

Katalytische Aktivität ternärer Übergangsmetalloxide

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von
Katharina Charlotte Luise Bauerfeind
aus
Bonn-Bad Godesberg

Bonn, 2023

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow
2. Gutachterin: Prof. Dr. Barbara Kirchner

Tag der Promotion: 13.10.2023
Erscheinungsjahr: 2023

Sunt item, quae appellantur alces. Harum est consimilis capris figura et varietas pellium, sed magnitudine paulo antecedunt mutilaeque sunt cornibus et crura sine nodis articulisque habent.

C. Iulius Caesar, De Bello Gallico VI- 27

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mittels quantenchemischer Methoden ternäre Übergangsmetalloxide, $M_xTi_{1-x}O_2$ und $ZnFe_2O_4$, auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Wasserspaltung untersucht. Im ersten Teil der Arbeit liegt dabei der Fokus auf Rutil- TiO_2 -basierten Mischoxiden als Katalysatorträgermaterial für die saure Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) in der Polymerelektrolytmembran-(PEM)-Elektrolyse, um die seltenen Edelmetalle in *state-of-the-art*-PEM-Zellen zu ersetzen. Da die Phasenumwandlung von TiO_2 eine kritische Rolle spielt, wird im ersten Schritt die Phasenstabilität von Rutil, Anatas und Brookit mit Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methoden untersucht und mit experimentellen und *in silico* Literaturwerten verglichen. Darauf aufbauend wird untersucht, welche Heteroelemente $M = (Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi)$ sowohl ein Mischoxid $M_xTi_{1-x}O_2$ in Rutilstruktur bilden als auch elektrisch leitfähig sind, um als leitendes Katalysatorträgermaterial eingesetzt zu werden. Für die vielversprechenden Kandidaten Nb und Ta wird die konzentrationsabhängige Mischoxidbildung und Phasenstabilität untersucht. $ZnFe_2O_4$ wird mit dielektrizitätsabhängiger selbstkonsistenter Hybrid-DFT auf die Eignung als Katalysator für die photoelektrochemische Wasserspaltung (PEC) untersucht. Bei der Untersuchung des Festkörpers und der Stabilität der (100)-, (110)- und (111)-Oberfläche wurde stets der Einfluss von Kationen- und Spinverteilung berücksichtigt. Eine normale Kationenverteilung ist stets gegenüber vollständiger Inversion bevorzugt. Zur Modellierung der polaren Spinelloberflächen wurden stöchiometrische, symmetrische Oberflächenmodelle mit Defekten entwickelt. Es wurde eine bislang unbekannte Rekonstruktion der inversen oktaedrischen (100)-Oberfläche gefunden. Bei inversem und normalem Zinkferrit ist die tetraedrisch terminierte (100)-Oberfläche die stabilste Terminierung. Auch bei expliziter Wasseradsorption bleibt die Stabilitätsreihenfolge erhalten, der Anteil der (111)-Oberfläche an der Kristallmorphologie nimmt jedoch zu. Die Bandpositionen der normalen (100)-Oberfläche wurden mit Referenz zu den elektronischen Potentialen der Wasserspaltung und experimentellen Bandpotentialen untersucht. Dabei ist eine große Streuung der Werte in Abhängigkeit von der Kationenverteilung zu beobachten. Berechnete und experimentelle Bandpositionen zeigen gute Übereinstimmung, jedoch liegen sie ungeeignet für eine effektive Katalyse der PEC-Wasserspaltung. Für zukünftige Untersuchungen elektronischer Eigenschaften alternativer Katalysatorträgermaterialien konnten mit impliziter Solvation und dem Ausheilen von Defekten essentielle Bestandteile verlässlicher Oberflächenmodelle identifiziert werden.

Publikationsliste

Teile dieser Dissertation sind in den folgenden Artikeln veröffentlicht:

Erstautorin

K. C. L. Bauerfeind, R. Roß und T. Bredow, *Theoretical Study of Polar Spinel Surfaces: Effect of Termination and Cation Inversion on Structure and Stability*, J. Phys. Chem. C **124.52** (2020) 28520, DOI:10.1021/acs.jpcc.0c08297

K. C. L. Bauerfeind[†], J. Laun[†], M. Frisch, R. Kraehnert and T. Bredow, *Metal substitution in rutile TiO₂: segregation energy and conductivity*, J. Electron. Mater. **51.2** (2022) 609, DOI: 10.1007/s11664-021-09318-4.

K. C. L. Bauerfeind und T. Bredow, *Effect of cation configuration and solvation on the band positions of Zinc ferrite (100)*, Photochem. Photobiol. Sci. **21.6** (2022) 1091, DOI: 10.1007/s43630-022-00201-7

Mitautorin

D. H. Taffa, R. Dillert, A. C. Ulpe, K. C. Bauerfeind, T. Bredow, D. W. Bahnemann und M. Wark, *Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites ($M_xFe_{3-x}O_4$) for water splitting: a mini-review*, J. Photonics Energy **7.1** (2016) 012009, DOI: 10.1117/1.JPE.7.012009

A. C. Ulpe, K. C. Bauerfeind und T. Bredow, *Influence of spin state and cation distribution on stability and electronic properties of ternary transition-metal oxides*, ACS Omega **4.2** (2019) 4138, DOI: 10.1021/acsomega.8b03254

A. C. Ulpe, K. C. Bauerfeind, L. I. Granone, A. Arimi, L. Megatif, R. Dillert, S. Warfsmann, D. H. Taffa, M. Wark, D. W. Bahnemann und T. Bredow, *Photoelectrochemistry of Ferrites: Theoretical Predictions vs. Experimental Results*, Z. Phys. Chem. **234.4** (2020) 719, DOI: 10.1515/zpch-2019-1449

M. Frisch, J. Laun, J. Marquardt, A. Arinchtin, K. Bauerfeind, D. Bernsmeier, M. Bernicke, T. Bredow und R. Kraehnert, *Bridging experiment and theory: enhancing the electrical conductivities of soft-templated niobium-doped mesoporous titania films*, Phys. Chem. Chem. Phys. **23** (5 2021) 3219, DOI: 10.1039/D0CP06544G

[†] geteilte Erstautorenschaft

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	7
2.1	Mehrelektronenwellenfunktionen	7
2.2	Festkörperquantenchemie	8
2.2.1	Bloch-Theorem	9
2.2.2	Born-von Kármán-Randbedingungen	10
2.2.3	Monkhorst-Pack-Gitter	11
2.3	Dichtefunktionaltheorie (DFT) [50]	11
2.3.1	DFT-Jakobsleiter [56]	12
2.3.2	DFT+ U	15
2.3.3	Dispersionskorrekturen	17
2.4	Thermodynamische Korrekturen	19
2.5	Gibbs-Wulff-Theorem	20
2.6	Implizite Solvation mittels VASPsol	20
2.7	Magnetismus in Festkörpern [106, 107]	22
3	Phasenstabilität von TiO_2	25
3.1	Rutil, Anatas und Brookit	26
3.1.1	Struktur und Bandlücke	26
3.1.2	Methodentest an Rutil	28
3.2	Phasenstabilität von Rutil, Anatas und Brookit in der Literatur	30
3.2.1	Experiment	30
3.2.2	Auswahl an theoretischen Studien	30
3.3	Phasenstabilität mit (r2)SCAN(-D4[+U])	33
3.3.1	Relative Energie	33
3.3.2	Thermodynamische Beiträge der Gitterschwingungen	39
3.4	Verwendete Programmeinstellungen	41
4	OER-Katalysatorträger auf Basis von dotiertem Rutil-TiO_2	43
4.1	MO_2 in Rutilstruktur	45
4.2	Screening der Mischoxide mit hoher Konzentration	47
4.3	Konzentrationsabhängige Stabilität von Mischoxiden	49
4.4	Verwendete Programmeinstellungen	51

