalten ist, sehr viel höhere BET-Oberflächen aufweisen als die Proben ohne Nickel. Dies hängt sehr wahrscheinlich mit den Ionenradien zusammen, da Nickelionen bevorzugt die größeren Oktaederlücken besetzen und es dadurch zu einer unregelmäßigen Verteilung der Ionen kommt. Auf Grund der ungleichmäßigen Verteilung kommt es zu einer größeren inneren Oberfläche.

Tabelle 5-40: BET-Oberfläche der Mischferrite.

Probe	innere Oberfläche [m²/g]
NiZnFe ₄ O ₈	216
MnZnFe ₄ O ₈	180
CoZnFe ₄ O ₈	151
CoNiFe ₄ O ₈	263
CoMnFe ₄ O ₈	84
MnNiFe ₄ O ₈	336

Ein direkter Vergleich mit Daten aus der Literatur ist nur bedingt möglich, da der Großteil der Mischferrite noch wenig untersucht wurde. Um einen ersten Anhaltspunkt zu haben, wurden die inneren Oberflächen der Reinferrite aufgeführt. Aus diesen lassen sich im übertragenden Sinne die Mischferrite zusammensetzen und vergleichen.

Tabelle 5-41: BET-Oberflächen der Reinferrite als Vergleich.

Ferrit	BET- Oberfläche [m²/g]	Synthesemethode	Quelle
ZnFe ₂ O ₄	132	Sol-Gel (700 °C)	Li et al. ^[101]
CoFe ₂ O ₄	149	Hydrothermal (80 °C)	Sun et al. ^[126]
MnFe ₂ O ₄	48	Hydrothermal (160 °C)	Sun et al. ^[126]
NiFe ₂ O ₄	94	Hydrothermal (225 °C)	Satyanarayana et al. ^[127]

Dabei ist zu beachten, dass die Synthesebedingungen einen großen Einfluss auf das Ausgangsprodukt haben kann. Verschiedene Synthesemethoden, Temperaturen, Reaktionszeiten und Ausgangskemikalien führen daher zu unterschiedlichen Endprodukten mit unterschiedlich großen spezifischen Oberflächen. Beim Vergleich zwischen den Mikrowellen synthetisierten Mischferriten (siehe Tabelle 5-40) und Reinferriten (siehe Tabelle 5-41) fällt auf, dass die Ferrite aus der Mikrowelle immer höhere innere Oberflächen haben. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Oberfläche ausschließlich auf Grund der veränderten Zusammensetzung in solchem Maße vergrößert ist, lässt dies den Schluss zu, dass die Mikrowellensynthese einen

entscheidenden Faktor darstellt. Dies konnte auch schon in den vorherigen Kapiteln bestätigt werden. Durch die große innere Oberfläche können diese vermutlich einen entscheidenden Beitrag zu der oberflächenorientierten Redoxreaktion und dem Ladungsdurchtritt beitragen. Neben diesen Vorteilen spart die Mikrowellensynthese Zeit und Energie. Zudem bietet sie den Vorteil, dass sich der Reaktionsverlauf besser kontrollieren und steuern lässt.

5.4.1.1 Elementanalyse der Mischferrite

Zusammen mit der HRTEM-Messung wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie die elementare Zusammensetzung analysiert. Die Ergebnisse aus der HRTEM-Messung soll im nächsten Kapitel besprochen werden. Die Ergebnisse der Elementanalyse sind in diesem Kapitel gezeigt. Für die spätere Diskussionen ist es von Bedeutung die elementare Zusammensetzung der Mischferrite zu ermitteln. Dabei ist besonders das Verhältnis des Stoffmengenanteils X_{Fe} von Eisen und der Summe der Stoffmengenanteile der zwei Übergangsmetalle von Interesse. Des Weiteren soll untersucht werden, wie die Summe des Stoffmengenanteils innerhalb der Übergangsmetalle verteilt ist. Aus diesen Informationen lässt sich dann auf die vorliegende Summenformel schließen. In Tabelle 5-42 sind die Ergebnisse aus der Elementaranalyse gezeigt. Dabei sind die Stoffmengenanteile der Übergangsmetalle mit X_M und $X_{M'}$ abgekürzt. M und M' stehen dabei für die verschiedenen Übergangsmetalle. Bei den Mischferriten wird ein Verhältnis von $X_{Fe}/(X_M + X_{M'}) = 2$ und $X_M/(X_M + X_{M'}) = 0.5$ erwartet. Der Sauerstoffanteil lässt sich auf Grund des Trägermaterials nicht bestimmen, da dieser ebenfalls Sauerstoff enthält.

Tabelle 5-42: Resultate der Mischferrite aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Messung.

Mischferrit		$X_{Fe}/(X_M + X_{M'})$	$X_M/(X_M + X_{M'})$
NiZnFe ₄ O ₈	$M = Ni$	2.33	0.52
	$M' = Zn$		
MnZnFe ₄ O ₈	$M = Mn$	2.11	0.54
	$M' = Zn$		
CoZnFe ₄ O ₈	$M = Co$	2.06	0.56
	$M' = Zn$		
CoNiFe ₄ O ₈	$M = Co$	2.00	0.57
	$M' = Ni$		
CoMnFe ₄ O ₈	$M = Co$	2.02	0.53
	$M' = Mn$		
MnNiFe ₄ O ₈	$M = Mn$	2.17	0.55
	$M' = Ni$		

Wird das Verhältnis von Eisen zu den Übergangsmetallen $X_{Fe}/(X_M + X_{M'})$ verglichen, zeigt sich, dass bei den Mischferriten NiZnFe₄O₈ und MnNiFe₄O₈ dieses Verhältnis leicht erhöht ist (siehe Tabelle 5-42). Es ist davon auszugehen, dass bei diesen Mischferriten mehr Eisen in die Gitterstruktur eingebaut wurde. Zudem ist bei der Verbindung NiZnFe₄O₈ das Übergangsmetallverhältnis $X_{Ni}/(X_{Ni} + X_{Zn})$ mit 0.52 nahezu ausgeglichen und entspricht der zu erzielenden Verteilung. Beim Vergleich der übrigen Verhältnisse von $X_M/(X_M + X_{M'})$ fällt die Verbindung CoNiFe₄O₈ auf. Das Verhältnis von $X_{Co}/(X_{Co} + X_{Ni})$ mit 0.57 deutet auf einen erhöhten Einbau von Cobalt-Atomen in die Gitterstruktur hin. Dabei wurde das anvisierte Verhältnis von $X_{Fe}/(X_{Co} + X_{Ni})$ mit 2.00 erhalten. Ein Blick auf die Übergangsmetallverhältnisse $X_M/(X_M + X_{M'})$ zeigt zudem, dass Cobalt in allen Mischferriten zu einem größeren Anteil vorhanden ist. Auch ist Mangan mit der Ausnahme bei CoMnFe₄O₈ stets im leichten Überschuss vorhanden. Zink ist hingegen in allen Verbindungen im Unterschuss vorhanden. Dieser Trend ist durch leichte Wiegefehler zwar möglich, scheint hier aber unwahrscheinlich, da diese Reaktion mindestens zehn Mal durchgeführt wurde. Dies sollte somit nicht der Grund für die beobachtete Abweichung sein. Auch die Möglichkeit, dass Messfehler im Zuge der Elementanalyse auftreten, ist sehr unwahrscheinlich, da bei jeder Verbindung über ein großes Partikelagglomerat gescannt wurde und davon auszugehen ist, dass diese

Ergebnisse repräsentativ für die ganze Probe sind. Trotz der kleinen Ausreißer einzelner Verhältnisse zeigt sich, dass die unterschiedlichen Übergangsmetalle in die Gitterstruktur eingebaut wurden. Mit den Ergebnissen aus den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen und den Ergebnissen der Elementanalyse aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie lässt sich der Erhalt der Mischferrite bestätigen.

5.4.1.2 HRTEM-Aufnahmen der Mischferrite

Eine weitere Möglichkeit die Größe der Partikel und deren kristallographische Struktur zu untersuchen, ist diese mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie zu analysieren. An dieser Stelle soll zudem ein Vergleich mit den Resultaten der Röntgen-Pulverdiffraktometrie erfolgen. Da hier nicht alle Proben bis ins kleinste Detail analysiert und besprochen werden sollen, wurde sich auf zwei Proben beschränkt. Dabei wurden die Proben $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ ausgewählt, da die Probe $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sehr intensive und deutliche Reflexe zeigt und die geringste innere Oberfläche aufweist. Die Probe $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ verhält sich dazu genau gegenteilig. Die Reflexe sind sehr breit mit einer geringen Zuordnung zu den Hauptreflexen und die innere Oberfläche ist im Vergleich zur Probe $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ sehr groß. In der Abbildung 5-74 ist die TEM-Aufnahme eines Partikelagglomerats der Verbindung $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ und ein HRTEM-Bild eines einzelnen Partikels dargestellt.

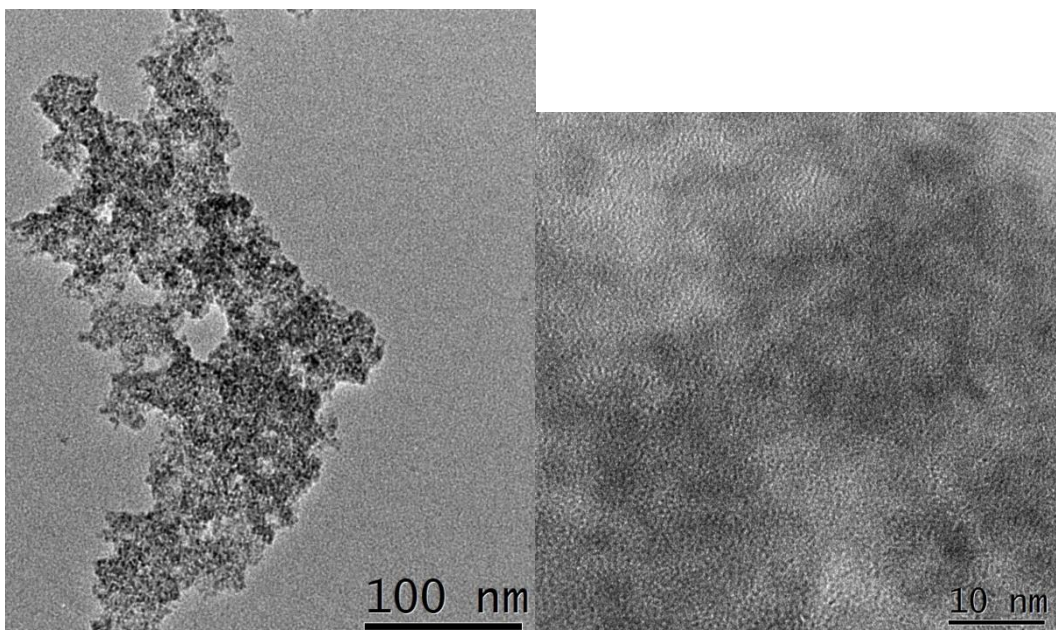


Abbildung 5-74: TEM-Bild (links) und HRTEM-Aufnahme (rechts) der Verbindung $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$.

In Abbildung 5-74 sind in der HRTEM-Aufnahme keine Gitterlinien zu erkennen. Auch das TEM-Bild zeigt sehr kleine Partikel ohne Kanten oder klarer Abtrennung. Das deutet auf eine geringe Kristallinität hin. Diese Erkenntnisse decken sich auch mit den Ergebnissen aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Wird hierzu das TEM-Bild in Abbildung 5-75 von der Verbindung $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ verglichen, wird ersichtlich, dass hier die Partikel größer sind und zum Teil klare Kanten aufweisen.

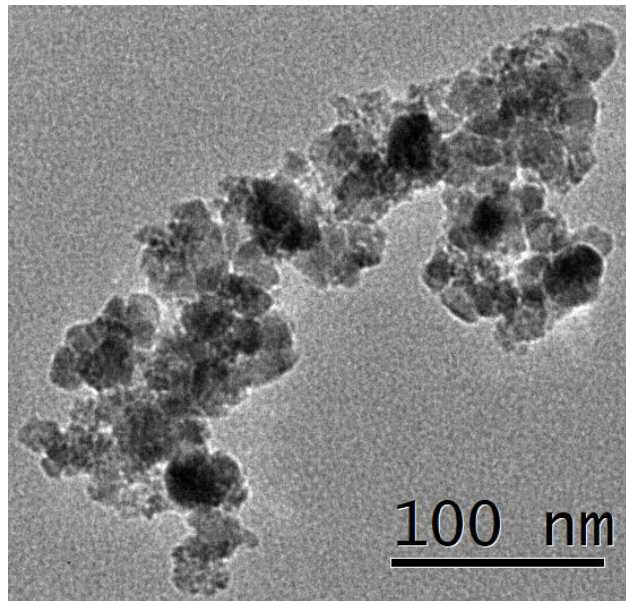


Abbildung 5-75: TEM-Bild des $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ Partikelagglomerats.

In Abbildung 5-76 sind die HRTEM-Aufnahme und das dazugehörige FFT-Bild gezeigt. Hierbei konnten vier verschiedene Gitteranstände aus dem FFT-Bild ermittelt werden. In der HRTEM-Aufnahme konnten drei davon wiedergefunden und eingezeichnet werden. Zum Vergleich werden in Tabelle 5-43 die mithilfe der Bragg-Gleichung berechneten Gitterabstände, welche aus den Reflexpositionen des Röntgen-Pulverdiffraktogramms entnommen wurden, gezeigt.

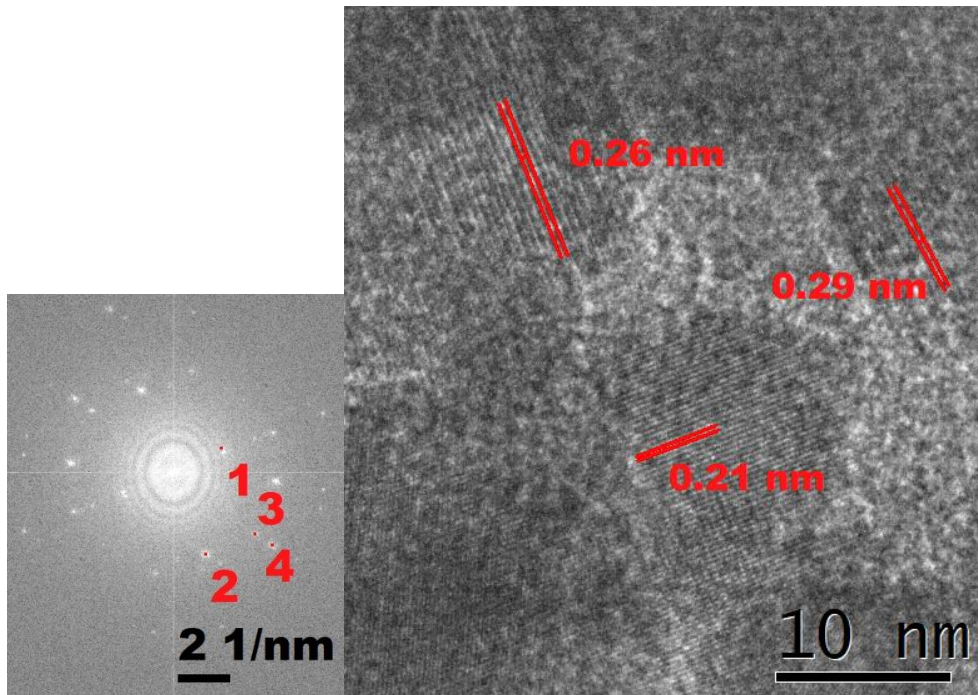


Abbildung 5-76: FFT-Bild (links) und HRTEM-Aufnahme (rechts) der Verbindung $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$.

Die berechneten und die durch das FFT-Bild abgelesenen Gitterabstände weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf und bestätigen die Ergebnisse aus der pulverdiffraktometrischen Messung bzw. aus den HRTEM-Aufnahmen. Leichte Abweichung (± 0.005 nm) lassen sich auf Grund des händischen Ablesens nicht vermeiden. Der Hauptreflex im Röntgen-Pulverdiffraktogramm mit den Miller-Indizes (220) und einem Gitterabstand von 0.2543 nm lässt sich im FFT-Bild ebenfalls wiederfinden. Der Gitterabstand konnte hierbei häufiger im HRTEM-Bild wiedergefunden werden. Dies deutet auf eine Vielzahl von Partikeln mit diesem Gitterabstand hin.