5	Spinelle - Festkörpereigenschaften von Zinkferrit	53
5.1	Spinelle	53
5.2	Zinkferrit-Festkörper - Struktur und magnetischer Zustand	54
5.3	Elektronische Eigenschaften von Zinkferrit	57
5.4	Verwendete Programme und Einstellungen	63
6	Stabilität niedrigindizierter Zinkferritoberflächen	65
6.1	Klassifizierung von Oberflächen anhand ihrer Geometrie	65
6.2	Untersuchungen zu Spinell(ferrit)oberflächen in der Literatur	68
6.3	Technische Details - Programmeinstellungen und Modellkonstruktion	70
6.3.1	Programmeinstellungen	70
6.3.2	Modellkonstruktion	71
6.4	Oberflächenstabilität von normalem und inversem Zinkferrit	73
6.5	Wasseradsorption	77
6.6	Wulff-Konstruktionen von Zinkferrit	79
7	Elektronische Eigenschaften der (100)-Oberfläche von Zinkferrit	83
7.1	Konvergenz der Bandlagen der freien (100)-Oberfläche	84
7.2	Einfluss von Kationenverteilung und impliziter Solvatation	87
7.3	Vergleich mit experimentellen Bandpotentialen	93
7.4	Verwendete Programmeinstellungen	96
8	Zusammenfassung und Ausblick	99
A	Anhang	101
A.1	$M_xTi_{1-x}O_2$ -Metalloxide	101
A.2	Zinkferrit	111
A.3	Projizierte Zustandsdichten mit Solvatationskorrektur für Bulk-Wasser	117
	Literatur	121
	Abkürzungsverzeichnis	147
	Abbildungsverzeichnis	149
	Tabellenverzeichnis	151
	Danksagung	153

Einleitung

Wie der Winter 2022/23 verdeutlicht hat, hängt das Wohlergehen der Menschen in Deutschland sowie die deutsche Wirtschaft stark von fossilen Energieträgern ab. Erneuerbare Energien stellen von Januar bis Juli 2023 im deutschen Strommix bereits 57,9 % der öffentlichen Nettostromerzeugung. Der Anteil der erneuerbaren Energien wird sich in Zukunft weiter erhöhen. Ein zentrales Problem stellt dabei die Speicherung der Energie dar. Da Wind- und Solarenergie nicht konstant in gleichem Maße zur Verfügung stehen, müssen Wege etabliert werden, um die Energie bei Stromspitzen zu speichern und bei Dunkelheit und Windstille wieder abzugeben. Eine attraktive Möglichkeit, überschüssige Energie in Form von Gasen zu speichern, ist die Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff



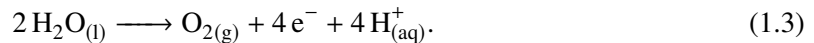
Diese Reaktion sowie die Umkehrreaktion sind frei von kohlenstoffhaltigen Abgasen. So gewonnener Wasserstoff kann als Rohstoff in der chemischen Industrie eingesetzt werden. Je nach Herstellung wird das farblose Gas Wasserstoff nach Farbe kategorisiert [1–3]. Weißer Wasserstoff tritt natürlich im geologischen Untergrund auf [2, 4]. Dieser reicht bei weitem nicht aus, um den globalen Wasserstoffbedarf zu decken. Zum jetzigen Zeitpunkt wird Wasserstoff überwiegend aus fossilen Brennstoffen, Erdgas und Kohle gewonnen [3]. Dieser wird als grauer Wasserstoff bezeichnet. Wenn das CO_2 bei der Herstellung von grauem Wasserstoff abgeschieden und gespeichert wird, bezeichnet man ihn als blau. Türkiser Wasserstoff entsteht bei der Methanpyrolyse. Dabei entsteht fester Kohlenstoff statt CO_2 . Wird der Reaktor mittels erneuerbarer Energien betrieben, ist das Verfahren CO_2 -neutral. Elektrolyse von Wasser wie in Gleichung (1.1) führt ebenfalls zu CO_2 -freien Abgasen. Wenn der verwendete Strom dazu aus erneuerbaren Energien stammt, dann wird der Wasserstoff als grün bezeichnet.

Für die Wasserspaltung in Gleichung (1.1) müssen bei Raumtemperatur (RT) und Normaldruck 286 kJ/mol aufgewendet werden. Diese Energie lässt sich, wie beim grünen Wasserstoff, durch Anlegen von elektrischer Spannung an eine Elektrolysezelle erzeugen. Es gibt vier verschiedene Arten von Elektrolysezellen. Alkalische Elektrolyse (AEL), Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (engl. *proton exchange membrane*, PEM-Elektrolyse), Festkörperoxid-Elektrolyse (engl. *solid oxide*, SOEL [5]) und Anionenaustauschmembran-Elektrolyse (engl. *anion exchange membrane*, AEM-Elektrolyse) [6]. SOEL-Zellen nutzen O^{2-} -Ionen als Ladungsträger. Bei der AEL, AEM und PEM werden H^+/OH^- als Ladungsträger verwendet. Daher finden AEL und AEM im stark alkalischen Milieu statt und PEM-Elektrolyse im stark sauren Milieu. In allen Elektrolysezellen besteht die Wasserspaltung aus

zwei Teilreaktionen, der Wasserstoffentwicklungsreaktion, engl. *hydrogen evolution reaction*, HER, und der Sauerstoffentwicklungsreaktion, engl. *oxygen evolution reaction*, OER. Die OER findet an der Anode statt, während an der Kathode die HER abläuft. Im sauren Bereich ist die HER eine Reaktion mit der Übertragung zweier Elektronen pro H_2



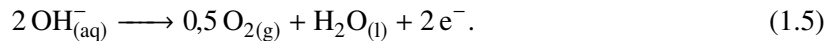
Im Gegensatz dazu involviert die OER die Übertragung von vier Elektronen, welche im Sauren eine sehr träge Kinetik aufweist [7]. Darüber hinaus besteht sie aus mehreren Teilschritten



In einem alkalischen Medium ändern sich diese Teilreaktionen. Bei der HER bilden sich OH^- -Ionen,



aus welchen bei der OER Sauerstoff entsteht



Zu den Teilschritten der OER gibt es sowohl im Sauren als auch im Alkalischen verschiedene vorgeschlagene Reaktionsmechanismen [8]. Aufgrund ihrer komplizierteren Reaktion und Kinetik ist die OER der entscheidende Schritt, welcher die Effizienz der PEM-Wasserspaltung bestimmt.

Unabhängig von der Wahl des pH-Wertes beträgt die minimal erforderliche Spannung für die Wasserspaltung bei RT 1,23 V. Zusätzlich dazu ist eine Aktivierungsenergie nötig, damit die Reaktionen in akzeptablem Zeitrahmen ablaufen. Diese Aktivierungsenergie wird als Überpotential η bezeichnet. Das Überpotential erhöht die Spannung, die zur Wasserspaltung benötigt wird, und führt somit zu einem Energieverlust. In neutralem oder alkalischem Medium ist das Überpotential der HER höher als im sauren Medium. Die OER weist deutlich geringere Überpotentiale im neutralen oder alkalischen Medium auf.

Eine möglichst geringe Überspannung stellt daher einen wichtigen Marker für geeignete Katalysatoren- bzw. Elektrodenmaterialien dar. Daneben ist die Stabilität der Materialien bei den aggressiven Reaktionsbedingungen ein wichtiger Aspekt. In SOEL-Zellen wird Wasserdampf bei hohen Temperaturen (700 °C – 900 °C) in Wasser gespalten. Sie sind für kontinuierliche Laufzeiten geeignet. Neben elektrischem Strom kann auch Abwärme anderer Prozesse als Energiequelle verwendet werden. Die Zellen sind nach aktuellem Stand jedoch zu kurzlebig [9].

Dahingegen ist die AEL ein industriell etablierter Prozess [10]. Als Elektrolyt wird gewöhnlich Kaliumhydroxid (KOH) verwendet und die beiden Halbzellen werden von einem OH^- -permeablen Diaphragma getrennt, welches zudem die Produktgase voneinander trennt. Für HER und OER können Verbindungen unedler Metalle als Katalysatoren verwendet werden. Bei der HER kommen z.B. MoS_2 - oder Ni_2P -Nanopartikel zum Einsatz [11] und bei der OER ist Raney-Nickel [12] ein erprobter Katalysator. Problematisch bei der AEL ist das durch den flüssigen Elektrolyten bedingte große Zelldesign [13]. Zudem kann der Druck nicht erhöht werden, da zu große Gasdiffusion zwischen Anoden- und Kathodenhalbraum zu spontanen Knallgasreaktionen führen kann. Auch sind AEL-Zellen (noch) nicht dazu geeignet, um mit den Lastschwankungen zu operieren, die mit der Verwendung von erneuerbaren Energien einhergehen.

Dagegen sind PEM-Elektrolyseure nicht empfindlich gegenüber Lastschwankungen. Hier ist die Membran ein Festelektrolyt aus einem protonendurchlässigen Polymer. Durch die Dichtigkeit der Protonenaustauschmembran (z.B. Nafion) lässt sich der Druck erhöhen, um ein kompaktes Zelldesign zu verwirklichen. Anode und Kathode sind unmittelbar auf beiden Seiten der Membran angebracht, sodass die Diffusionswege erheblich verkürzt werden.

Die AEM-Wasserelektrolyse versucht die Vorteile der AEL und PEM-Elektrolyse zu kombinieren, jedoch wird momentan noch an hinreichend korrosionsstabilen und gleichzeitig hinreichend ionenleitenden Membranen geforscht [14–16]. Das Ziel, die Vorteile von AEL und PEM zu kombinieren, begründet sich im Nachteil der PEM, den benötigten teuren Katalysatormaterialien. Mit Platin, Pt, existiert für die HER an der Kathode ein Katalysator, der eine verschwindend geringe Überspannung aufweist [17]. Pt kommt, wie andere Metalle der Platingruppenmetalle (PGM), selten in der Erdkruste vor und ist daher sehr teuer [3, 18]. Zur Reduzierung des Pt-Gehalts werden Kohlenstoffträgermaterialien mit Pt beschichtet. Auch kann das Pt-Loading bei ähnlicher katalytischer Performanz signifikant verringert werden [19]. Über das Platin hinaus benötigt eine PEM-Zelle auch für die Anode ein PGM. Unter den Reaktionsbedingungen der sauren OER zeigen Ru- und Ir-Oxide die beste Aktivität als Katalysatoren [20]. IrO₂ ist jedoch korrosionsstabiler. Iridium ist zehnmal seltener als Platin [21–23]. Primärquellen befinden sich im Ural und Südafrika, wo Iridium als Nebenprodukt der Pd- und Pt-Förderung anfällt [18]. Sowohl die Kosten als auch die Verfügbarkeit von Iridium stellen daher ein essentielles Problem dar. Die Nationale Wasserstoffstrategie nimmt 2050 einen jährlichen H₂-Verbrauch von 110 TWh bis 380 TWh-Äquivalenten an [24]. Dazu werden pro Jahr je nach Erzeugungsweg 2–34 t Iridium benötigt [25]. Jedoch betrug 2020 die Weltjahresproduktion an Ir circa 8 t [3]. Der deutsche Ir-Bedarf betrug 2018 0,01 t [25]. Eine eklatante Reduzierung der benötigten Ir-Mengen ist für die Umstellung auf grünen Wasserstoff daher unerlässlich. Beim aktuell gängigen Verfahren zur Herstellung von PEM-Elektrolyseuren werden die Ru/IrO_x-Katalysatoren als kleine Partikel auf leitfähigen, korrosionsstabilen Katalysatorträgern aufgebracht. Kohlenstoffbasierte Materialien, welche häufig in der Elektrokatalyse angewendet werden, zersetzen sich unter den hohen Spannungen der PEM-OER [20, 26]. Alternativ werden leitende Oxide auf der Basis von Sn, W und Ti verwendet [27].

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf Ti-basierten leitenden Oxidmaterialien. Reines Titandioxid, TiO₂, ist ein Halbleiter, wie in Kapitel 3 näher ausgeführt wird. Um leitfähige leitfähige Ti-Oxide zu erhalten, müssen entweder substöchiometrische Oxide verwendet werden oder durch Metalldotierung leitende Mischoxide M_xTi_{1-x}O₂ hergestellt werden [27]. Das thermodynamisch stabilste natürlich vorkommende Polymorph von TiO₂ ist Rutil, welches zudem eine kleinere elektronische Bandlücke als die Polymorphe Anatas und Brookit aufweist. Daher werden Mischoxide in Rutilstruktur als mögliche OER-Katalysatorträgermaterialien untersucht.

Alle Untersuchungen dieser Arbeit werden mit quantenchemischen Methoden *in silico* durchgeführt. *In silico*-Methoden erlauben Einblicke in Materialeigenschaften, wie z.B. definierte Oberflächenterminierungen, welche experimentell nur unter hohem Material-, Kosten- und Geräteaufwand oder gar nicht zugänglich sind. Sie eignen sich auch für Screenings zur Vorauswahl möglicher neuer Materialien [28, 29], um den Materialverbrauch in experimentellen Laboruntersuchungen zu verringern.