Tabelle 5-43: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen- Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4934	0.4878 ($2\theta = 18.16^\circ$)
2	0.2998	0.2983 ($2\theta = 29.91^\circ$)
3	0.2575	0.2543 ($2\theta = 35.25^\circ$)
4	0.2144	0.2108 ($2\theta = 42.85^\circ$)

Durch den Vergleich der beiden Verbindungen $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ mittels TEM-Bildern wurden die vorigen Vermutungen bestätigt. Die Verbindung $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ ist dabei sehr kristallin, mit großen Partikeln, welche klare Kanten erkennen lassen, und weist zudem eine geringe innere Oberfläche auf. Bei der Verbindung $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ ist dies genau umgekehrt. Die innere Oberfläche ist von allen Proben am größten. Die Partikel sind jedoch wenig kristallin, weshalb sich keine Gitterabstände mittels HRTEM-Aufnahmen bestimmen lassen.

5.4.1.3 CV-Messungen der Mischferrite

Wie in den vorigen Kapiteln sollen mittels Cyclovoltammetrie erste Einschätzungen zum Strom-Spannungsverhalten der jeweiligen Zellen erhalten werden. Dabei wurde stets in einem Potentialfenster von -0.3 V bis 0.6 V mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s , 10 mV/s , 20 mV/s , 50 mV/s , 100 mV/s , 200 mV/s , 500 mV/s und 1000 mV/s gemessen. Es wurden dabei jeweils zehn Cyclovoltammogramme je Potentialvorschubgeschwindigkeit aufgenommen. In Abbildung 5-77 ist stellvertretend für alle Mischferrit-Proben ein Cyclovoltammogramm bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten von der Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ gezeigt.

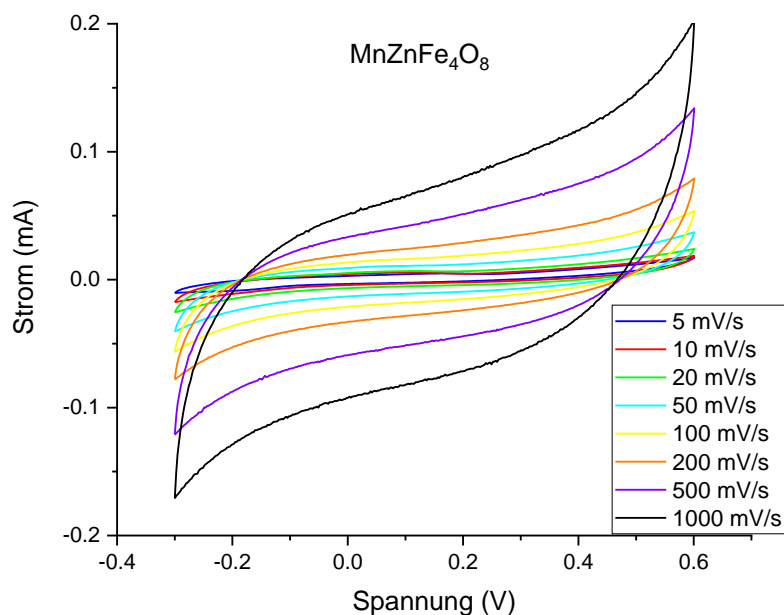


Abbildung 5-77: Cyclovoltammogramm der Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Aus den Cyclovoltammogrammen wurde mithilfe der Gleichung 4 die spezifische Kapazität berechnet. Für die graphische Auftragung in Abbildung 5-78 und die Werte in Tabelle 5-44 wurde der Mittelwert aus den letzten neun spezifischen Kapazitäten berechnet. In Abbildung 5-78 sind die gemittelten spezifischen Kapazitäten in einem Säulendiagramm bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten abgebildet. Eine Mittelung der Kapazität scheint hier sinnvoll, da diese innerhalb einer Scangeschwindigkeit nahezu konstant sind und nur leicht schwanken. Es kann keine Konditionierung der Elektrodenfläche beobachtet werden, die einen positiven Effekt auf die Messwerte hat. Beim Vergleich der spezifischen Kapazität von $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ die in Abbildung 5-78 fällt auf, dass diese bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten am größten ist. Mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit nimmt die spezifische Kapazität sehr stark ab. Sobald die Potentialvorschubgeschwindigkeit über 20 mV/s steigt, lässt sich im Vergleich dazu eine höhere spezifische Kapazität von der Probe $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ bestimmen. Diese zeigt am Anfang zwar eine geringere spezifische Kapazität als die Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$, jedoch fällt die spezifische Kapazität nicht so stark ab, weshalb diese bei schnelleren Vorschubgeschwindigkeiten eine größere spezifische Kapazität besitzt.

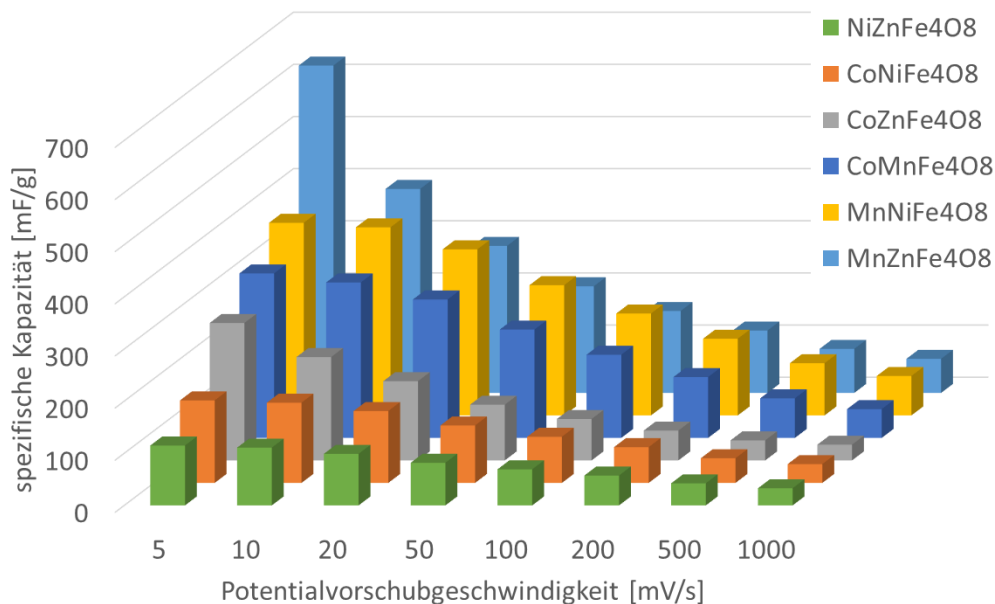


Abbildung 5-78: Berechnete spezifische Kapazität der Mischferrite bei den unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Die drittbesten Ergebnisse zeigt die Probe $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$. Diese besitzt bei allen

Potentialvorschubgeschwindigkeiten eine geringere spezifische Kapazität als die Probe $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$. Interessant ist, dass die Mischferrite, in denen Mangan enthalten ist, die größten spezifischen Kapazitäten besitzen. Die Proben mit $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ zeigen beispielsweise nur halb so große spezifische Kapazitäten. Beim Vergleich der BET-Oberflächen aus Tabelle 5-40 wird ersichtlich, dass die beiden Proben zwar die zweit- und drittgrößte BET-Oberfläche besitzen, aber bei den spezifischen Kapazitäten die Proben mit den geringsten Kapazitäten sind. Die Probe $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ hingegen besitzt die größte BET-Oberfläche und zeigt mit eine der besten spezifischen Kapazitäten. Auch fällt diese Probe, wie im Kapitel 5.4.1.2 gezeigt, durch ihre geringe Kristallinität auf. Die Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ weist eine mittelgroße innere Oberfläche auf und zeigt bei langsamen Vorschubgeschwindigkeiten die größte spezifischen Kapazität.

Tabelle 5-44: Berechnete spezifische Kapazität der Mischferrite bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

[mV/s]	$\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ [mF/g]	$\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ [mF/g]	$\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ [mF/g]	$\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ [mF/g]	$\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ [mF/g]	$\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ [mF/g]
5	114.9	158.2	263.5	315.4	369.4	627.9
10	110.7	153.8	198.2	298.2	360.7	391.2
20	98.9	137.8	152.0	265.5	318.5	281.9
50	81.8	110.2	106.8	207.8	249.8	204.6
100	69.2	88.4	79.4	159.5	195.4	157.1
200	57.2	68.6	57.2	116.6	147.1	119.6
500	42.3	47.3	38.4	75.9	100.2	84.5
1000	32.8	36.0	30.1	55.2	75.6	65.3

5.4.1.4 GCD-Messungen der Mischferrite

In diesem Kapitel soll das Strom-Spannungsverhalten der Mischferrite mittels GCD-Messungen analysiert werden. Wie in den vorigen Kapiteln wurden im Bereich von -0.3 V bis 0.6 V bei einem Lade- und Entladestrom von 1 mA 100000 Lade- und Entladezyklen aufgenommen. In den nachfolgenden Abbildungen wurden die spezifische Kapazität gegen die Zyklen aufgetragen. Die wichtigsten Werte aus den GCD-Messungen sind in Tabelle 5-45 zusammengefasst.

Die Messkurve der Probe $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ zeigt über die Zyklen einen kontinuierlichen Anstieg (siehe Abbildung 5-79). Im Verlauf der Messung steigert sich die spezifische Kapazität im Vergleich zur Anfangskapazität um 22.3%. In Abbildung 5-79 sind ebenfalls die Messergebnisse der Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ gezeigt. Diese zeigt in den ersten tausend Messzyklen einen hohen Anstieg der spezifischen Kapazität. Nach etwa 10000 Zyklen lässt sich ein linearer Anstieg beobachten. Zwischen der Anfangskapazität und der Endkapazität kann eine 44%ige Steigerung ermittelt werden. Beim Vergleich der beiden Proben fällt auf, dass die Probe mit Mangan über die gesamten Zyklen eine höhere spezifische Kapazität aufweisen.

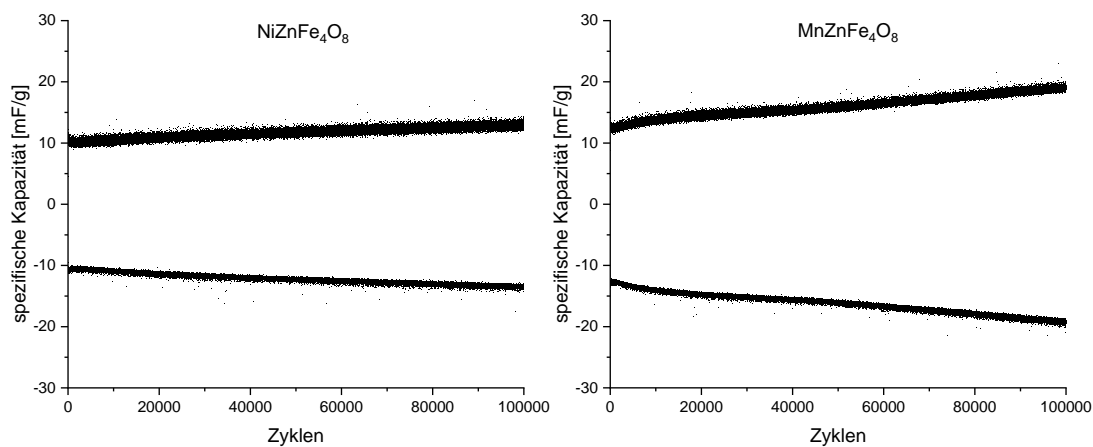


Abbildung 5-79: Spezifische Kapazität der Proben $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ gegen die Zyklen aufgetragen.

In Abbildung 5-80 sind die GCD-Messergebnisse der Proben $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ gezeigt. Bei der Probe $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ nimmt die spezifische Kapazität zu Anfang leicht ab. Nach etwa 20000 Zyklen steigt die spezifische Kapazität wieder linear an und verbessert sich im Vergleich zum Anfang um fast 30%. Zum Vergleich dazu zeigt die Probe $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ zu Anfang eine geringere spezifische Kapazität als die Probe $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ und steigt im Messverlauf linear an. Der Anstieg zwischen spezifischer Anfangs- und Endkapazität ist mit über 40% sehr ausgeprägt, wenngleich die spezifische Kapazität der Probe $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ nicht überstiegen werden.

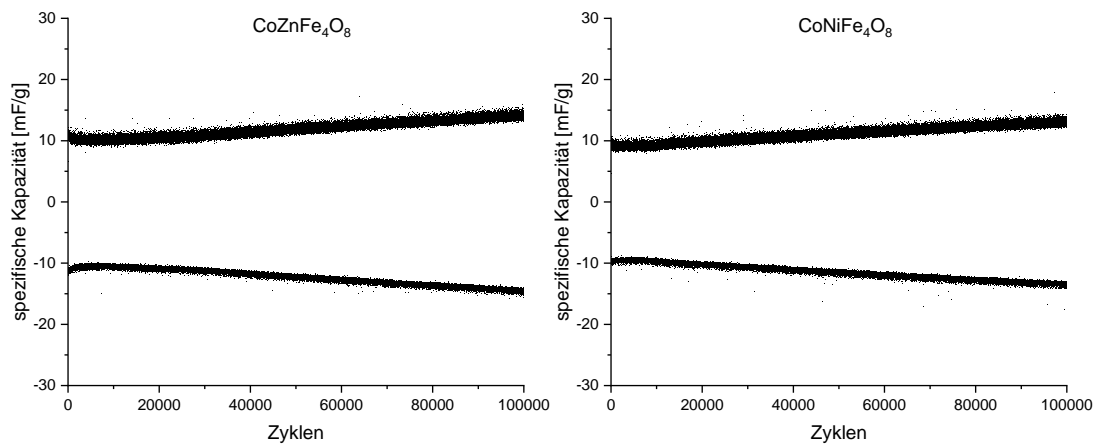


Abbildung 5-80: Spezifische Kapazität der Proben $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ gegen die Zyklen aufgetragen.

In Abbildung 5-81 sind die Messergebnisse aus den GCD-Messungen der Proben $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ gezeigt. Dabei fällt besonders auf, dass die spezifische Kapazität der Probe $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ am Anfang stark abfällt. Nach etwa 20000 Zyklen fällt die Kurve weniger stark ab, bis sie sich einem konstanten Wert annähert. Beim Vergleich der spezifischen Kapazität am Anfang und Ende fällt auf, dass die spezifische Kapazität um ca. 15% zurück geht. Dies tritt in dieser Messreihe das erste und einzige Mal auf. Warum es zu diesem Verlauf kam, konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Möglichkeit könnten Alterungen der Partikel durch das Laden und Entladen sein. Im Vergleich dazu zeigt die Probe $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ einen Anstieg bis ca. 12000 Zyklen, welcher ab diesem Punkt linear verläuft. Über den ganzen Verlauf zeigt die Probe $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ eine höhere spezifische Kapazität.

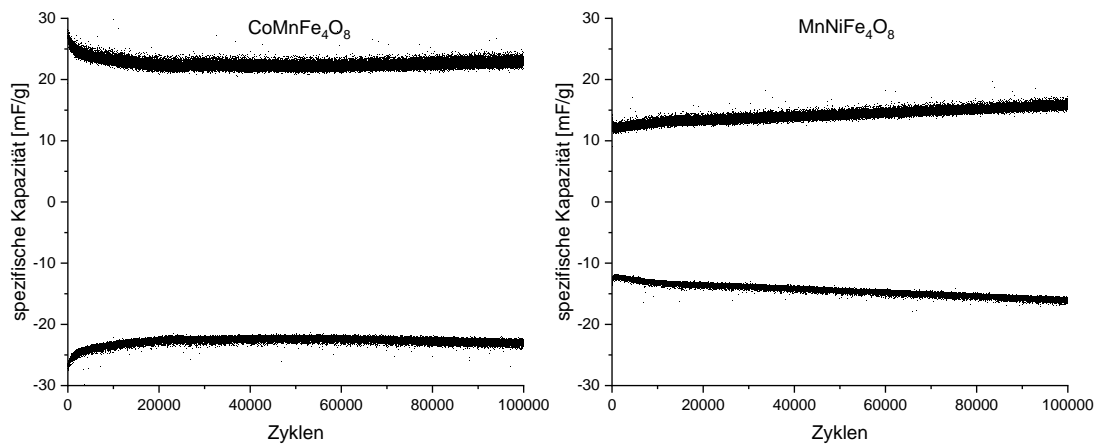


Abbildung 5-81: Spezifische Kapazität der Proben $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$ gegen die Zyklen aufgetragen.