Zur Methodenetablierung für die Untersuchung der Rutil-Mischoxide wird zunächst die Stabilität der stabilsten natürlich vorkommenden TiO₂-Polymorphe Rutil, Anatas und Brookit in Kapitel 3 mit quantenchemischen Methoden untersucht. Auf Basis dieser Erkenntnisse folgt in Kapitel 4 die Untersuchung von Rutil-abgeleiteten Mischoxiden M_xTi_{1-x}O₂. Dazu werden mit verschiedenen quantenchemischen Methoden bei festgelegtem Substitutionsgrad x ermittelt, welche Metalle M eine

festen Lösung in Rutilstruktur bilden. Bei vielversprechenden Kandidaten, welche elektrische leitfähig sind, wird die konzentrationsabhängige Mischoxidbildung und die relative Phasenstabilität von M-substituiertem Rutil und Anatas untersucht. Für weitergehende Untersuchungen anderer Eigenschaften der $M_x Ti_{1-x} O_2$ OER-Katalysatorträgermaterialien seien interessierte Lesende auf die Untersuchungen von Joachim Laun [30, 31] und Anna Gomer [32] verwiesen, welche gemeinsam mit der Autorin ein Teil des BMBF-Forschungsprojekts „ATOKAT: Atomar dünn beschichtete poröse Elektroden als neuartige Katalysatoren für die Wasser-Elektrolyse“ bearbeiteten.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich weiterhin mit der Wasserspaltung zur H_2 -Erzeugung, jedoch in Hinblick auf eine Technologie, die noch nicht kommerziell verfügbar ist. Bei der elektrolytischen Wasserspaltung wird elektrische, aus erneuerbaren Quellen gewonnene Energie, zur Erzeugung von H_2 (und O_2) verwendet. Somit ist sie ein zweistufiger Prozess. Bei jedem zusätzlichen Schritt in einem (Power-to-X-)Prozess geht Energie verloren. Daher ist die direkte Nutzung von Sonnenenergie, die energiereichste erneuerbare Energiequelle, ohne den Umweg über Photovoltaikstrom zum Spalten von Wasser das Ziel. 1972 wurde von Honda und Fujishima beobachtet, dass sich Wasser mittels Einstrahlung von Licht an TiO_2 in H_2 und O_2 spaltet [33]. Dieser Vorgang wird als photokatalytische bzw. photoelektrochemische (PEC) Wasserspaltung bezeichnet. Der notwendige Katalysator ist hier nicht leitend, sondern halbleitend. Bei der solaren Wasserspaltung wird der interne photoelektrische Effekt ausgenutzt: Ein Photon wird von einer Halbleiterelektrode absorbiert und erzeugt dort ein Elektron-Loch-Paar (e^-h^+ -Paar). Dieses e^-h^+ -Paar kann in einem ungünstigen Verlustprozess unter Wärmeentwicklung rekombinieren oder wird in einem internen elektrischen Feld separiert. Dadurch kann das h^+ an einem anderen Ort der Elektrodenoberfläche eine Elektrolytlösungskomponente, z.B. H_2O oder OH^- , oxidieren, während das e^- Protonen (H^+) zu Wasserstoff (H_2) reduziert. Dabei muss die Bandlücke des Photokatalysators wieder mindestens 1,23 eV betragen, um die thermodynamisch notwendige Energie zur Wasserspaltung aufzubringen. Aufgrund substanzieller Überspannung durch kinetische Effekte an beiden Elektroden wird eine höhere Spannung benötigt, sodass 1,8 V als realistische Minimalspannung angesehen werden kann [34]. Zusätzlich zu einer geeigneten Bandlücke müssen die Bandkanten, also die Energien der Valenz- und Leitungsbänder, unter in-situ-Bedingungen in einer geeigneten energetischen Position in Relation zu den Redoxpotentialen der anodischen OER und kathodischen HER liegen [35]. Als Kathode fungieren p-Halbleiter mit Elektronen als Ladungsträger, während an der Anode n-Halbleiter mit Löchern als Ladungsträger verwendet werden. Die verwendeten Halbleiter müssen unlöslich und (photo)korrosionsstabil sein. Trotz intensiver Forschung gibt es bis heute kein Material, das gleichzeitig alle diese Voraussetzungen erfüllt. In diesem Teil der Arbeit werden daher bislang wenig beachtete Übergangsmetalloxide des Eisens mit diesem Fokus untersucht.

Da zu Beginn des Forschungsprojekts Hämatit, $\alpha-Fe_2O_3$, bereits umfassend experimentell untersucht wurde und die Limitierungen seiner Eignung als PEC-OER-Katalysator bekannt sind [36], wird in der vorliegenden Arbeit die Klasse der Spinellferrite, $M_xFe_{3-x}O_4$, untersucht. M ist hier Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und $x = 1$. Spinellferrite mit Erdalkalimetall-M sind häufig p-Halbleiter, welche für die HER und CO_2 -Reduktion geeignet sind, während $M_xFe_{3-x}O_4$ mit Übergangsmetall-M eher n-Halbleiter und damit mögliche OER-Katalysatoren sind [37]. Die zum Projektbeginn vorliegenden experimentellen und theoretischen Studien, welche unter Mitwirkung der Autorin in Referenz [38] zusammengetragen wurden, berichten über vielversprechende Bandlücken und, soweit vorhanden, Bandpositionen für die PEC-Wasserspaltung bei MFe_2O_4 mit $M = Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$. Wie in Kapitel 5 eingehender erläutert wird, treten bei der Untersuchung von Spinellferritfestkörpern zwei Variablen auf: die Kationenverteilung (M und Fe können Plätze tauschen) und die Spinkopplung der Übergangsmetallkationen. Für $M = Mg, Zn$ koppeln einzig die Spins der Fe^{3+} -Ionen.

Auch die quantenchemischen Methoden, die zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von stark korrelierten Übergangsmetallionen benötigt werden, sind keinesfalls trivial. Über einen langen Zeitraum basierten theoretische Vorhersagen von Bandlücken und -positionen einzig auf der Interpretation von Einteilchenenergien, überwiegend auf der Basis von Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Ergebnissen. Kontroversen bezüglich der physikalischen Bedeutung der Energien besetzter und unbesetzter Kohn-Sham (KS)-Orbitale werden in der Literatur diskutiert [39, 40]. Standardfunktionale basieren auf der *Generalized Gradient Approximation* (GGA)-Näherung, vgl. Abschnitt 2.3.1, und beschreiben die Energien der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale von Festkörpern unzureichend. Wie in Kapitel 2 detailliert diskutiert wird, kommen in dieser Arbeit die semi-empirische DFT+*U*-Methode und Hybridfunktionale zum Einsatz. Globale Hybridfunktionale mischen einen Teil exakten Hartree-Fock-Austausch mit einem Dichtefunktional. Hier kommen im Laufe des Projektes für Festkörper veröffentlichte dielektrizitätsabhängige selbstkonsistente (globale) Hybridfunktionale zum Einsatz [41]. Diese sind in der Lage, die elektronischen Eigenschaften von $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Sc-Zn}$)-Spinelferritfestkörpern [42] hinreichend genau vorherzusagen. Für noch genauere Untersuchungen werden Quasipartikelmethoden wie die GW-Näherung in Kombination mit Bethe-Salpeter-Gleichungen für angeregte Zustände benötigt. Letztere wurden für Spinelferrit-Festkörper umfassend in der Dissertation Anna Ulpes [43] untersucht. Festkörperuntersuchungen auf Hybrid- oder GW-Niveau sind in der Lage, Bandlücken vorherzusagen. Für die quantitative Vorhersage absoluter Bandenergien relativ zum Vakuum müssen geeignete Oberflächenmodelle entwickelt werden. In dieser Arbeit wird dazu ZnFe_2O_4 als Modellsystem untersucht. Nach der Untersuchung der Festkörpereigenschaften in Kapitel 5, wird in Kapitel 6 die stabilste Oberflächenterminierung ermittelt.

Dabei wird sowohl die Stabilität von niedrigindizierten Oberflächen mit normaler Kationenverteilung und mit Austausch von Fe- und Zn-Ionen untersucht. Wie dort detailliert dargelegt wird, ist wegen der Polarität von Spinelloberflächen die Modellkonstruktion ein wichtiger Faktor. Auch der Einfluss der Wasseradsorption wird untersucht. Da für die photokatalytische Aktivität nicht nur die Bandlücke, sondern auch geeignete Bandpositionen der Leitungsbandminima und Valenzbandmaxima in Relation zu den Redoxpotentialen der HER und OER eine notwendige Voraussetzung sind, wurden schlussendlich die Bandpositionen der stabilsten ZnFe_2O_4 -Oberfläche in Kapitel 7 untersucht. Auch hier wurde der Effekt von Kationenaustausch sowie der Einfluss impliziter und expliziter Solvation berücksichtigt. Beim Vergleich der berechneten Bandpositionen mit experimentell gemessenen Bandpotentialen zeigt sich, dass die gewählten Methoden und Modelle gut geeignet sind, die experimentelle Verteilung der Werte wiederzugeben und somit für zukünftige Untersuchungen der Bandpositionen von Übergangsmetalloxiden verwendet werden können.

Theoretischer Hintergrund

Im ersten Kapitel werden die Grundlagen der quantenchemischen Methoden für Mehrteilchensysteme und Festkörper beschrieben, die in dieser Arbeit angewendet werden. Nach der Einführung der Schrödingergleichung, Abschnitt 2.1, werden in Abschnitt 2.2 die Grundlagen der Festkörperquantenchemie besprochen. Es folgen Methoden der Dichtefunktionaltheorie, Abschnitt 2.3, sowie kurze Übersichten zu Thermodynamik, Magnetismus und impliziter Solvation.

2.1 Mehrelektronenwellenfunktionen

Das quantenchemische Grundproblem dieser Arbeit, welches es zu lösen gilt, ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi . \quad (2.1)$$

Bei Anwendung des Hamiltonoperators \hat{H} auf die Wellenfunktion Ψ eines Systems ergibt sich die Gesamtenergie E . Besteht das System aus M Kernen A, B mit den Positionen \mathbf{R}_A und N Elektronen i, j mit den Positionen \mathbf{r}_i , dann lautet \hat{H} in atomaren Einheiten

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} . \quad (2.2)$$

M_A ist das Verhältnis der Masse des Kerns A zur Elektronenmasse und Z_A ist die Kernladungszahl von A . Gleichung (2.2) kann mit der Born-Oppenheimer-Näherung, die in allen Programmen dieser Arbeit verwendet wird, vereinfacht werden.

Sie setzt voraus, dass sich die Elektronen im Feld der unbewegten Kerne bewegen, weil die Kerne um mehrere Größenordnungen schwerer sind als die Elektronen. Damit kann die kinetische Energie der Kerne von der der Elektronen entkoppelt und vernachlässigt sowie die Kern-Kern-Abstoßung als konstant angesehen werden. Der so vereinfachte Hamiltonoperator, Gleichung (2.3), wird als elektronischer Hamiltonoperator \hat{H}_{el} bezeichnet und lautet

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} . \quad (2.3)$$

\hat{H}_{el} beinhaltet die kinetische Energie der Elektronen ∇_i^2 , das elektrostatische Potential zwischen Elektronen und Kernen $v(\mathbf{r}_i)$ sowie die Coulomb-Abstoßung der Elektronen.

Die Gesamtwellenfunktion des Systems wird als Slaterdeterminante angesetzt, welche die Ununterscheidbarkeit und Antisymmetrie berücksichtigt. Die Einträge der Slaterdeterminante sind Einelektronenfunktionen $\phi_k(i)$. $\phi_k(i)$ ist das vom i -ten Elektron besetzte k -te Spinorbital. Spinorbitale sind Produkte von Raumorbitalen $\varphi_k(\mathbf{r})$ und der Spinfunktion $\sigma(i)$ des Elektrons

$$\phi_k(i) = \varphi_k(\mathbf{r})\sigma(i) \quad \text{mit } \sigma(i) = \alpha, \beta. \quad (2.4)$$

Dabei steht α für Up-Spin und β für Down-Spin, im Folgenden auch mit \uparrow und \downarrow gekennzeichnet. Zusätzlich zur Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung und der adiabatischen Näherung werden relativistische Effekte vernachlässigt.

2.2 Festkörperquantenchemie

Ein perfekter Festkörper lässt sich als dreidimensional unendliche periodische Anordnung von Atomen betrachten, die relativ zu Gitterpunkten angeordnet sind. Die Positionen der Gitterpunkte werden durch Gittervektoren \mathbf{T} beschrieben, die Linearkombinationen der primitiven Gittervektoren sind

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.5)$$

Das von den primitiven Gittervektoren \mathbf{a}_i aufgespannte Parallelepiped wird als primitive Einheitszelle, engl. *primitive unit cell*, PUC, bezeichnet. Sie enthält genau einen Gitterpunkt. Die Atome der PUC bilden die Basis des Kristalls. Die Einheitszelle, welche die gesamte Symmetrie des Kristalls beschreibt und mehr als einen Gitterpunkt enthalten kann, ist die konventionelle oder kristallographische Einheitszelle, engl. *conventional unit cell*, CUC, welche Z Formeleinheiten enthält.

In festkörperquantenchemischen Rechnungen wird häufig das reziproke Gitter mit den Gittervektoren \mathbf{b}_i ($i \in [1, 2, 3]$) verwendet. Sie stehen via

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.6)$$

mit dem Kronecker-Delta δ_{ij} im Verhältnis zu \mathbf{a}_j . Es gilt

$$\mathbf{b}_k = \frac{2\pi[\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j]}{V_{PUC}}. \quad (2.7)$$

Die Vektoren \mathbf{b}_i spannen ein reziprokes Gitter \mathbf{G} auf

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad \text{mit } m_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.8)$$

Anstelle des Parallelepipeds der reziproken Gittervektoren wird als Elementarzelle die erste oder irreduzible Brillouin-Zone, IBZ, gewählt. Zu ihrer Konstruktion wird zunächst der zentrale Gitterpunkt mit seinen nächsten Nachbarn verbunden. Die Verbindungsgeraden werden durch senkrecht dazu stehende Ebenen halbiert wodurch eine Zelle entsteht, welche die Symmetrie des Kristalls widerspiegelt. Mit dieser Konstruktionsmethode wird im Realraum die Wigner-Seitz-Zelle erhalten.