Abschließend sollen anhand der wichtigsten Ergebnisse, welche in Tabelle 5-45 aufgeführt sind, die Messergebnisse eingeordnet werden. Beim Vergleich der spezifischen Anfangskapazitäten fällt auf, dass die Probe $\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$ eine doppelt so hohe spezifische Kapazität aufweist wie die zweitbesten Proben $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$. Wie schon im vorigen Kapitel zeigen die Mischferrite, die Mangan enthalten, die größten spezifischen Kapazitäten. Die Reihenfolge ist dabei verändert. Bei den CV-Messungen war $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ noch die beste Probe, aber in den GCD-Messungen zeigt diese Probe nur die zweithöchsten spezifischen Kapazitäten.

Tabelle 5-45: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen der Mischferrite.

Probe	Kapazität Anfang [mF/g]	Kapazität Ende [mF/g]	Coulomb- Effizienz η [%] 1-50 Zyklen	Änderung der Kapazität während der Langzeitstabilitäts- messung [%]
$\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$	10.57	12.93	102.6	22.3
$\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$	13.20	19.04	100.0	44.3
$\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$	10.92	14.14	103.8	29.5
$\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$	9.30	13.07	103.9	40.5
$\text{CoMnFe}_4\text{O}_8$	27.03	22.88	99.1	-15.4
$\text{MnNiFe}_4\text{O}_8$	13.18	15.80	100.2	19.9

Wie auch schon in den CV-Messungen zeigen die Proben $\text{NiZnFe}_4\text{O}_8$ und $\text{CoNiFe}_4\text{O}_8$ auch hier die schlechtesten spezifischen Kapazitäten.

5.4.2 Variation der Stöchiometrie von $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Nachdem für die Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ in den CV-Messungen die größten spezifischen Kapazitäten bestimmt werden konnten und bei der GCD-Messungen die zweithöchste spezifische Kapazität ermittelt werden konnte, sollte im nächsten Schritt analysiert werden, inwieweit die Stöchiometrie des $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ einen Einfluss auf die elektrochemischen Messungen hat. Dazu soll die Probenvielfalt um die Summenformeln $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit $x = 0.2; 0.4; 0.6$ und 0.8 erweitert werden. Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, wurden diese Proben in der Mikrowelle synthetisiert und dann mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sind in Abbildung 5-82 gezeigt. Unter den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sind Reflexpositionsanzeiger, welche von Referenzdaten aus der Literatur stammen, gezeigt. Aus diesen Daten konnten den charakteristischen Hauptreflexen die Miller-Indizes zugeordnet werden. Beim Vergleich der Positionen und Intensitäten vom Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit denen des Reflexpositionsanzeigers fällt auf, dass diese von ihrer Position und Intensität sehr gut übereinstimmen. Rechts daneben ist das Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Probe $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit entsprechender Reflexpositionsanzeige und den dazugehörigen Miller-Indizes an den Hauptreflexen gezeigt. Ein Vergleich der Hauptreflexe mit den Reflexpositionsanzeigern zeigt, dass die Hauptreflexe leicht zu höheren 2 Theta Winkeln verschoben sind. Nichtsdestotrotz stimmen die Intensitäten sehr gut überein.

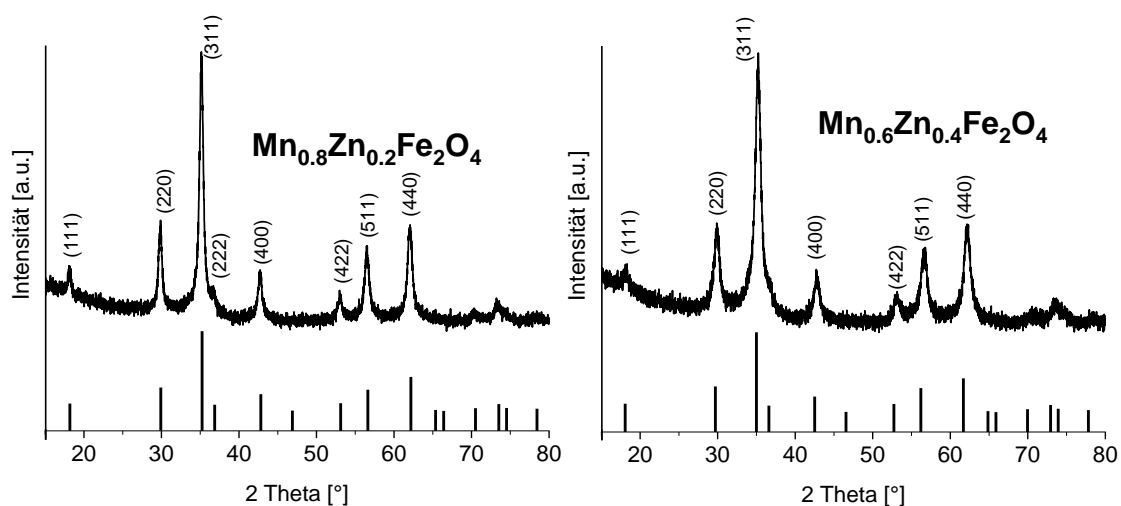


Abbildung 5-82: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigern aus der Literatur.^[128-129]

In Abbildung 5-83 sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

und $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ gezeigt. Auch hier wurden aus Referenzdaten die Reflexpositionsanzeigen und die Miller-Indizes an den Hauptreflexen markiert. Beim Vergleich des Röntgen-Pulverdiffraktogramms der Probe $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit den Daten aus der Literatur fällt auf, dass die Intensitäten sehr gut übereinstimmen. Wie schon bei der Probe $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sind die Reflexpositionen leicht zu größeren Winkeln verschoben. Die charakteristischen Reflexe sind aber alle vorhanden. Auch bei der Probe $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ stimmen die Intensitäten mit denen der Hauptreflexe aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm überein. Aber auch hier weichen die Reflexe aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm zu höheren Winkeln ab.

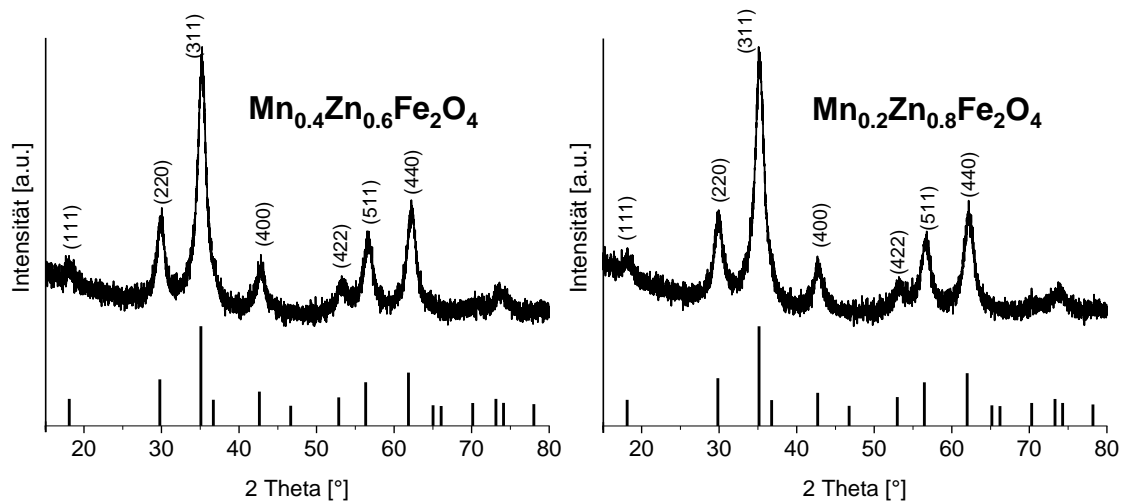


Abbildung 5-83: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Probe $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit den entsprechenden Reflexpositionsanzeigen aus der Literatur.^[129]

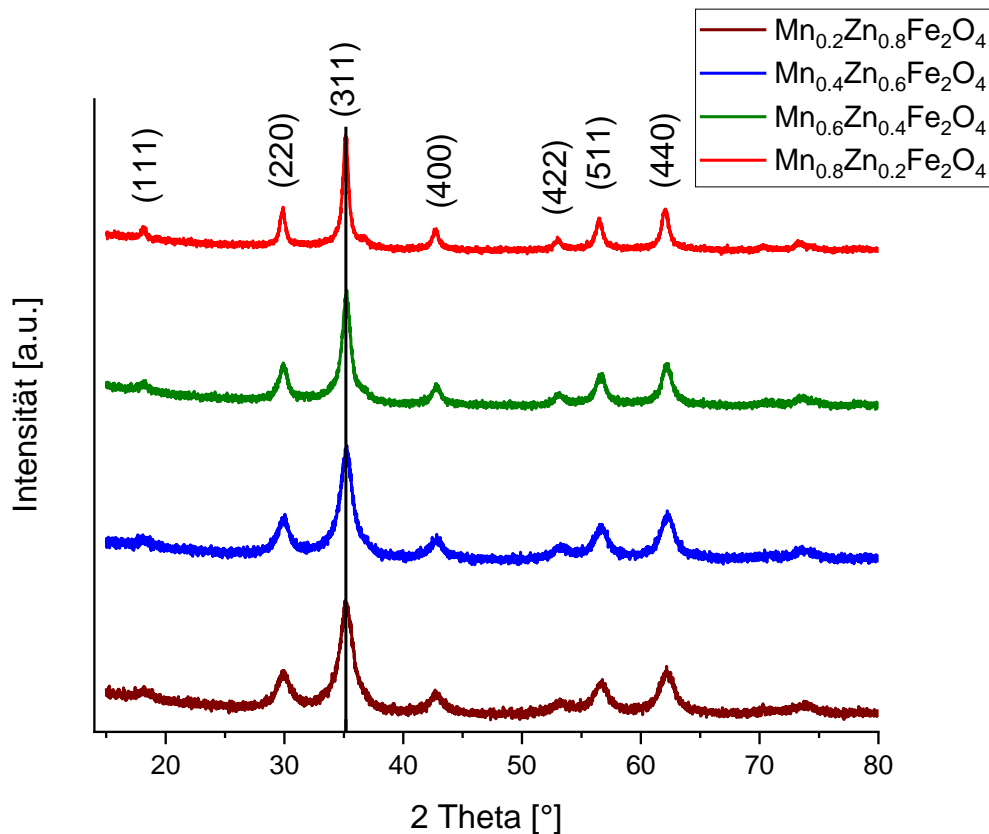


Abbildung 5-84: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Proben unter Variation der Stöchiometrie.

Zum direkten Vergleich untereinander sind alle Röntgen-Pulverdiffraktogramme aus diesem Kapitel in Abbildung 5-84 gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde eine senkrechte Linie durch den Hauptreflex des Röntgen-Pulverdiffraktogramms der Probe $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ gelegt. Beim Vergleich der Reflexposition des Hauptreflexes wird ersichtlich, dass sich der Hauptreflex mit steigendem Zinkanteil zu größeren 2 Theta Winkeln verschiebt. Außerdem werden die Reflexe mit steigendem Mangananteil schärfer und sind weniger breit (FWHM: $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 0.551 °, $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 0.792 °, $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 1.073 °, $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 1.276 °). Vermutlich hängt dies mit der Partikelgröße und der Kristallinität zusammen, da diese mit geringerer Größe breitere Reflexe zur Folge hat.

In Tabelle 5-46 sind die BET-Oberflächen der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Proben und dem dazu passenden Literaturvergleich (Autoklave 180 °C 2 h) aufgeführt. Die größte BET-Oberfläche hat dabei die Verbindung $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit 178 m^2/g . Mit aufsteigendem Mangananteil verringert sich die BET-Oberfläche. Die Verbindung $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ weist nur noch eine Oberfläche von 127 m^2/g auf. Die Literaturwerte zeigen ebenfalls den gleichen Trend und liegen konstant unterhalb der Werte, der selbst hergestellten

Verbindungen. Interessant dabei ist, dass die Verbindung $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ mit $180 \text{ m}^2/\text{g}$ die größte BET-Oberfläche hat (siehe dazu Tabelle 5-40).

Tabelle 5-46: BET-Oberflächen der verschiedenen $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit Literaturvergleich.

Probe	BET-Oberfläche [m^2/g]	BET-Oberfläche aus Literatur ^[130] [m^2/g]
$\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	178	108
$\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	171	84
$\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	155	72*
$\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	127	63

*Als Vergleich wurde hier die Verbindung $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ aus der Literatur verwendet

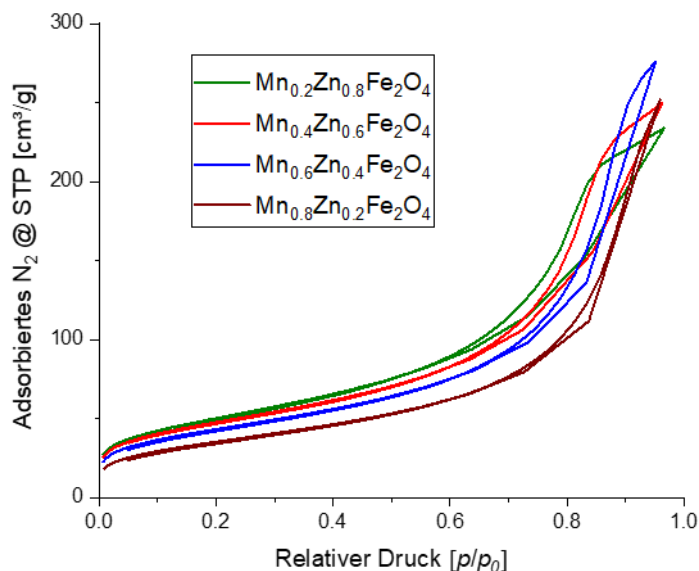


Abbildung 5-85: Stickstoffsorptionsisothermen der verschiedenen $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

In Abbildung 5-85 sind die Stickstoffsorptionsisothermen aus der Stickstoffsorptionsmessung gezeigt. Die Isotherme der Verbindung $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ zeigt eine große Ähnlichkeit zur Typ IV Isotherme mit einer Hysterese, welche sich bei $0,6 p/p_0$ wieder schließt. Mit steigendem Mangananteil werden die Hysteresen immer kleiner. Die Verbindung $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ähnelt dann der Typ II Isotherme und zeigt keine Hysterese mehr.

5.4.2.1 Elementanalyse der verschiedenen $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Messungen der verschiedenen $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ gezeigt. Wie in den

vorigen Kapiteln wurden dazu die Verhältnisse der Stoffmengenanteile $X_{Fe}/(X_{Mn} + X_{Zn})$ und $X_{Mn}/(X_{Mn} + X_{Zn})$ untersucht, um festzustellen, ob die gewünschte Stöchiometrie erreicht wurde. Die Resultate aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie-Messung sind in Tabelle 5-47 aufgeführt.

Tabelle 5-47: Resultate der Proben $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ aus der energiedispersiven Röntgenspektroskopie Messung.

Probe	$X_{Fe}/(X_{Mn} + X_{Zn})$		$X_{Mn}/(X_{Mn} + X_{Zn})$	
	ist	soll	ist	soll
$Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	2.41	2.00	0.32	0.20
$Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	2.93	2.00	0.52	0.40
$Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	2.52	2.00	0.75	0.60
$Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	2.05	2.00	0.82	0.80

Beim Vergleich der Resultate $X_{Mn}/(X_{Mn} + X_{Zn})$ aus Tabelle 5-47 wird ersichtlich, dass der Mangananteil in allen Verbindungen leicht erhöht ist. Mangan scheint eine bevorzugte Bindungskomponente beim Einbau in die Ferritstruktur zu sein. Dies liegt an den Ionenradien der beteiligten Elemente. Mn^{2+} in der KOZ 4 hat einen Ionenradius von 66 pm und Fe^{3+} in der KOZ 8 78 pm.^[131] Zn^{2+} in der KOZ 4 hingegen hat einen Ionenradius von 60 pm.^[131] Somit liegen die Ionenradien von Mn^{2+} und Fe^{3+} näher bei einander, was zu einem bevorzugten Einbau führt. Der Eisenanteil in Spalte $X_{Fe}/(X_{Mn} + X_{Zn})$ ist bis auf die Ausnahme Probe $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ in allen Verbindungen erhöht. Durch die nur kleinen Abweichungen des Mangananteils in der Verbindung $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ scheint der Eisenanteil kaum abzuweichen und es kommt möglicherweise zu einem gleichmäßigeren Strukturaufbau. Bei der Verbindung $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ ist das Verhältnis $X_{Mn}/(X_{Mn} + X_{Zn})$ mit 0.75 um 25% erhöht. Der Eisenanteil $X_{Fe}/(X_{Mn} + X_{Zn})$ mit 2.52 ist ebenfalls mit ca. 25% erhöht. In der Verbindung $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ ist der Eisenanteil $X_{Fe}/(X_{Mn} + X_{Zn})$ mit 2.93, was ca. 47% entspricht, sehr deutlich erhöht. Dagegen ist der Mangananteil mit 0.52 nur um 30% erhöht.