2.2.1 Bloch-Theorem

Im unendlichen Kristall befinden sich die Elektronen in einem periodischen Potential, für welches gilt

$$v(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r} + \mathbf{T}) . \quad (2.9)$$

Da der Hamiltonoperator und der Translationsoperator kommutieren, haben $\phi(\mathbf{r})$ und $\phi(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ denselben Eigenwert. Allgemein gilt deswegen

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \chi(\mathbf{T})\phi(\mathbf{r}) . \quad (2.10)$$

Dabei ist $\chi(\mathbf{T})$ der Phasenfaktor, für welchen $|\chi(\mathbf{T})|^2 = 1$ gilt. Mit den beliebigen Vektoren \mathbf{k} im reziproken Raum lässt sich Gleichung (2.10) als

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}}\phi(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

darstellen. Blochfunktionen der Form

$$\phi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

erfüllen Gleichung (2.11). $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ist eine ebene Welle. Für die gitterperiodische Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ gilt

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) . \quad (2.13)$$

Dabei bestimmt die Wahl der gitterperiodischen Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (vgl. Gleichung (2.13)) die Art des Basissatzes. Sie kann als inverse Fouriertransformation translationsäquivalenter Atomorbitale μ angesetzt werden. Atomzentrierte Basissätze werden im Programmpaket CRYSTAL [44] verwendet, welches in Kapitel 5 bis 7 angewendet wird. Dort entspricht u_{μ} einem Atomorbital μ eines Atoms der Einheitszelle sowie den entsprechenden Atomorbitalen aller translationsäquivalenten Atome. Für die Blochfunktionen des Atoms A an der Position \mathbf{r}_A gilt deswegen

$$\begin{aligned} \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mu}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}}\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Kristallorbitale $\varphi_a^{\mathbf{k}}$ lassen sich durch einen Ansatz gitterperiodischer Linearkombinationen von Blochfunktionen (engl. *linear combination of Bloch functions*, LCBF)

$$\varphi_a^{\mathbf{k}} = \sum_{\mu} c_{\mu a}^{\mathbf{k}}\phi_{\mu}^{\mathbf{k}} \quad (2.15)$$

beschreiben. Alternativ lässt sich $u_{\mathbf{k}}$ als Fourierentwicklung ebener Wellen, engl. *plane waves*, PW, der reziproken Gittervektoren \mathbf{G} , vgl. Gleichung (2.8), darstellen

$$u_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}} . \quad (2.16)$$

In atomaren Einheiten wird der Basissatz durch $|\mathbf{G}|^2 \leq E_{Cut}$ begrenzt. Die Cutoff-Energie E_{Cut}

entspricht der maximalen kinetischen Energie, welche in der PW-Basis berücksichtigt wird. Dieses Vorgehen entspricht einer Fourierreihenentwicklung der Wellenfunktion. Dadurch, dass ebene Wellen $e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ und $e^{-i\mathbf{G}'\mathbf{r}}$ orthogonal sind, sind beliebige Entwicklungen möglich. Das Programmpaket VASP [45], welches ebenfalls in dieser Arbeit angewendet wird, verwendet PW-Basissätze. Dabei wird die Projector-Augment-Wave (PAW) Methode nach Blöchl[46] in der Variante von Joubert und Kresse [47] angewendet. Sie teilt die Einelektronenwellenfunktion in eine niederfrequente pseudo-Wellenfunktion für die Valenzelektronen und einen hochfrequenten lokalisierten Beitrag in der Kernregion auf [48].

2.2.2 Born-von Kármán-Randbedingungen

Bisher wurden Kristalle als unendlich ausgedehnt angenommen. Trotz der großen Anzahl an Atomen sind reale Kristalle endlich und werden von Oberflächen begrenzt. Mittels der periodischen Randbedingungen nach Born und von Kármán können die endlichen Kristalle als unendliche Systeme dargestellt werden, deren Wellenfunktionen translationsinvariant sind

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{A}) \quad \text{mit } \mathbf{A} = \sum_i^3 \mathbf{A}_i. \quad (2.17)$$

Dabei gilt $\mathbf{A}_i = N_i \mathbf{a}_i$ und $N_i \in \mathbb{N}$. Die Region des Festkörpers, die betrachtet wird, wird als Hauptregion bezeichnet. Sie enthält N

$$N = N_1 N_2 N_3 \quad \text{mit } N \in \mathbb{N} \quad (2.18)$$

Elementarzellen. Wird das Bloch-Theorem, Gleichung (2.11), auf Gleichung (2.17) angewendet, ist nun

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{A}} \psi(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Gleichung (2.17) kann nur erfüllt werden, wenn $e^{i\mathbf{k}\mathbf{A}} \stackrel{!}{=} 1$. Also gilt

$$1 = e^{i\mathbf{k} \sum_j^3 \mathbf{a}_j N_j} \quad (2.20)$$

$$= e^{i \sum_{j=1}^3 \kappa_j \mathbf{b}_j \mathbf{a}_j N_j} \quad (2.21)$$

$$= e^{i \sum_{j=1}^3 \kappa_j 2\pi N_j} \quad (2.22)$$

Daraus folgt für κ_j

$$\kappa_j N_j = n \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z} \quad (2.23)$$

Mit Gleichungen (2.20) bis (2.23) wurden Beschränkungen für erlaubte reziproke Vektoren κ eingeführt:

$$\kappa = \sum_j^3 \kappa_j \mathbf{b}_j \quad \text{mit } \kappa_j \in \mathbb{Q}. \quad (2.24)$$

Auch Gleichung (2.24) lässt unendlich viele Werte für κ_j und damit κ zu. Jedoch ist der Phasenfaktor 2π -periodisch. Dadurch lässt sich κ auf die IBZ, vgl. Abschnitt 2.2, beschränken.

2.2.3 Monkhorst-Pack-Gitter

Monkhorst und Pack [49] ermöglichen mit dem nach ihnen benannten Gitter eine praktische Umsetzung der Born-von Kármán-Randbedingungen. Die reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_i werden mit sogenannten Shrinking-Faktoren s_i , $i \in [1, 2, 3]$, in möglichst gleich große Abschnitte unterteilt

$$\frac{\mathbf{b}_1}{s_1}, \frac{\mathbf{b}_2}{s_2}, \frac{\mathbf{b}_3}{s_3}. \quad (2.25)$$

So wird eine Anzahl erlaubter Wellenvektoren ausgewählt, welche die Anzahl der κ -Punkte beschränkt. Ferner werden nur symmetrieeinäquivalente Punkte der IBZ betrachtet und somit der Rechenaufwand weiter reduziert.

2.3 Dichtefunktionaltheorie (DFT) [50]

Die einfachste Wellenfunktionsmethode, Hartree-Fock, skaliert bei einer Anzahl von N Elektronen mit N^4 . Für Systeme mit großer Anzahl an Elektronen ist dies nicht praktikabel. Anstelle der Wellenfunktion lässt sich auch eine andere Größe zur Beschreibung der Grundzustandsenergie heranziehen, die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. Die Elektronendichte entspricht dem Betragsquadrat der Wellenfunktion

$$\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N. \quad (2.26)$$

Die Elektronendichte hängt unabhängig von der Anzahl der Elektronen allein von den drei Raumkoordinaten \mathbf{r} ab. Zwei Theoreme Hohenbergs und Kohns ermöglichen es, die Grundzustandsenergie aus der Elektronendichte zu berechnen [51]. Das erste Theorem besagt, dass die Grundzustandsdichte $\rho(\mathbf{r})$ eines gebundenen Systems wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential $v(\mathbf{r})$ dieses Potential eindeutig definiert. Somit gibt es ein universelles Funktional F , welches die Elektronendichte mit der exakten Grundzustandsenergie $E_{exakt,0}$ verknüpft:

$$E_{exakt,0} = F[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.27)$$

Im zweiten Theorem wird das Variationsprinzip etabliert. Wird die Energie mit einer Test-Elektronendichte, $\rho(\mathbf{r})_{test}$, berechnet, ist sie stets größer oder gleich der (im Rahmen der angewendeten Näherungen) exakten Grundzustandsenergie

$$F[\rho(\mathbf{r})_{test}] \geq E_{exakt,0}. \quad (2.28)$$

Das exakte Funktional F , welches die Elektronendichte mit der Energie verknüpft, ist jedoch immer noch unbekannt. Kohn und Sham führten analog zur Hartree-Fock-Theorie die Näherung ein, dass die Elektronen nicht miteinander wechselwirken und sich jedes Elektron im effektiven Kohn-Sham-Einteilchenpotential v_{eff} bewegt [52]. Damit gilt die Einteilchen-Gleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

mit den Kohn-Sham-Orbitalen $\phi_i(\mathbf{r})$ und den zugehörigen Energieeigenwerten ε_i . Mit diesen gilt für die Gesamtelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ der N Elektronen

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.30)$$

Analog zur Hartree-Fock-Methode [53] lässt sich mit einer Startelektronendichte $v_{eff}(\mathbf{r})$ konstruieren, Gleichung (2.29) für ϕ_i lösen und ρ mittels Gleichung (2.30) iterativ variationell bestimmen. v_{eff} setzt sich aus dem externen Potential $v(\mathbf{r})$, sowie der Coulomb- und Austausch-Korrelationswechselwirkung zusammen

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

$v_{xc}(\mathbf{r})$ beschreibt das Austausch-Korrelationspotential, das den Elektronenaustausch und die Korrektur der kinetischen Energie wechselwirkender Elektronen enthält. Mit Gleichung (2.31) lässt sich die Grundzustandsenergie als

$$E = \sum_i \varepsilon_i + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})dV - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.32)$$

ausdrücken. Mit exakten E_{xc} und v_{xc} sind im Prinzip alle Vielkörperterme berücksichtigt. Die Coulombabstoßung der Elektronen sowie die Austauschwechselwirkungen von Elektronen mit gleichem Spin führen zu einer verringerten Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Nähe eines anderen Elektrons anzutreffen. Ersteres wird auch als Fermi-Loch bezeichnet, im Ganzen spricht man vom Austausch-Korrelationsloch [54]. Der xc -Term lässt sich formal als die halbe Coulombwechselwirkung jedes Elektrons mit seinem Austausch-Korrelationsloch in einem Doppelintegral über den Raum beschreiben [55]. Jedoch sind die genauen Terme, wie auch das exakte Funktional, unbekannt.

Somit müssen Näherungen für E_{xc} und v_{xc} getroffen werden. Resultieren die Näherungen in semilokal funktionalen, wird das Doppelintegral durch ein einfaches approximiert. Neben dieser Vereinfachung bestimmt die Güte der getroffenen Näherungen die Aussagekraft der KS-DFT-Rechnungen mit Hinblick auf verschiedene Eigenschaften. Anders als die Wellenfunktionstheorie lässt sich DFT nicht systematisch verbessern. Eine mögliche Klassifizierung der Näherungen gibt die in Abschnitt 2.3.1 folgende „Jakobsleiter der DFT“ nach Perdew [56]. Es bleibt anzumerken, dass sich sowohl bei der Hartree-Fock-Methode als auch im Rahmen der DFT die Elektronen im gemittelten Feld aller Elektronen befinden, man spricht von engl. *mean-field* Methoden.

2.3.1 DFT-Jakobsleiter [56]

Beim Bild der Jakobsleiter werden die getroffenen Näherungen auf Sprossen angeordnet, welche von der „Hartree-Hölle“ zum „Himmel der chemischen Genauigkeit“ klettern. Im folgenden werden die Näherungen von E_{xc}

$$E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}([\rho \uparrow, \rho \downarrow]; \mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

besprochen. Durch die Pfeile wird der Spinzustand σ angezeigt, $\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}$ ist die Austausch-Korrelationsdichte und ϵ_{xc} ist die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron.

Da in E_{xc} beide Spins berücksichtigt werden, wird die erste Sprosse der Leiter von der lokalen

Spindichtennäherung, LSDA, engl. *local spin density approximation*, gebildet. Bei ausschließlich gepaarten Elektronen spricht man von LDA, engl. *local density approximation*. Grundlage der L(S)DA ist das homogene Elektronengas. Die Spindichten $\rho \uparrow, \rho \downarrow$ sowie die Austausch-Korrelationsenergie sind ebenfalls homogen. L(S)DA ist eine valide Näherung für die Valenzdichten in Metallen.

$$E_{xc}^{L(S)DA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

Auf der zweiten Sprosse der Leiter stehen Funktionale der engl. *generalized gradient approximation*, GGA. Hier wird nicht nur die lokale Dichte, sondern auch ihre erste Ableitung berücksichtigt.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}), \nabla \rho \uparrow(\mathbf{r}), \nabla \rho \downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Grundlage ist ein inhomogenes Elektronengas. Bei der Entwicklung der Parameter von (GGA-) Funktionalen wird entweder die Reproduktion der Eigenschaften von Testsätzen chemischer Verbindungen gewählt oder aber versucht, bekannte physikalische Gesetzmäßigkeiten zu erfüllen. Eines der am häufigsten verwendete GGA-Funktional ist PBE, das Perdew-Burke-Enzerhoff-Funktional [57]. Neben PBE findet auch das Perdew-Wang-Funktional, PWGGA oder PW91 [58], Anwendung in dieser Arbeit.

Zur weiteren Verbesserung von E_{xc} werden auf der dritten Sprosse der Leiter meta-GGAs eingeführt. Diese ziehen neben den Dichtegradienten auch die kinetischen Energiedichten $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$ heran. $\tau_{\sigma}(\mathbf{r})$ wird aus den besetzten Kohn-Sham-Orbitalen konstruiert

$$\tau_{\sigma} = \sum_i^{occ} \frac{1}{2} |\nabla \phi_{i,\sigma}|^2. \quad (2.36)$$

Es gilt

$$E_{xc}^{MGGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{MGGA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}) d\mathbf{r}. \quad (2.37)$$

L(S)DA ist ein lokales Funktional der Dichte, GGA ist ein semilokales Funktional der Dichte. Meta-GGA ist ein nichtlokales Funktional der Dichte aber ein semilokales Funktional der Orbitale.