Abschließend lässt sich sagen, dass es bei einer Variation der Mangan- und Zink-Anteile mit dieser Synthesemethode nicht möglich ist, die angestrebte Zusammensetzung zu erhalten, da sich Mangan anscheinend immer zu größeren Mengen einbaut als Zink. Dies konnte auch schon bei den reinen Manganferriten beobachtet werden (siehe dazu Kapitel 5.2.2.1). Nichtsdestotrotz wurde mit den erhaltenen Verbindungen weitergearbeitet und mit diese in elektrochemischen Messungen untersucht.

5.4.2.2 HRTEM-Aufnahmen der $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus den Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop gezeigt und analysiert werden. Dabei soll untersucht werden, welche Auswirkungen das Variieren der Stöchiometrie für einen Einfluss auf die kristallographische Struktur und die Beschaffenheit der Partikel hat. Da die Unterschiede im Röntgen-Pulverdiffraktogramm sowie die Ergebnisse aus der BET-Oberflächenbestimmung der Proben $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ und $Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ so unterschiedlich zueinander sind, soll der Fokus in diesem Kapitel auf diesen beiden Proben liegen. In Abbildung 5-86 ist dazu ein TEM-Bild eines $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ Partikelagglomerats gezeigt. Im TEM-Bild lassen sich würfelähnliche Partikel wiederfinden. Außerdem haben viele der Partikel klare und scharfe Kanten, was auf die große Kristallinität zurückzuführen ist, welche im Röntgen-Pulverdiffraktogramm schon zu beobachten war.

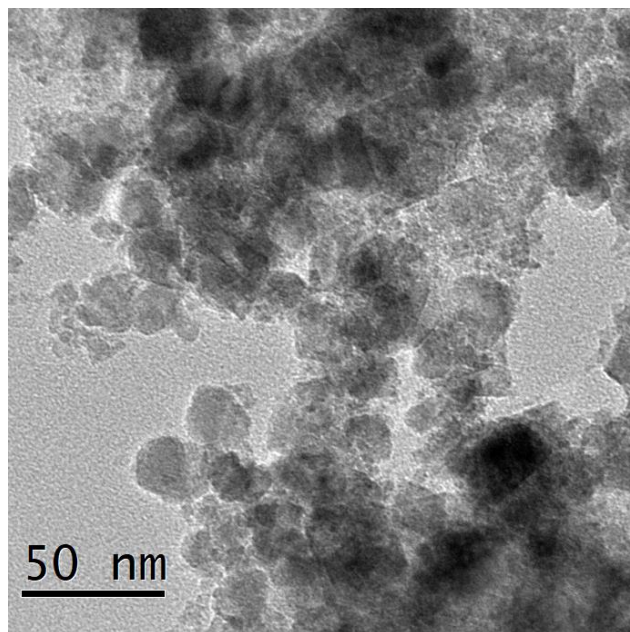


Abbildung 5-86: TEM-Bild des $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ -Partikelagglomerats.

In Abbildung 5-87 ist die HRTEM-Aufnahme der Verbindung $Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ und das dazugehörige FFT-Bild gezeigt. Aus dem FFT-Bild konnten drei unterschiedliche Gitterabstände abgelesen und entsprechend markiert werden. Diese sind in Tabelle 5-48 zusammengefasst. Neben diesen Angaben wurden die Gitterabstände aus den Reflexpositionen aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm unter Nutzung der Bragg-Gleichung berechnet. Diese zeigen in allen drei Fällen eine sehr gute Übereinstimmung. In der gezeigten HRTEM-Aufnahme (siehe Abbildung 5-87) konnten zwei der

Gitterabstände aus dem FFT-Bild wiedergefunden werden und die Gitterlinien mit dem dazugehörigen Abstand eingezeichnet werden.

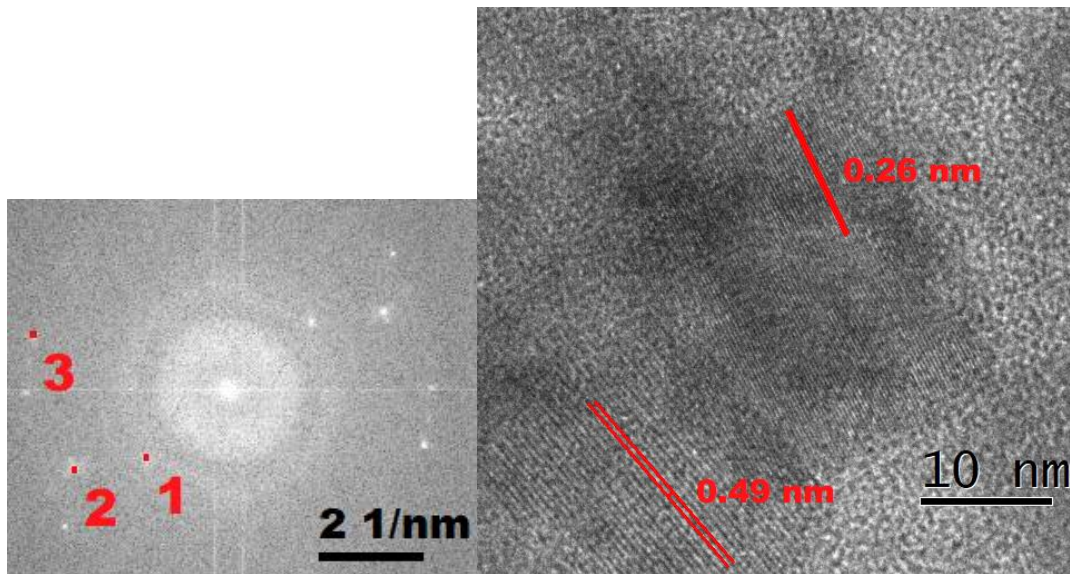


Abbildung 5-87: FFT-Bild (links) und HRTEM-Aufnahme (rechts) der Verbindung $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tabelle 5-48: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen- Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.4943	0.491 ($2\theta = 18.055^\circ$)
2	0.3030	0.299 ($2\theta = 29.861^\circ$)
3	0.2595	0.255 ($2\theta = 35.155^\circ$)

Im Vergleich zur zweiten Probe ($\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$) wird deutlich, dass im TEM-Bild in Abbildung 5-88 die einzelnen Partikel im Partikelagglomerat kleiner sind und keine scharfen geraden Kanten zeigen. Diese Ergebnisse konnten bereits in dem zugehörigen Röntgen-Pulverdiffraktogramm beobachtet werden und wird durch die TEM-Aufnahme bestätigt. Zudem waren die BET-Oberflächen größer, was mehr interpartikuläre Zwischenräume vermuten ließ.

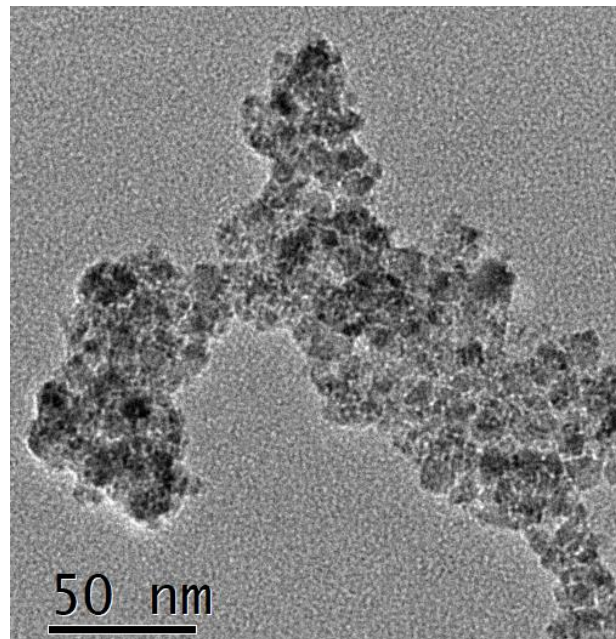


Abbildung 5-88: TEM-Bild der Verbindung Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄.

In Abbildung 5-89 ist die HRTEM-Aufnahme und das dazugehörige FFT-Bild gezeigt. Aus dem FFT-Bild lassen sich drei unterschiedliche Gitterabstände ablesen. Diese Gitterabstände sind für die einzelnen Punkte in Tabelle 5-49 aufgeführt. Zum Vergleich wurden zudem die Gitterabstände aus den Reflexpositionen des Röntgen-Pulverdiffraktogramms mithilfe der Bragg-Gleichung berechnet. Es fällt dabei auf, dass alle berechneten Gitterabstände die Gitterabstände aus dem FFT-Bild leicht unterschreiten. Nichtsdestotrotz stimmen diese Gitterabstände noch sehr gut überein.

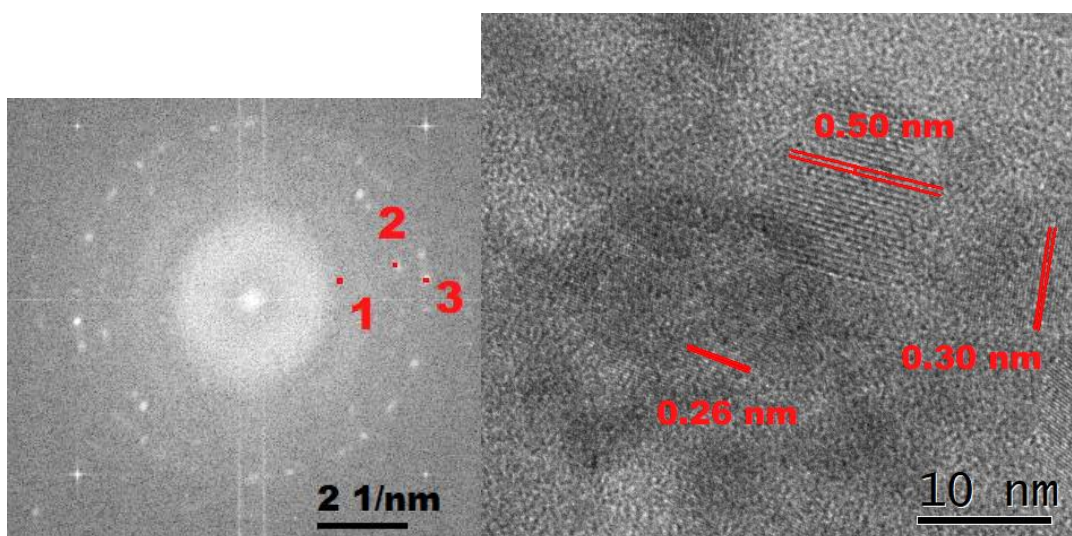


Abbildung 5-89: FFT-Bild (links) und HRTEM-Aufnahme (rechts) der Verbindung Mn_{0,2}Zn_{0,8}Fe₂O₄.

Tabelle 5-49: Gitterabstände aus den HRTEM-Aufnahmen und berechnete Gitterabstände aus den 2θ -Winkeln aus dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm ($\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Punkt im FFT-Bild	Gitterabstand aus dem FFT-Bild [nm]	Berechnete Gitterabstände aus dem Röntgen- Pulverdiffraktogramm [nm]
1	0.5007	0.488 ($2\theta = 18.173^\circ$)
2	0.3074	0.299 ($2\theta = 29.931^\circ$)
3	0.2584	0.255 ($2\theta = 35.208^\circ$)

Im HRTEM-Bild in Abbildung 5-89 konnten die im FFT-Bild bestimmten Gitterabstände wiedergefunden und die Gitterlinien entsprechend eingezeichnet werden. Im Vergleich zum vorigen HRTEM-Bild sind nicht so viele Gitterlinien in diesem HRTEM-Bild zu sehen. Vermutlich liegt das an den tendenziell kleineren Partikeln und der geringeren Kristallinität der $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Probe.

5.4.2.3 CV-Messungen der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

In diesem Kapitel sollen die einzelnen Proben $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mittels Cyclovoltammetrie für erste Einschätzungen des Strom-Spannungsverhalten untersucht werden. Dabei wurde mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s und 1000 mV/s im Potenzialfenster von -0.3 V bis 0.6 V gemessen. Pro Potentialvorschubgeschwindigkeit wurden zehn Cyclovoltammogramme aufgenommen. Beispielhaft für diese wurden in Abbildung 5-90 ein Cyclovoltammogramm der Probe $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ für jede Potentialvorschubgeschwindigkeit gezeigt.

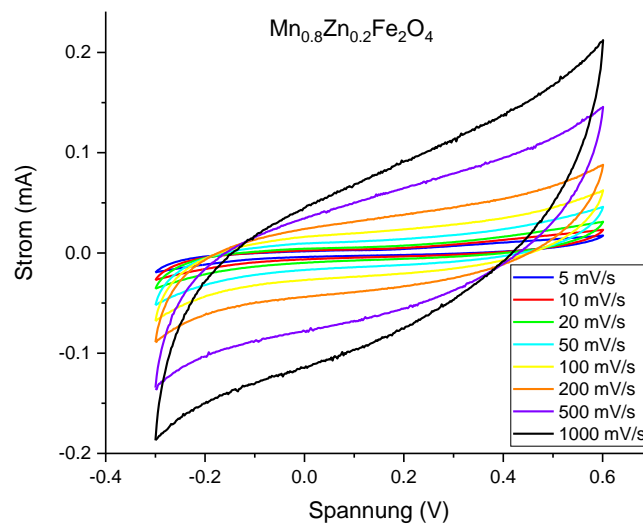


Abbildung 5-90: Cyclovoltammogramme der Probe $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bei den verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Die einzelnen spezifischen Kapazitäten wurden aus den Cyclovoltammogrammen mit der Gleichung 4 ermittelt. Diese spezifischen Kapazitäten wurden aus dem Mittelwert der letzten neun spezifischen Kapazitäten ermittelt. Die Bildung des Mittelwertes scheint hier sinnvoll, da die spezifischen Kapazitäten zwischen den einzelnen Cyclovoltammogrammen innerhalb der gleichen Potentialvorschubgeschwindigkeit leicht schwanken. Über den Verlauf ändert sich die spezifische Kapazität kaum, weshalb nicht davon ausgegangen werden kann, dass eine Konditionierung stattgefunden hat, wodurch sich die Messergebnisse stark verbessert hätten. In Abbildung 5-91 sind diese Ergebnisse in einem Säulendiagramm graphisch dargestellt und die einzelnen Werte in Tabelle 5-50 aufgeführt.

Beim Vergleich der gezeigten Messwerte in Abbildung 5-91 ist zu erkennen, dass $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ über alle Potentialvorschubgeschwindigkeiten die größte spezifische Kapazität besitzt. Mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit nimmt wie erwartet die spezifische Kapazität ab. Dabei ist der Abfall sehr ausgeprägt. Deutlich weniger spezifische Kapazität zeigt die nächstbeste Probe $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Diese fällt mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit nicht so stark ab wie die Probe $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

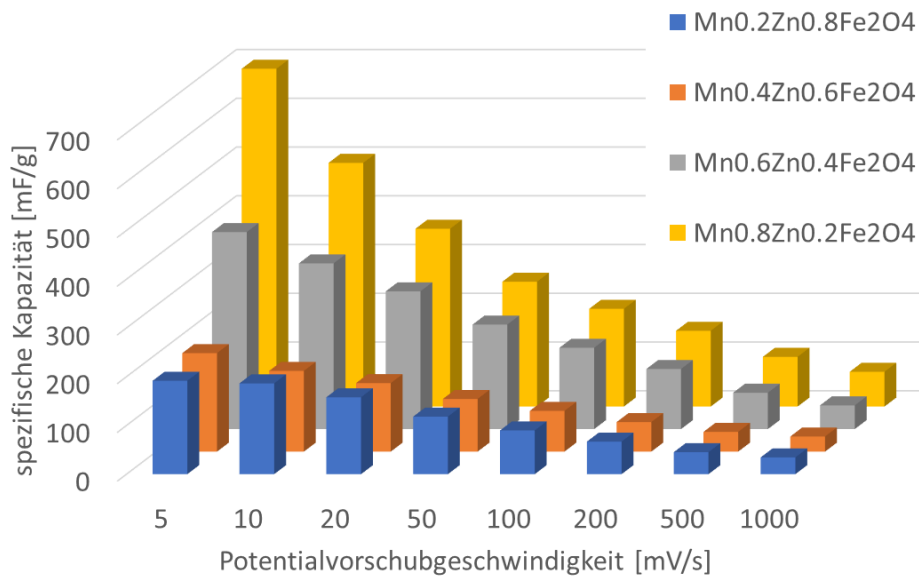


Abbildung 5-91: Berechnete spezifische Kapazität der $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6$ und 0.8) bei den unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Die letzten beiden Proben $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ und $Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ unterscheiden sich im Gegensatz zu den ersten Proben kaum voneinander. Bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s zeigt die Probe $Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ mit 202.1 mF/g leicht größere spezifische Kapazität als die Probe $Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$. Sobald aber mit größeren Potentialvorschubgeschwindigkeiten gemessen wurde, zeigt die Probe $Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ die größeren spezifischen Kapazitäten, wobei die Unterschiede nicht sehr ausgeprägt sind.

Tabelle 5-50: Berechnete spezifische Kapazität der $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.2; 0.4; 0.6$ und 0.8) bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

[mV/s]	$Mn_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ [mF/g]	$Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ [mF/g]	$Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ [mF/g]	$Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ [mF/g]
5	191.5	202.1	404.2	692.9
10	186.2	165.6	339.9	499.9
20	157.7	140.5	282.5	364.7
50	118.0	108.0	214.4	256.0
100	89.7	83.5	166.8	200.5
200	66.8	60.6	123.3	155.4
500	45.0	40.5	74.6	102.0
1000	34.3	31.0	48.7	71.3

Ein Vergleich der Messergebnisse dieser Messreihe mit dem Messergebnis aus Kapitel 5.4.1.3 ($\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$) zeigt, dass es vermutlich ein lokales Maximum gibt, da bei 5 mV/s die spezifische Kapazität mit 627.9 mF/g eine höhere spezifische Kapazität aufweist als die Proben $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bzw. $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Obwohl diese in der Elementanalyse (vgl. Kapitel 5.4.1.1 und Kapitel 5.4.2.1) zwar nicht die anvisierte Metallkonzentrationen (Mangan/ Zink) erreichten, zeigen diese einen deutlichen Unterschied in der Eisenkonzentration. Auch die BET-Oberfläche der Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ ist mit $180 \text{ m}^2/\text{g}$ größer als bei den Proben $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (vgl. Tabelle 5-46). Durch den Vergleich mit der Probe MnFe_2O_4 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ fällt auf, dass diese bei 5 mV/s mit 732.6 mF/g noch eine leicht höhere spezifische Kapazität aufweist als die Probe $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Auch hier ist mit $206 \text{ m}^2/\text{g}$ die BET-Oberfläche nochmal größer, was in diesem Fall die spezifische Kapazität positiv beeinflusst. Eine Abhängigkeit zwischen BET-Oberfläche und spezifischer Kapazität scheint es aber nicht zu geben, da die Probe $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ zwar die beste spezifischen Kapazität aus der Messreihe aufweist, aber auch die geringste BET-Oberfläche (siehe dazu auch Abbildung 5-92).

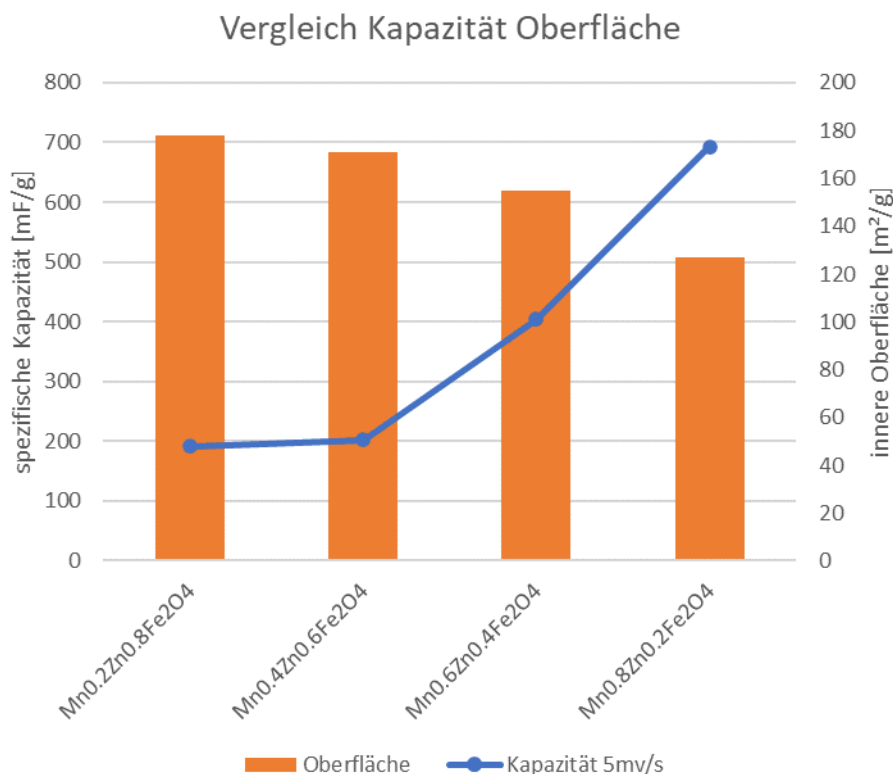


Abbildung 5-92: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s zu den inneren Oberflächen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein steigender Mangananteil tendenziell zu größeren spezifischen Kapazitäten führt. Aber auch die elementare Zusammensetzung insbesondere die Eisenkonzentration zur Stöchiometrie dazu passen muss. Diese, so scheint es, hat den größten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten.

5.4.2.4 GCD-Messungen der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus den GCD-Messungen der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ gezeigt und analysiert werden. In diesen Messungen wurden 100000 Lade- und Entladevorgänge im Bereich von -0.3 V bis 0.6 V bei einer Stromstärke von 1 mA durchgeführt. In den nachfolgenden Abbildungen wurden die spezifischen Kapazitäten gegen die Zyklen aufgetragen. Die wichtigsten Ergebnisse sind zudem auch in Tabelle 5-51 aufgeführt. In Abbildung 5-93 sind die Messergebnisse der Proben $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ gezeigt. Dabei zeigt die Probe $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ in den ersten Zyklen bis ca. 7000 Zyklen einen Abfall der spezifischen Kapazität, welche nach 20000 Zyklen wieder auf dem Niveau der Startkapazität ist und ab hier sehr konstant weiter verläuft. Auf der rechten Seite der Abbildung 5-93 sind die Werte der Probe $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ gezeigt. Auch hier kommt es am Anfang zu einer Verringerung der spezifischen Kapazität, welche bei ca. 18000 Zyklen wieder anfängt zu steigen und sogar kurzzeitig die Startkapazität übersteigt. Die letzten 50000 Zyklen verlaufen wie bei der vorigen Probe sehr konstant ohne Steigung oder Abfall der spezifischen Kapazität.

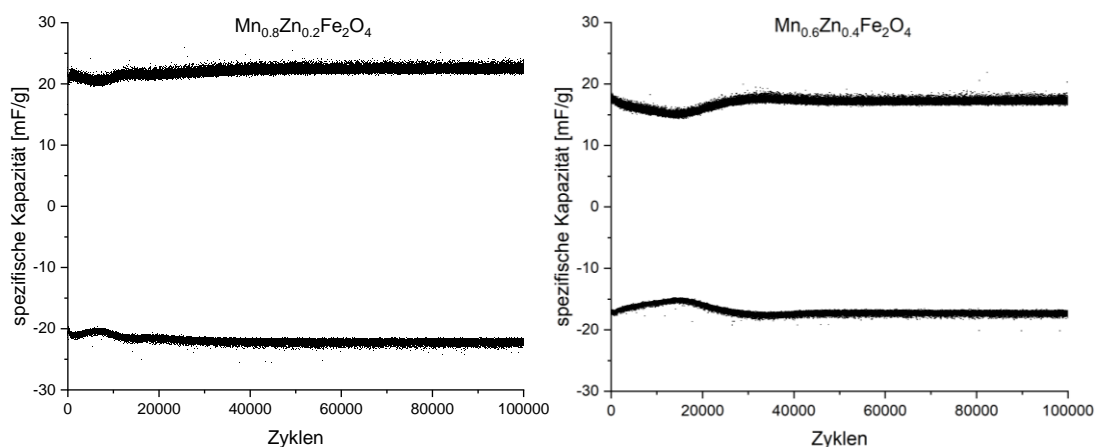


Abbildung 5-93: Spezifische Kapazität gegen die Zyklen der Proben $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ aufgetragen.

Die Ergebnisse der GCD-Messungen der Proben $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sind in Abbildung 5-94 gezeigt. Die spezifische Kapazität der Probe $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fällt

am Anfang leicht ab und bleibt bis zum Ende auf diesem Niveau konstant. Für die Probe $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ lässt sich ein gegenteiliger Verlauf beobachten. Dieser steigt über die gesamte Zyklenanzahl leicht an. Dies lässt sich in dieser Messreihe das erste Mal beobachten. Wenngleich die Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ (siehe dazu Abbildung 5-79) auch diesen Anstieg sehr ausgeprägt zeigt.

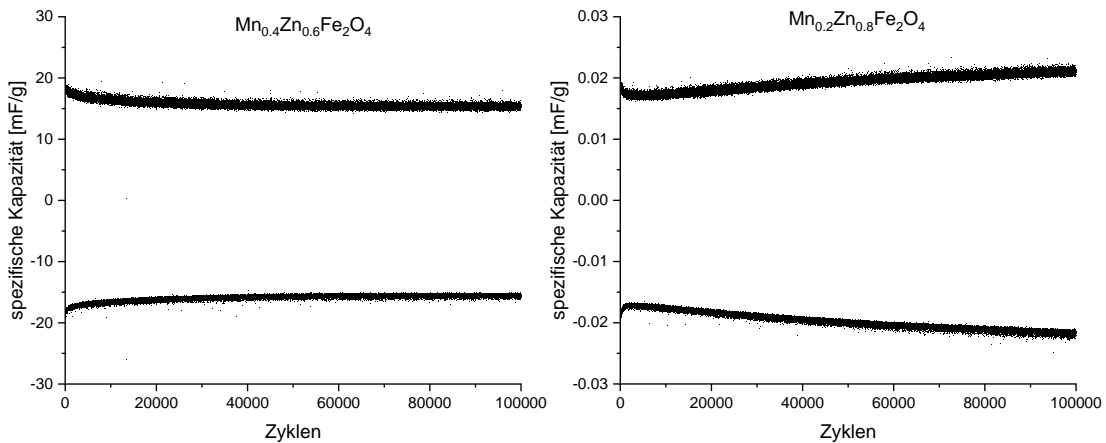


Abbildung 5-94: Spezifische Kapazität gegen die Zyklen der Proben $\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ aufgetragen.

Tabelle 5-51: Wichtigste Ergebnisse aus den Messzyklen der GCD-Messungen der $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Probe	$\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Kapazität Anfang [mF/g]	21.0	18.1	18.5	19.0
Kapazität Ende [mF/g]	22.5	17.3	15.3	21.1
Coulomb-Effizienz η [%] 1-50 Zyklen	96.8	96.1	98.3	99.4
Änderung der Kapazität während der Langzeitstabilitätsmessung [%]	7.1	-4.9	-17.2	11.0

Beim Vergleich der in Tabelle 5-51 aufgeführten Werte fällt auf, dass wie schon in den CV-Messungen, die Probe $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ die größte spezifische Kapazität zeigt. Über

den Verlauf verbessern sich die Messergebnisse um ca. 7%. Die Proben $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ weist zu Beginn ähnliche spezifischen Kapazitäten auf. Die spezifische Kapazität der Probe $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nimmt um ca. 17% und die der Probe $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ um ca. 5% ab. Interessant ist, dass die Probe $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ etwas bessere Ergebnisse liefert. Zum Ende der Messung verbessern sich die Ergebnisse um 11% als zum Anfang. Somit ähnelt die spezifische Kapazität eher den Werten der Probe $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ als denen der Probe $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Dies ist erstaunlich, da bei den CV-Messungen folgender Trend beobachtet werden konnte. Je geringer der Mangananteil, desto geringer die spezifische Kapazität. Außerdem ist auffällig, dass die Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ in Kapitel 5.4.1.4 in Tabelle 5-44 deutlich geringere spezifische Kapazitäten am Anfang zeigt, welche aber dann ansteigt und eine bessere spezifische Kapazität liefert als die Proben $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Es liegt vermutlich an dem zur Stöchiometrie passenden Eisen bzw. Mangan/ Zinkverhältnis. Wahrscheinlich besitzen die Proben $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ aus diesem Grund geringere spezifische Kapazitäten. Weshalb die Probe $\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ trotz des zu hohen Eisenanteils bzw. Mangananteils bessere Ergebnisse liefert als die Proben $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und $\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ist an dieser Stelle unklar. Ein Argument könnte die BET-Oberfläche sein. Diese konnte in vorigen Untersuchungen als Hauptursache für Unterschiede in der spezifischen Kapazität ausgeschlossen werden. In diesem Fall scheint es aber zu einem positiven Effekt zu führen.

5.4.3 Fazit Mischferrite

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Mischferrite zum Teil bessere spezifische Kapazitäten aufweisen als die reinen Ferrite. Im Vergleich untereinander konnte die Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$ mit 627.9 mF/g bei 5 mV/s die größte spezifische Kapazität aufweisen. Deshalb wurde die Stöchiometrie dieses Ferrits variiert. Dabei stellte sich heraus, dass die Probe $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit 692.9 mF/g bei 5 mV/s die größte spezifische Kapazität aufwies. An zweiter Stelle steht die Probe $\text{MnZnFe}_4\text{O}_8$, welche sich anscheinend auf einem lokalen Maximum befindet. Auch in den GCD-Messungen zeigte die Probe $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ die größte spezifische Kapazität unter diesen Bedingungen.

In der Literatur sind noch nicht viele Beispiele für Mischferrite bekannt. Erst in den letzten Jahren wuchs das Interesse an den Mischferriten langsam an, da auch hier ein großes Potential vermutet wird.^[132] Dabei konnte Bhujun et al. ein $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Ferrit

herstellen, welches mit Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde. Anschließend wurde das Ferrit mit Kohlenstoff, PVDF, NMP auf ein Aluminiumblatt aufgebracht. In den CV-Messungen wurde 1 M KOH-Lösung als Elektrolyt verwendet. Hierbei konnte eine spezifische Kapazität von 60 F/g bei 10 mV/s ermittelt werden.^[21] In einem zweiten Beispiel konnte von Mayakkannan et al. in einer Mikrowellensynthese ebenfalls ein Nickel-Cobaltferrit dargestellt werden. Bei der cyclovoltammetrischen Messung mit 3 M KOH-Lösung als Elektrolyt konnte bei 5 mV/s eine spezifische Kapazität von 315 F/g ermittelt werden.^[132]

Des Weiteren konnte die Arbeitsgruppe um Ismail et al. feine Mangan-Zinkferrit Nadeln herstellen, welches dann mit Carbon Black, PVDF und Dimethylformamid als Paste auf ein Graphitpapier aufgebracht wurde. Bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s konnte eine beeindruckende spezifische Kapazität von 783 F/g ermittelt werden. Als Elektrolyt wurde hier 0.5 M H₂SO₄ verwendet, was äußerst ungewöhnlich ist, da häufig KOH, NaOH oder Na₂SO₄-Lösungen eingesetzt werden.^[133]

An dieser kleinen Auswahl an Literaturbeispielen wird deutlich, dass die Mischferrite ein großes Potential haben, auch wenn die hier in der Mikrowelle hergestellten Mischferrite noch nicht die spezifische Kapazität der literaturbekannten Ferrite erreichen können. Dies war jedoch nicht das primäre Ziel dieser Arbeit. Vielmehr sollte mit der Mikrowellensynthese ein einfaches, kostengünstiges und schnelles Verfahren etabliert werden. Zudem sollte die Verarbeitung bis zur Elektrode einfach und kostengünstig gehalten werden.

5.5 Ionische Flüssigkeit als Elektrolyt

Da die Proben 120 °C 100% Co, 80 °C 100% Co, 120 °C 80% Co, 80 °C 100% Mn und Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ in vorigen elektrochemischen Untersuchungen mit dem Elektrolyten KOH 3 M die größten spezifischen Kapazitäten gezeigt haben, soll in diesem Kapitel durch die Veränderung des Leitelektrolyten die Veränderung der Kapazität noch weiter untersucht werden. Zusätzlich soll auch die Probe Mn_{0,8}Zn_{0,2}Fe₂O₄ vermessen werden, da diese unter den Mischferriten die größte spezifische Kapazität zeigt. Das Potentialfenster der Kaliumhydroxid-Lösung ist auf Grund des Wasseranteils und der einsetzenden Elektrolyse auf 1.23 V begrenzt.^[134] Eine Möglichkeit die Kapazität zu erhöhen, ist das Potentialfenster durch Einsatz eines anderen Leitelektrolyten zu vergrößern. Hierbei eignen sich einige ionische Flüssigkeiten, da sie nicht flüchtig sind, eine hohe

Zersetzungstemperatur, eine breite elektrochemische Stabilität haben und damit zur Zyklenstabilität beitragen.^[135-138] Dabei fiel die Wahl auf die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (BMIM-TFSI), da diese der in der Literatur bekannten 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMIM-TFSI) sehr ähnelt und im Arbeitskreis Wark schon vorhanden war.^[135] Auch Mourad et al. konnte von den positiven Eigenschaften für die Nutzung von BMIM-TFSI berichten.^[136]

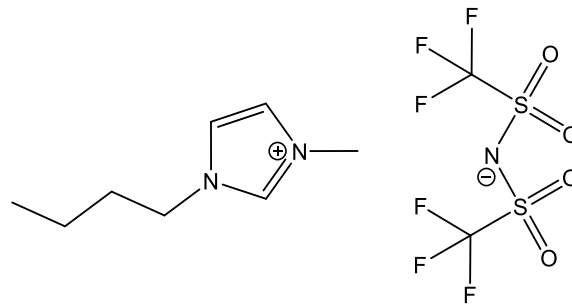


Abbildung 5-95: Strukturformel des 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imids (BMIM-TFSI).

Ziel dieser Arbeit war es die Kosten für die Ferrit-Präparation niedrig zu halten. Nichtsdestotrotz soll in diesem Kapitel die ionische Flüssigkeit BMIM-TFSI verwendet werden, um ihr Potential aufzuzeigen. Dabei ist es von Interesse den Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf die spezifische Kapazität zu untersuchen, wenngleich sich die Kosten für eine Messzelle dadurch deutlich erhöhen (3 M KOH-Lösung ca. 1€ pro 100 ml, BMIM-TFSI ca. 440 € pro 100 ml). Durch diese Änderung und der Möglichkeit im Potentialfenster von -3 V bis 3 V messen zu können, wird eine deutliche Steigerung der Kapazität erwartet.^[139]

Für die CV-Messungen wurden die Zellen wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben präpariert. Anschließend wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 500 mV/s bis 1000 mV/s aufsteigend zehn Zyklen gemessen. In Abbildung 5-96 ist beispielhaft für die mit ionischer Flüssigkeit als Leitelektrolyt präparierten Proben jeweils ein Cyclovoltammogramm pro Potential-Vorschubgeschwindigkeit von der Probe 120 °C Co 100% gezeigt.

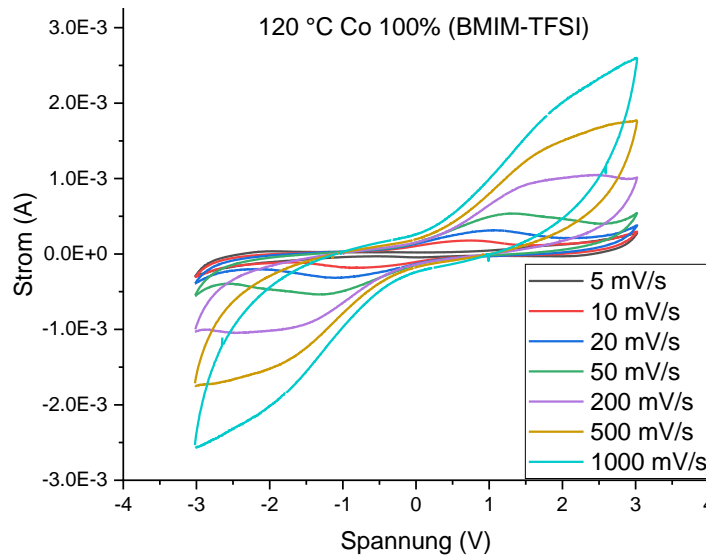


Abbildung 5-96: Cyclovoltammogramme der Probe 120 °C Co 100% (BMIM-TFSI) bei den verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten.

Für die Berechnung der spezifischen Kapazität wurden die Cyclovoltammogramme integriert und der Mittelwert aus den letzten neun Messwerten ermittelt. Diese sind in Tabelle 5-52 aufgeführt und in Abbildung 5-97 wurden die spezifischen Kapazitäten gegen die Potentialgeschwindigkeiten aufgetragen. Aus der Abbildung 5-97 geht hervor, dass die Probe 80 °C 100% Mn die geringste Spezifische Kapazität über alle Potentialvorschubgeschwindigkeiten aufweist. Die gleiche Probe konnte unter Verwendung von 3 M KOH-Lösung die größte Kapazität zeigen. Möglicherweise kommt es durch den Elektrolyten KOH zu Veränderungen des Manganferrits, welche diesen Unterschied macht. Die Proben mit Cobalt zeigen denselben Trend wie schon bei der Messung mit einer KOH-Lösung. In dieser Reihe zeigt die Probe 80 °C 100% Co die größte spezifische Kapazität. Die spezifische Kapazität der Proben 120 °C 100% Co und 120 °C 80% Co weisen sehr ähnliche Werte auf. Zu Beginn besitzt die Probe 120 °C 80% Co bei 5 mV/s die höhere Kapazität (7.24 F/g). Ab einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s sinkt die spezifische Kapazität deutlich. Für die Probe 120 °C 100% Co nimmt die spezifische Kapazität im Verlauf der Messung hingegen nicht so stark ab. Aus diesem Grund ist sie für eine höhere Potentialvorschubgeschwindigkeit besser geeignet.

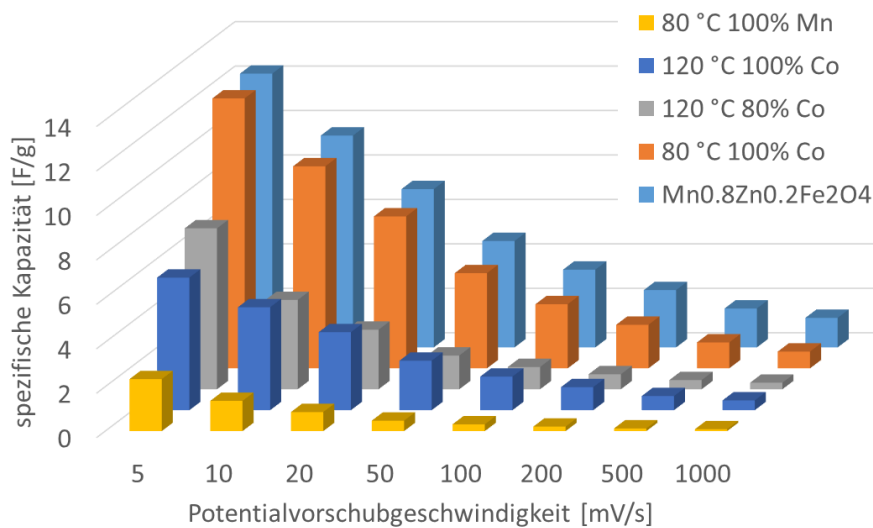


Abbildung 5-97: Spezifische Kapazität in Farad pro Gramm, für die Proben, welche mit BMIM-TFSI als Elektrolyt bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten gemessen wurden.

Die beste Probe aus dieser Reihe ist das Mischferrit $\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s erreicht diese eine spezifische Kapazität von über 12 F/g. Aber auch bei 1000 mV/s übersteigt sie mit 1.33 F/g alle bisher gemessenen Kapazitäten bei dieser Potential-Vorschubgeschwindigkeit. Sie übersteigt auch diejenigen, die mit 3 M KOH-Lösung als Elektrolyt vermessen wurden und erreichen dabei eine fast 18-fach höhere spezifische Kapazität.

Tabelle 5-52: Berechnete spezifische Kapazität bei unterschiedlichen Potentialvorschubgeschwindigkeiten bei Einsatz von BMIM-TFSI als Elektrolyt.

Potentialvorschubgeschwindigkeit	80 °C	120 °C	120 °C	80 °C	Mn _{0.8} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄ [F/g]
	100%	100%	80%	100%	
	Mn [F/g]	Co [F/g]	Co [F/g]	Co [F/g]	
5 mV/s	2.34	5.96	7.24	12.14	12.32
10 mV/s	1.36	4.63	4.02	9.09	9.53
20 mV/s	0.86	3.51	2.68	6.83	7.12
50 mV/s	0.47	2.22	1.52	4.28	4.79
100 mV/s	0.31	1.51	1.00	2.88	3.50
200 mV/s	0.20	1.04	0.67	1.96	2.58
500 mV/s	0.12	0.64	0.41	1.16	1.75
1000 mV/s	0.08	0.44	0.29	0.75	1.33

Da in der Literatur häufig suggeriert wird, dass mit hohen inneren Oberflächen hohe spezifische Kapazitäten erhalten werden, wurden zur Überprüfung dieser These die spezifische Kapazität bei 5 mV/s pro innere Oberfläche in einem Diagramm aufgetragen (siehe Abbildung 5-98).^[140]

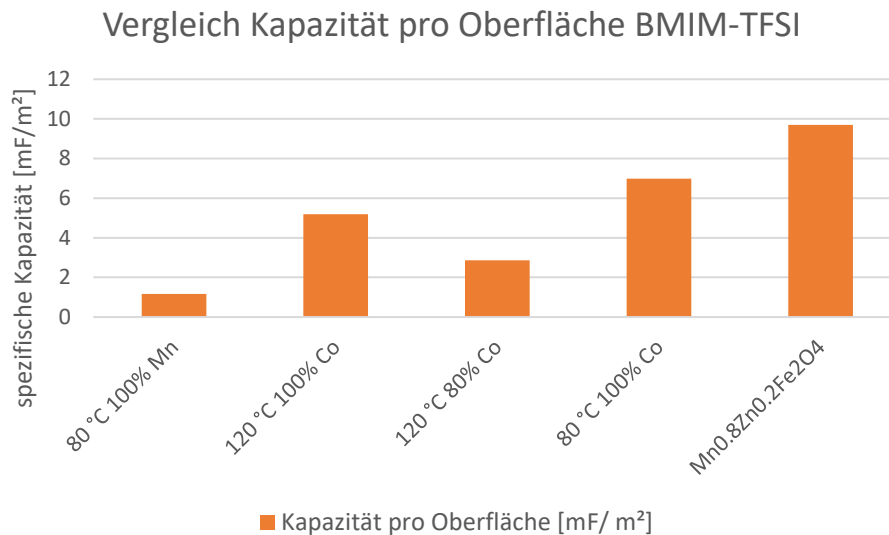


Abbildung 5-98: Vergleich der spezifischen Kapazität bei 5 mV/s pro innere Oberfläche (BMIM-TFSI als Elektrolyt).

Aus der Abbildung 5-98 wird ersichtlich, dass die innere Oberfläche nur einen Teil zur Kapazität beiträgt. So zeigt die Probe 80 °C 100% Mn eine im Vergleich zu den anderen Proben großen inneren Oberfläche, aber eine geringe spezifische Kapazität pro innere Oberfläche. Wohingegen die Probe 120 °C 80% Co die größte innere Oberfläche besitzt, die spezifische Kapazität pro Quadratmeter mit ca. 3 mF/m² den zweitkleinsten Wert aufweist. Die höchste spezifische Kapazität zeigt die Probe Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄. Für diese Probe wurde entgegen der Annahme allerdings eine innere Oberfläche von nur 127 m²/g bestimmt. Mit über 9 mF/m² zeigt die Probe Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ die größte spezifische Kapazität pro Quadratmeter innere Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen hoher innerer Oberfläche und damit verbundener hoher spezifischer Kapazität wird in der Literatur immer wieder erwähnt. Doch hängt die damit verbundene hohen spezifischen Kapazität von der Zugänglichkeit des Elektrolyten bzw. der Ionen ab. Dies konnte die Arbeitsgruppe um Lobarto zeigen und es davon auszugehen, dass dieses Phänomen auch auf die Ferrite übertragen werden kann.^[141]

5.5.1 Fazit ionische Flüssigkeit

Die in diesem Kapitel verwendeten Ferrite wiesen bei der Verwendung von 3 M KOH-Lösung als Elektrolyt in den elektrochemischen Untersuchungen die höchsten spezifischen Kapazitäten aus. Aus diesem Grund wurden diese zur Untersuchung des Einflusses des Elektrolyts auf die spezifische Kapazität ausgewählt. Hierbei überstiegen alle spezifischen Kapazitäten diejenigen, die mit 3 M KOH erhalten werden konnten. Die spezifische Kapazität der Probe $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ konnte zum Beispiel um das fast 18-fache übertroffen werden. Mit so einer starken Verbesserung war nicht gerechnet worden.

Im Vergleich dazu konnte Mourad et al. in den Beispielen mit der ionischen Flüssigkeit auch eine starke Verbesserung der spezifischen Kapazität erreichen, jedoch nicht so signifikant. In dem Beispiel von Mourad et al. konnte mit BMIM-TFSI eine spezifische Kapazität von 100 F/g erreicht werden und mit einer Mischung aus biredox IL((AQ-PFS⁻ 2-Methyloxaphenylperfluorsulfonat-Anthrachinon)/(Mim⁺-TEMPO[·] Ethylimidazolium-p-xylyloxa-TEMPO)/ BMIM-TFSI sogar 204 F/g. Die Elektroden bestehen dabei aus Kohlenstoffpulver (PICA), carbon black, und PTFE. Die Feststoffe werden mit Aceton vermischt und auf eine Scheibe aufgesprüht. Durch das anschließende Aufbringen auf einen Nickelschwamm lassen sich dieser deutlich besseren Ergebnisse erzielen.^[136]

Die Arbeitsgruppe um Yang et al. konnte in einem Beispiel Manganoxyd auf dem dreidimensionalen strukturgebenden Metal Organic Framework ZIF-8 herstellen. Im weiteren Verlauf wurde dann das aktive Material auf einen Nickelschaum gebracht. Dazu wurde vorher eine Paste aus Kohlenstoff, PVDF, NMP angerührt und diese anschließend auf den Nickelschaum aufgetragen, um eine Elektrode zu erhalten. Als Elektrolyt wurde 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat (EMIM-BF₄) verwendet. Bei der elektrochemischen Untersuchung konnte eine spezifische Kapazität von 188 F/g gemessen werden.^[142]

Wie schon bei den vorigen Vergleichen mit der Literatur ist auch hier ein angemessener Vergleich mit entsprechender Literatur nicht möglich, da die Ferrite dieser Arbeit und diejenigen, die in der Literatur beschrieben sind, sich in ihrer Präparation, dem Trägermaterial und dem Elektrolyten unterscheiden. Es lässt sich jedoch festhalten, dass die ionischen Flüssigkeiten vielversprechende Elektrolyte darstellen und zu einer Verbesserung von Superkondensatoren beitragen können.

6 Zusammenfassung

Die vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und der Untersuchung diverser Ferrite der Art MFe_2O_4 und $MM'Fe_4O_8$, die in der Mikrowelle dargestellt wurden. Ferrite gelten als potenziell vielversprechende aktive Materialien für den Einsatz in Superkondensatoren, da sie kostengünstiger sind als die etablierten Materialien wie zum Beispiel Rutheniumoxid. Die in dieser Arbeit verwendete Mikrowellensynthese ist noch nicht sehr etabliert. Diese Methode bietet jedoch einige Vorteile. Die Aufheizzeit ist beispielsweise mit ein bis zwei Minuten sehr kurz. Zudem kann während der Reaktion gerührt werden. Die Reaktionszeit verkürzt sich, im Gegensatz zur hydrothermalen Synthese im Autoklaven mit mehreren Stunden Reaktionszeit, auf eine halbe Stunde. Diese Methode ist somit äußerst energiesparend und effizient.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und stöchiometrischen Zusammensetzungen 36 verschiedene Ferrite dargestellt. Diese wurden mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Stickstoffsorption, EDX und HRTEM auf ihre Eigenschaften bezüglich ihrer äußeren Struktur, der inneren Oberfläche und ihrer Zusammensetzung untersucht. Davon wurden wiederum 30 Ferrite zu einer Elektrode verarbeitet und elektrochemisch mit CV- und GCD-Messungen untersucht. Hierbei wurden die spezifische Kapazität und Stabilität der Verbindungen ermittelt.

Am Anfang dieser Arbeit wurde eine Modellreaktion zur Darstellung von Zinkferriten durchgeführt. Im ersten Schritt wurde die Reaktionstemperatur zwischen 60 °C bis 180 °C in 20 °C -Schritten variiert. Höhere Temperaturen waren nicht möglich, da sonst der gerätespezifische Maximaldruck der Mikrowelle überschritten worden wäre. Bei der Variation der Reaktionstemperatur zeigte sich, dass die Zinkferrite mit steigender Reaktionstemperatur eine geringere innere Oberfläche aufweisen und die Partikel kristalliner sind. Bei geringeren Reaktionstemperaturen vergrößerte sich die innere Oberfläche und der amorphe Anteil in den Partikeln nahm zu. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion die gewünschten Zusammensetzungen erreicht werden konnten. Bei den elektrochemischen Messungen zeigte die Probe, die bei 120 °C mit einem 100%-igen Zinkanteil synthetisiert wurde, die höchste spezifische Kapazität.

Neben der Reaktionstemperatur wurde auch die Stöchiometrie der Zinkferrite variiert. Dazu wurde bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C in 20%-Schritten der Zinkanteil reduziert. Die Kristallinität nahm mit sinkender Zinkkonzentration ab und die innere Oberfläche zu. Die anvisierte Stöchiometrie wurde in allen Proben erreicht, außer bei der

Probe 120 °C 60% Zn. In der CV-Messung konnte mit der Probe 120 °C 60% Zn bei 5 mV/s die höchste spezifische Kapazität ermittelt werden. Die zweit höchste spezifische Kapazität zeigte die 120 °C 80% Zn Probe in dieser Messreihe. Die GCD-Messungen deckten sich mit den ermittelten Reihenfolgen aus den CV-Messungen.

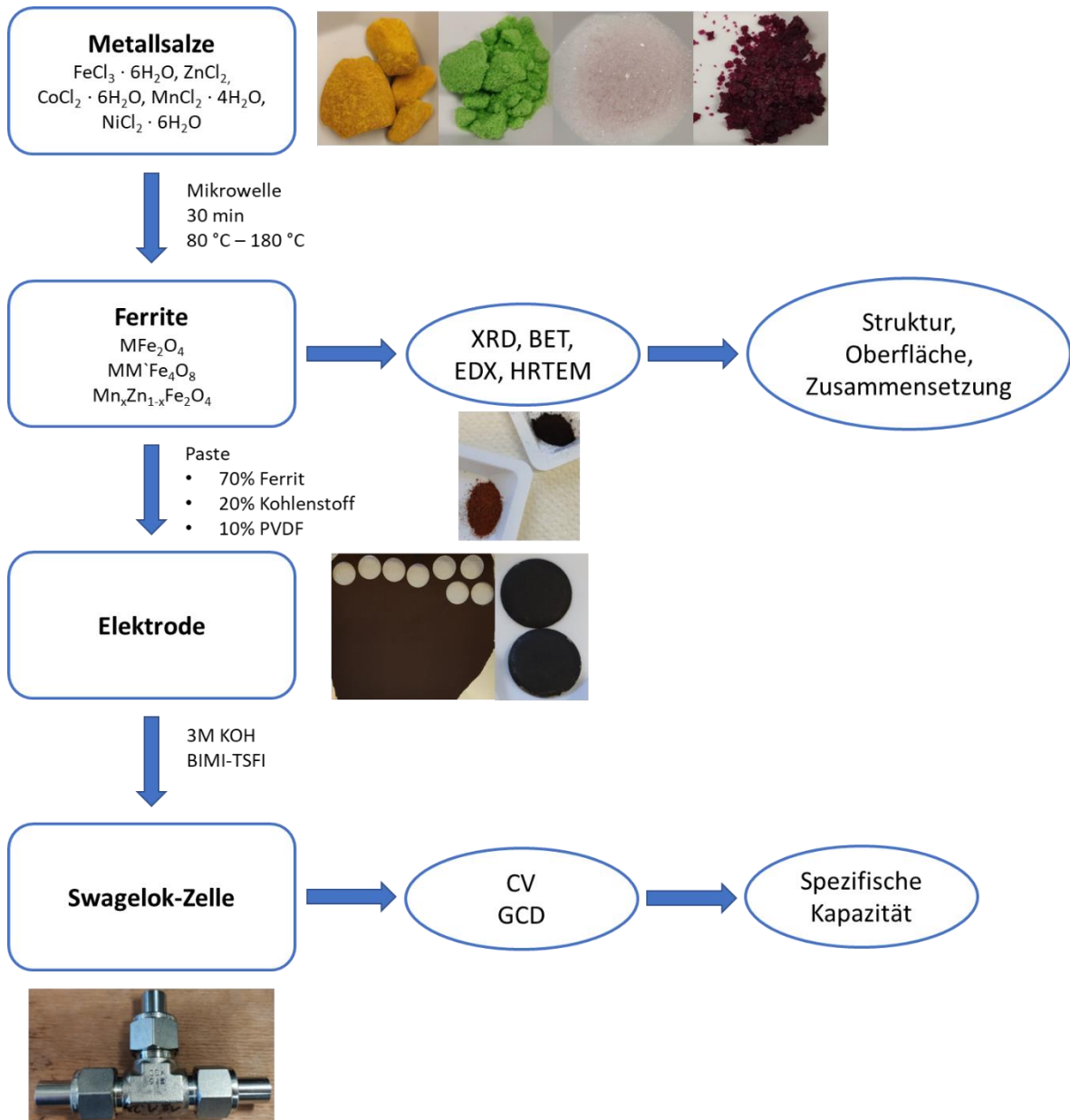


Abbildung 6-1: Schematische Zusammenfassung der Synthese und Analysemethoden der dargestellten Proben.

Nachdem die Modellreaktion an den Zinkferriten getestet worden war, wurden analog dazu Cobalt- und Manganferrite dargestellt. Auffällig war, dass sich Cobalt und Mangan vermehrt in die Struktur einbauten und damit überstöchiometrisch vorhanden waren. Die Reaktionstemperatur hatte wie bei den Zinkferriten den gleichen Einfluss auf die

Kristallinität und innere Oberfläche. In den elektrochemischen Messungen erreichten die 80 °C Proben die höchsten spezifischen Kapazitäten. Die Cobalt- und Manganferrite mit variiertem Stöchiometrie wurden mit geringerem Cobalt- bzw. Mangananteil amorph. Die innere Oberfläche vergrößerte sich mit abnehmendem Cobaltanteil. Die Ausnahme stellen hier die Proben des Mangans dar; die größte innere Oberfläche konnte von der Probe 120 °C 80% Mn gemessen werden. Möglicherweise lag dies an Fehlstellen, die durch die Reduzierung des Mn zustande kam. In den elektrochemischen Messungen konnte bei der Probe 120 °C 80% Co bei 5 mV/s die größte spezifische Kapazität ermittelt werden. Bei den Manganferriten mit variiertem Stöchiometrie erzielte die Probe 120 °C 100% Mn die größte spezifische Kapazität auch wenn die innere Oberfläche kleiner war als die der Mn reduzierten Proben. Dies lag vermutlich an der Zugänglichkeit der inneren Oberfläche für die entsprechende Ladung. Die entsprechenden Fehlstellen durch die Reduzierung von Mn vergrößern die innere Oberfläche zwar, scheinen aber keinen positiven Effekt auf die spezifische Kapazität zu haben.

Neben den reinen Ferriten wurden auch Mischferrite mit der Stöchiometrie $MM'Fe_4O_8$ (M, M'=Zn, Co, Mn, Ni) dargestellt. Aus den Stickstoffsorptionsmessungen wurde ersichtlich, dass die Proben mit Nickel die höchsten inneren Oberflächen aufwiesen. Die Elementanalyse zeigte, dass Cobalt und Mangan zu größeren Anteilen in den Mischferriten enthalten sind. Anhand der CV-Messung und GCD-Messung zeigte sich, dass die Proben mit Mangan im Mischferrit die höchsten spezifischen Kapazitäten erzielten. Die Probe $MnZnFe_4O_8$ zeigte in den elektrochemischen Messungen die höchste spezifische Kapazität. Aus diesem Grund wurde für dieses Ferrit die Stöchiometrie variiert ($Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ mit $x = 0.2; 0.4; 0.6$ und 0.8 bei 120 °C). Aus den Stickstoffsorptionsmessungen ging hervor, dass die inneren Oberflächen mit höherem Zinkanteil zunahm. Auch in diesem Beispiel wurde ein erhöhter Einbau von Mangan in die Struktur beobachtet. In den elektrochemischen Messungen zeigte sich, dass mit höherem Mangananteil in der Struktur die spezifische Kapazität zunahm. Mit höherem Mangananteil nahm die Kristallinität zu, welche die spezifische Kapazität positiv beeinflusste.

Nachdem alle Proben in den elektrochemischen Messungen mit 3 M KOH-Lösung vermessen worden sind, wurden ein Versuche mit der ionischen Flüssigkeit BMIM-TFSI als Elektrolyt durchgeführt. Ionische Flüssigkeiten sind potenziell sehr gut für den Einsatz als Elektrolyt in Superkondensatoren geeignet. Für die Vergleichsmessung wurden die Proben mit den höchsten spezifischen Kapazitäten der vorangegangenen Messungen

ausgewählt. Dabei konnte eine bis zu 18-fache Steigerung der spezifischen Kapazität beobachtet werden. Dies zeigt wie vielversprechend der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten in Superkondensatoren sein kann.

7 Ausblick

In dieser Arbeit wurden unter der Prämisse möglichst kostengünstig, zeitsparend und ohne komplizierte Verarbeitung die Ferrite in der Mikrowelle dargestellt. Auch die Präparation der Elektroden wurde dabei möglichst einfach gehalten. Damit wurden Grundlagen geschaffen an einer Optimierung der Prozesse zu arbeiten und die spezifischen Kapazitäten zu erhöhen. Die Verarbeitung wird dabei wahrscheinlich komplexer, zeit- und kostenintensiver, aber durch eine höhere spezifische Kapazität steigt die Chance für eine Anwendung.

Eine Möglichkeit die spezifische Kapazität zu erhöhen ist das Material, worauf das Ferrit aufgebracht wird, zu verändern. Großes Potential haben hierbei Metallschäume, Metallnetze oder auch Kohlenstoffvliese.^[23, 133, 142-143] Dies würde zu einer höheren Oberfläche der Elektrode führen und vermutlich auch zur Erhöhung der spezifischen Kapazität. Außerdem erhöht es auch die Komplexität bei der Herstellung, da ein gleichmäßiges Auftragen oder Benetzen des dreidimensionalen Elektrodenmaterials schwerer zu realisieren ist. Auch eine direkte Zugabe von Kohlenstoff während der Synthese führte im Beispiel von Li et al. zur Erhöhung der spezifischen Kapazität.^[67] Allgemein sollte auch untersucht werden, ob die Art des Kohlenstoffmaterials bei der Elektrodenherstellung einen Einfluss auf die spezifische Kapazität hat. Weiteres Potential besteht in der direkten Synthese auf der Elektrode, welches durch das gezielte Aufbringen und Steuern der Schichtdicke ebenfalls zur Leistungssteigerung führen könnte.^[66] Bislang wurde dieser Ansatz aber nicht weiter verfolgt.

Auch der Elektrolyt bzw. dessen Konzentration können in weiteren Forschungsprojekten variiert werden, um die spezifischen Kapazitäten zu optimieren. Neben alkalischen Elektrolyten sollten ebenfalls neutrale Elektrolyte getestet werden. Außerdem sollten auch organische Elektrolyte wie z.B. Propylencarbonat getestet werden. Aber auch ionische Flüssigkeiten, wie in dieser Arbeit bereits gezeigt, eignen sich sehr gut durch ihre thermische Stabilität und durch ihr großes nutzbares Potentialfenster für die Verwendung als Elektrolyt. Eine weitere ionische Flüssigkeit wie z.B. 1-Methyl-1-

propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide konnten bereits in der Vergangenheit gute Ergebnisse erzielen.^[144] Es ist zu erwarten, dass auch diese und weitere ionischen Flüssigkeiten sich ebenfalls für die Verwendung in Superkondensatoren sehr gut eignen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] G. Pison, *Population & Sociétés* **2022**, 604, 1–4.
- [2] U. N. D. o. Economic, P. D. Social Affairs, **2022**.
- [3] B. Nordell, *Glob. Planet. Change.* **2003**, 38, 305–312.
- [4] E. M. Gabr, S. M. Mohamed, S. A. El-Temtamy, T. S. Gendy, *Egypt. J. Pet.* **2016**, 25, 65–74.
- [5] A. J. Schwab, *Elektroenergiesysteme: Erzeugung, Übertragung und Verteilung Elektrischer Energie*, 5. Aufl. 2017 ed., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**, 213–214.
- [6] A. J. Schwab, *Elektroenergiesysteme: Erzeugung, Übertragung und Verteilung Elektrischer Energie*, 5. Aufl. 2017 ed., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**, 1–9.
- [7] X. Zhao, B. M. Sanchez, P. J. Dobson, P. S. Grant, *Nanoscale* **2011**, 3, 839–855.
- [8] A. J. Schwab, *Elektroenergiesysteme: Erzeugung, Übertragung und Verteilung Elektrischer Energie*, 5. Aufl. 2017 ed., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**, 264–280.
- [9] A. Oudalov, R. Cherkaoui, A. Beguin, in *2007 IEEE Lausanne Power Tech*, **2007**, 621–625.
- [10] R. V. Holze, R. Holze, *Elektrische Energie: Speichern und Wandeln*, Wiesbaden: Springer Spektrum, **2019**, 1–8.
- [11] J. v. Appen, M. Braun, T. Kneiske, in *22nd International Conference and Exhibition on Electricity Distribution (CIRED 2013)*, **2013**, 1–4.
- [12] M. Sterner, M. Thema, *Vergleich der Speichersysteme*, Springer, **2017**, 25–49.
- [13] M. I. A. Abdel Maksoud, R. A. Fahim, A. E. Shalan, M. Abd Elkodous, S. O. Olojede, A. I. Osman, C. Farrell, A. a. H. Al-Muhtaseb, A. S. Awed, A. H. Ashour, D. W. Rooney, *Environ. Chem. Lett.* **2021**, 19, 375–439.
- [14] A. Burke, *J. Power Sources* **2000**, 91, 37–50.
- [15] Y. Liang, C.-Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J.-Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M.-M. Titirici, Y.-L. Chueh, H. Yu, Q. Zhang, *InfoMat* **2019**, 1, 6–32.
- [16] M. Winzker, *Elektronik für Entscheider: Grundwissen für Wirtschaft und Technik*, Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag | GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**, 140–142.
- [17] R. Kapoor, C. M. Parveen, in *Proceedings of the World Congress on Engineering, Vol. 3*, **2013**, 3–5.
- [18] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 845–854.
- [19] L. L. Zhang, X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2520–2531.
- [20] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 797–828.
- [21] B. Bhujun, M. T. T. Tan, A. S. Shanmugam, *Results Phys.* **2017**, 7, 345–353.
- [22] M. A. Mousa, M. Khairy, M. Shehab, *J. Solid State Electrochem.* **2017**, 21, 995–1005.
- [23] H. Kennaz, A. Harat, O. Guellati, D. Y. Momodu, F. Barzegar, J. K. Dangbegnon, N. Manyala, M. Guerioune, *J. Solid State Electrochem.* **2018**, 22, 835–847.
- [24] L. Zhenyu, X. Guangliang, Z. Yalin, *Nanoscale Res. Lett.* **2006**, 2, 40.
- [25] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Rahmenbedingungen*, Springer-Verlag, **2018**, 23–28.
- [26] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications / B. E. Conway / Springer*, **1999**, 1–8.
- [27] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 1539–1548.

- [28] F. Beguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: materials, systems, and applications*, Weinheim: Wiley, Weinheim, **2013**, 71–74.
- [29] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, R. Mysyk, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, *58*, 1189–1206.
- [30] H. Helmholtz, *Annalen der Physik* **1853**, *165*, 353–377.
- [31] D. L. Boos, Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes, US Patent 3536963, **1970**.
- [32] J. P. Zheng, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 359–361.
- [33] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 493–498.
- [34] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699–2703.
- [35] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **2001**, *39*, 937–950.
- [36] W. G. Pell, B. E. Conway, *J. Power Sources* **2004**, *136*, 334–345.
- [37] G. G. Amatucci, F. Badway, A. Du Pasquier, T. Zheng, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A930–A939.
- [38] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications* / B. E. Conway / Springer, **1999**, 221–224.
- [39] C.-C. Hu, W.-C. Chen, K.-H. Chang *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A281–A290.
- [40] D. Chen, Q. Wang, R. Wang, G. Shen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10158–10173.
- [41] M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, *J. Energy Eng.* **2013**, *139*, 72–79.
- [42] D. H. Taffa, R. Dillert, A. C. Ulpe, K. C. L. Bauerfeind, T. Bredow, D. W. Bahnemann, M. Wark, in, *Vol. 7*, **2016**, 25.
- [43] C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, D. A. Plant, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, *19*, 076214.
- [44] S.-L. Kuo, N.-L. Wu, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1437–1443.
- [45] L. B. Zakiyah, E. Saion, N. M. Al-Hada, E. Gharibshahi, A. Salem, N. Soltani, S. Gene, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *40*, 564–569.
- [46] U. Wongpratrat, S. Maensiri, E. Swatsitang, *Microelectron. Eng.* **2015**, *146*, 68–75.
- [47] F. L. Deepak, M. Bañobre-López, E. Carbó-Argibay, M. F. Cerqueira, Y. Piñeiro-Redondo, J. Rivas, C. M. Thompson, S. Kamali, C. Rodríguez-Abreu, K. Kovnir, Y. V. Kolen'ko, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11947–11957.
- [48] V. Georgiadou, V. Tangoulis, I. Arvanitidis, O. Kalogirou, C. Dendrinou-Samara, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8336–8348.
- [49] S. Ameer, I. H. Gul, M. Mujahid, *J. Alloys Compd.* **2015**, *642*, 78–82.
- [50] S. Chella, P. Kollu, E. V. P. R. Komarala, S. Doshi, M. Saranya, S. Felix, R. Ramachandran, P. Saravanan, V. L. Koneru, V. Venugopal, S. K. Jeong, A. Nirmala Grace, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *327*, 27–36.
- [51] Y. Hong, A. Ren, Y. Jiang, J. He, L. Xiao, W. Shi, *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 1477–1486.
- [52] I. Ibrahim, I. O. Ali, T. M. Salama, A. A. Bahgat, M. M. Mohamed, *Appl. Catal. B* **2016**, *181*, 389–402.
- [53] E. Fantechi, C. Innocenti, M. Albino, E. Lottini, C. Sangregorio, *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *380*, 365–371.
- [54] A. Dandia, V. Parewa, S. L. Gupta, A. Sharma, K. S. Rathore, A. Sharma, A. Jain, *Catal. Commun.* **2015**, *61*, 88–91.
- [55] D. Zywitzki, R. Schaper, E. Ciftyürek, J.-L. Wree, D. H. Taffa, D. M. Baier, D. Rogalla, Y. Li, M. Meischein, A. Ludwig, Z. Li, K. Schierbaum, M. Wark, A. Devi, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2100949.
- [56] Z. Zhang, G. Yao, X. Zhang, J. Ma, H. Lin, *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 4523–4530.
- [57] F. Chen, M. Chen, C. Yang, J. Liu, N. Luo, G. Yang, D. Chen, L. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1189–1196.

- [58] D. A. Palmer, L. M. Anovitz, *J. Solution Chem.* **2009**, *38*, 869–892.
- [59] S. Komarneni, M. C. D'Arrigo, C. Leonelli, G. C. Pellacani, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 3041–3043.
- [60] M. I. A. Abdel Maksoud, A. M. Elgarahy, C. Farrell, A. a. H. Al-Muhtaseb, D. W. Rooney, A. I. Osman, *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *403*, 213096.
- [61] S. N. Patil, A. M. Pawar, S. K. Tilekar, B. P. Ladgaonkar, *Sensors and Actuators A: Physical* **2016**, *244*, 35–43.
- [62] S. Abbasi Pour, H. R. Shaterian, M. Afradi, A. Yazdani-Elah-Abadi, *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, *438*, 85–94.
- [63] S. Amiri, H. Shokrollahi, *Mater. Sci. Eng., C* **2013**, *33*, 1–8.
- [64] H. Liu, Y. Guo, Y. Zhang, F. Wu, Y. Liu, D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B.* **2013**, *178*, 1057–1061.
- [65] S. S. Raut, B. R. Sankapal, M. S. A. Hossain, S. Pradhan, R. R. Salunkhe, Y. Yamauchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 137–142.
- [66] V. S. Kumbhar, A. D. Jagadale, N. M. Shinde, C. D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 39–43.
- [67] B. Li, Y. Fu, H. Xia, X. Wang, *Mater. Lett.* **2014**, *122*, 193–196.
- [68] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [69] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [70] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *CHAPTER 4 - Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas–Solid Interface*, Academic Press, London, **1999**, 93–115.
- [71] J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: Measurements and theory*, Elsevier Science, **2006**, 55–90.
- [72] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 12., korrigierte und aktualisierte Auflage ed., Thieme, Stuttgart [u.a.], **2015**, 197–202.
- [73] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8., überarb. Aufl. 2015 ed., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 24ff.
- [74] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 12., korrigierte und aktualisierte Auflage ed., Thieme, Stuttgart [u.a.], **2015**, 198.
- [75] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nature Nanotechnology* **2011**, *6*, 534–534.
- [76] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, Fifth edition. ed., New York, New York: Springer, **2008**, 1–5.
- [77] J. r. V. Bauch, J. Bauch, *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Berlin: Springer Vieweg, **2017**, 8ff.
- [78] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2 ed., Boston: Springer, Boston, **2009**, 73–81.
- [79] J. M. Zuo, J. C. H. Spence, *Advanced Transmission Electron Microscopy: Imaging and Diffraction in Nanoscience*, New York, NY: Springer, New York, NY, **2016**, 193–195.
- [80] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, Fifth edition. ed., New York, New York: Springer, **2008**, 78–88.
- [81] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, Fifth edition. ed., New York, New York: Springer, **2008**, 90–93.
- [82] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, 1. Aufl. ed., New York, NY: Springer Science + Business Media, New York, NY, **2005**, 70–75.
- [83] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, Fifth edition. ed., New York, New York: Springer, **2008**, 103–104.

- [84] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, Fifth edition. ed., New York, New York: Springer, **2008**, 134–138.
- [85] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, Fifth edition. ed., New York, New York: Springer, **2008**, 98–100.
- [86] J. r. V. Bauch, J. Bauch, *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Berlin: Springer Vieweg, **2017**, 60–61.
- [87] Y. Leng, *Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods*, Singapore Hoboken, NJ: J. Wiley, **2008**, 187–189.
- [88] R. Neeb, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 196–206.
- [89] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, **1998**, 239ff.
- [90] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, **1998**, 39–42.
- [91] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, **1998**, 40.
- [92] F. Beguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: materials, systems, and applications*, Weinheim: Wiley, **2013**, 86.
- [93] J.-G. Wang, Y. Yang, Z.-H. Huang, F. Kang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16943–16949.
- [94] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis, **2013**, 278–282.
- [95] A. L. Tiano, G. C. Papaefthymiou, C. S. Lewis, J. Han, C. Zhang, Q. Li, C. Shi, A. M. M. Abeykoon, S. J. L. Billinge, E. Stach, J. Thomas, K. Guerrero, P. Munayco, J. Munayco, R. B. Scorzelli, P. Burnham, A. J. Viescas, S. S. Wong, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3572–3592.
- [96] A. Berni, M. Mennig, H. Schmidt, *Doctor Blade*, Springer US, Boston, MA, **2004**, 89–92.
- [97] X. Zhang, P. Yu, H. Zhang, D. Zhang, X. Sun, Y. Ma, *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 523–529.
- [98] Y. Waseda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2011**, 125.
- [99] F. Bræstrup, B. C. Hauback, K. K. Hansen, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2364–2369.
- [100] L. I. Granone, K. Nikitin, A. Emeline, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *Catalysts* **2019**, *9*, 434.
- [101] J. Li, D. H. L. Ng, P. Song, Y. Song, C. Kong, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *23*, 290–298.
- [102] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*, Fifth edition. ed., New York, New York: Springer, **2008**, 238–239.
- [103] W. Kim, F. Saito, *Powder Technol.* **2001**, *114*, 12–16.
- [104] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S. K. Tripathi, *J. Energy Storage* **2019**, *21*, 801–825.
- [105] S. M. Alshehri, J. Ahmed, A. N. Alhabarah, T. Ahamad, T. Ahmad, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2952–2958.
- [106] V. V. N. Obreja, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, *40*, 2596–2605.
- [107] H. Zhang, G. Cao, Y. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 932–943.
- [108] M. M. Vadiyar, S. S. Kolekar, N. G. Deshpande, J.-Y. Chang, A. A. Kashale, A. V. Ghule, *Ionics* **2017**, *23*, 741–749.

- [109] R. Pandit, K. K. Sharma, P. Kaur, R. K. Kotnala, J. Shah, R. Kumar, *J. Phys. Chem. Solids* **2014**, *75*, 558–569.
- [110] R. Ramadan, *Appl. Phys. A* **2019**, *125*, 825.
- [111] D. H. Deng, H. Pang, J. M. Du, J. W. Deng, S. J. Li, J. Chen, J. S. Zhang, *Cryst. Res. Technol.* **2012**, *47*, 1032–1038.
- [112] N. Akhlaghi, G. Najafpour-Darzi, *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *103*, 292–304.
- [113] S. R. Sabale, *Materials Today: Proceedings* **2020**, *23*, 139–146.
- [114] C. Wende, K. Olimov, H. Modrow, F. E. Wagner, H. Langbein, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1530–1542.
- [115] T. Valdés-Solís, P. Valle-Vigón, S. Álvarez, G. Marbán, A. B. Fuertes, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2037–2042.
- [116] A. Goljanian Tabrizi, N. Arsalani, A. Mohammadi, H. Namazi, L. Saleh Ghadimi, I. Ahadzadeh, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 4974–4984.
- [117] K. Raju, D. Yoon, *J. Supercond. Nov. Magn.* **2014**, *27*, 1285–1292.
- [118] H. Mohseni, H. Shokrollahi, I. Sharifi, K. Gheisari, *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 3741–3747.
- [119] K. Verma, A. Kumar, D. Varshney, *J. Alloys Compd.* **2012**, *526*, 91–97.
- [120] T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, F. M. Costa, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 383–392.
- [121] H. Kavas, A. Baykal, M. S. Toprak, Y. Köseoğlu, M. Sertkol, B. Aktaş, *J. Alloys Compd.* **2009**, *479*, 49–55.
- [122] S. Holgersson, *Kunglig Fysiografiska Salskapets i Lund: Handlinger* **1927**, *23*, 1–9.
- [123] T. Inoue, *Denkikagu (J. Electrochem. Soc. Japan)* **1955**, *23*, 24–29.
- [124] M. A. Denecke, W. Gunßer, G. Buxbaum, P. Kuske, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 507–514.
- [125] A. Meenakshisundaram, N. Gunasekaran, V. Srinivasan, *phys. stat. sol. (a)* **1982**, *69*, K15–K19.
- [126] W. Sun, W. Pan, F. Wang, N. Xu, *Chem. Eng. J.* **2015**, *273*, 353–362.
- [127] L. Satyanarayana, K. M. Reddy, S. V. Manorama, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *82*, 21–26.
- [128] S. N. Dolia, P. K. Sharma, M. S. Dhawan, A. Samariya, S. P. Pareek, A. S. Prasad, R. K. Singhal, S. Kumar, *AIP Conference Proceedings* **2011**, *1391*, 59–61.
- [129] U. Konig, G. Chol, *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 124–126.
- [130] L. Nalbandian, A. Delimitis, V. T. Zaspalis, E. A. Deliyanni, D. N. Bakoyannakis, E. N. Peleka, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *114*, 465–473.
- [131] J. R. Rumble, "Ionic Radii in Crystals" in *CRC handbook of chemistry and physics*, 104 (Internet Version 2023) ed., Boca Raton, Fla.u.a.: CRC Press, Taylor & Francis Group, **2023**.
- [132] M. Mayakkannan, A. Murugan, A. Shameem, V. Siva, S. Sasikumar, S. Thangarasu, S. A. Bahadur, *J. Energy Storage* **2021**, *44*, 103257.
- [133] F. M. Ismail, M. Ramadan, A. M. Abdellah, I. Ismail, N. K. Allam, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *817*, 111–117.
- [134] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, New York: Plenum Pr., **1970**, 720.
- [135] T. Y. Kim, H. W. Lee, M. Stoller, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, K. S. Suh, *ACS Nano* **2011**, *5*, 436–442.
- [136] E. Mourad, L. Coustan, P. Lannelongue, D. Zigah, A. Mehdi, A. Vioux, Stefan A. Freunberger, F. Favier, O. Fontaine, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 446–453.
- [137] C. Cui, W. Qian, Y. Yu, C. Kong, B. Yu, L. Xiang, F. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2256–2259.

-
- [138] Z. Lei, Z. Liu, H. Wang, X. Sun, L. Lu, X. S. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2313–2321.
- [139] B. Yan, P. Yang, Y. Zhao, J. Zhang, M. An, *RSC Advances* **2012**, *2*, 12926–12931.
- [140] Z. Li, Z. Xu, H. Wang, J. Ding, B. Zahiri, C. M. B. Holt, X. Tan, D. Mitlin, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1708–1718.
- [141] B. Lobato, L. Suárez, L. Guardia, T. A. Centeno, *Carbon* **2017**, *122*, 434–445.
- [142] C. Yang, M. Shi, Y. Nuli, X. Song, L. Zhao, J. Liu, P. Zhang, L. Gao, *Electrochim. Acta* **2020**, *331*, 135386.
- [143] X. Kang, C. Wang, J. Yin, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2599–2607.
- [144] D. Aradilla, P. Gentile, G. Bidan, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, T. J. S. Schubert, H. Sahin, E. Frackowiak, S. Sadki, *Nano Energy* **2014**, *9*, 273–281.

9 Anhang

Tabelle 9-1: Chemikalienliste.

Verbindung	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller
Eisen(III)chlorid-Hexahydrat	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270.33	10025-77-1	97%	Alfa Aesar
Zink(II)chlorid	ZnCl_2	136.29	7646-85-7	98.5%	Acros Organics
Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.93	7791-13-1	98%	Sigma Aldrich
Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	197.91	13446-34-9	$\geq 99\%$	Carl Roth
Nickel(II)chlorid-Hexahydrat	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.70	7791-20-0	98%	Alfa Aesar
Natriumhydroxid	NaOH	40.00	1310-73-2	99.1%	Fischer Scientific
Kaliumhydroxid	KOH	56.11	1310-58-3	85.6%	Fischer Scientific
Polyvinylfluorid	$[-(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)-]_n$	64.03 pro Wiederholungseinheit	24937-79-9	/	Alfa Aesar
N-Methyl-2-pyrrolidon	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	99.13	872-50-4	$\geq 99\%$	Alfa Aesar
1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$	419.36	174899-83-3	/	abcr GmbH
Carbon Black (TIMREX SLP30)	C		7782-42-5	/	Imerys Graphite & Carbon
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.07	64-17-5	96% PE vergällt	/

Verbindung	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller
Edelstahlfolie 0.05 mm					Reichert Chemie technik GmbH + Co.
Glas-Mikrofilter 70 µm					Whatman
Zinkferrit	ZnFe ₂ O ₄	241.06	12063- 19-3		Alfa Aesar
Cobaltferrit	CoFe ₂ O ₄	234.62	12052- 28-7	99%	Sigmar Aldrich
Manganferrit	MnFe ₂ O ₄	230.63	12063- 10-4	99%	Sigmar Aldrich

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und dass keine anderen, außer die angegebenen Quellen und Hilfsmitteln, benutzt wurden. Des Weiteren versichere ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen Wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Ort, Datum

(Raoul Schaper)