Ein Vertreter der empirischen meta-GGA-Funktionalen ist die von Truhlar entwickelte Minnesota-Familie, stellvertretend sei M06-L erwähnt [59]. Gebräuchliche nicht-empirische meta-GGAs sind TPSS, nach Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria, [60] oder das „Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional“, SCAN [55], sowie seine zweite Revidierung, r^2 SCAN [61]. SCAN erfüllt alle 17 exakten Bedingungen, die für meta-GGAs bekannt sind. Trotzdem wies es in einigen Implementierungen numerische Instabilität auf, welche mit der zweiten Revision, r^2 SCAN behoben wurden.

In der KS-DFT wird die Energie als Funktional der Einteilchen(spinn)dichte beschrieben, daher ist es nicht möglich, die Coloumb-Wechselwirkung zweier Elektronen von der Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst zu unterscheiden. Dies wird als Selbstwechselwirkungsfehler, engl. *self interaction error*, SIE, bezeichnet. Der SIE kann mit den getroffenen Näherungen für E_{xc} nicht vollständig korrigiert werden. Die unvollständige Korrektur führt zu artifizell erhöhten Energien der besetzten Orbitale, die damit das Ionisierungspotential unzureichend beschreiben.

Neben dem SIE stellt auch die starke Delokalisierung der Elektronen in den KS-Dichtefunktional-

näherungen ein Problem dar. Wird in einem schwach wechselwirkenden System mit energetisch ähnlichen Zuständen ein Elektron entfernt, delokalisiert das entstandene Loch über viele Zustände. Dadurch wird die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem System zu entfernen, das Ionisierungspotential, unterschätzt. Ebenfalls führt das Austausch-Korrelationsloch dazu, dass das tiefste unbesetzte Orbital stabilisiert wird [40]. In Kombination führen diese drei Effekte also dazu, dass elektronische Bandlücken von KS-DFT systematisch unterschätzt werden.

Auf der nächsten Sprosse der Jakobsleiter wird GGA daher ein Anteil α an Hartree-Fock-Austausch, E_x^{HF} , beigemischt, um diesen Effekten gegen zu wirken. Dies wird als Hybrid-DFT bezeichnet, mit

$$E_{xc}^{Hybrid} = E_{xc}^{GGA} + \alpha(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) . \quad (2.38)$$

Gleichung (2.38) beschreibt ein globales Hybridfunktional, welches unabhängig vom Abstand der Elektronen im ganzen Raum denselben Anteil an Fock-Austausch anwendet. Eines der meistverwendeten globalen Hybridfunktionale ist B3LYP [62]. Weit verbreitet ist zudem PBE0, PBE mit 25% Fock-Austausch [63]. In dieser Arbeit findet das PW1PW-Funktional, PWGGA mit 20% Fock-Austausch, Anwendung [64, 65].

Es ist möglich, den Coulomb-Operator von Hybridfunctionalen nach Abstandskriterien abzuschirmen, dies wird als engl. *range separated hybrid*, RSH, bezeichnet. RSH werden in kurz- (short range), mittel- (middle range) und langreichweitige (long range) Funktionale unterteilt.

Auch die Wahl von α kann mittels physikalischer Konstanten oder empirisch anhand von Benchmarktestsätzen bestimmt werden. Für nichtmetallische kondensierte Systeme ist die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung und damit auch α proportional zum Inversen der statischen Dielektrizitätskonstante ε [66]

$$\alpha = \frac{1}{\varepsilon} . \quad (2.39)$$

Der Wert für ε kann entweder aus Experimenten übernommen oder mittels engl. *linear response theory*, einer Vielkörper-Störungstheorie, bestimmt werden. Skone *et al.* [66, 67] etablierten eine selbstkonsistente Methode zur Bestimmung dieses so optimierten α , welche von Erba [41] in CRYSTAL implementiert wurde. Diese Methode wird im folgenden als dielektrizitätskonstantenabhängige selbstkonsistente DFT-Hybridmethode, ddsc-H, bezeichnet.

Auf der fünften Stufe der Jakobsleiter werden auch unbesetzte Orbitale berücksichtigt. Dies ist im Rahmen von Doppelhybridfunctionalen [68] oder z.B. engl. *random phase approximation*, RPA, [69, 70] einer Variante der Störungstheorie, möglich. RPA beschreibt Dispersionswechselwirkungen korrekt [71, 72].

Bei Doppelhybridfunctionalen kommt ebenfalls Störungstheorie zu tragen, meistens Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung, MP2. Es gilt

$$E_{xc}^{DH} = (1 - \alpha)E_x^{GGA} + \alpha E_x^{HF} + b_x E_c^{GGA} + c E_c^{PT2} \quad (2.40)$$

α wird analog zu Gleichung (2.38), verwendet, b_x und c sind Skalierungsfaktoren der Korrelationsbeiträge von GGA und Störungstheorie zweiter Ordnung, engl. *second order perturbation theory*, PT2. Bei $\alpha = 0$, $b_x = 1$ und $c = 0$ wird pures GGA verwendet, bei $\alpha = 1$, $b_x = 0$ und $c = 1$ Standard-MP2.

Für den störungstheoretischen Beitrag in Gleichung (2.40) gilt

$$E_c^{PT2} = \frac{1}{4} \sum_{ia} \sum_{jb} \frac{[(ia|jb) - (ib|ja)]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (2.41)$$

auf Basis von Kohn-Sham Orbitalen mit den korrespondierenden Eigenwerten ε . ia und jb stehen für besetzt-unbesetzt-Orbitalpaare, im Zähler von Gleichung (2.41) stehen Zweielektronenintegrale über Kohn-Sham-Orbitale. Doppelhybridfunktionale sind nicht für die Beschreibung von Systemen mit kleiner oder fehlender Bandlücke geeignet, welche jedoch von RPA beschrieben werden können [70].

Neben den rechenintensiven Methoden der vierten oder fünften Stufe der Jakobsleiter gibt es für (m)GGA-Methoden sowohl effektive Dispersionskorrekturen, vgl. Abschnitt 2.3.3, als auch die semiempirische DFT+U-Methode zur Beschreibung stark korrelierter Systeme, welche im folgenden Abschnitt 2.3.2 beschrieben wird.

2.3.2 DFT+U

Bei der DFT+U-Methode wird zur Minimierung des SIE die intraatomare Wechselwirkung der stark korrelierten d - oder f -Elektronen mittels des Hubbard-Modells, einer Tight-Binding-Methode, beschrieben [73, 74]. Innerhalb des Hubbard-Modells [75–80] gilt der Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{Hub} = t \sum_{\langle I, J \rangle, \sigma} \left(\hat{c}_{I, \sigma}^\dagger \hat{c}_{J, \sigma} + h.c. \right) + U \sum_I \hat{n}_{I, \uparrow} \hat{n}_{I, \downarrow}. \quad (2.42)$$

$\langle I, J \rangle$ sind unmittelbar benachbarte Atompositionen, $\hat{c}_{I, \sigma}^\dagger, \hat{c}_{J, \sigma}$ sind die atomaren Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren und \hat{n} ist der Anzahloperator der Elektronen mit Spin σ auf Position I . Der erste Term in Gleichung (2.42) ist der kinetische Term t . Er beschreibt die „hopping“-Amplitude und wird in DFT sehr gut wiedergegeben und daher vernachlässigt. Nicht gut durch DFT beschrieben wird die effektive Abstoßung zweier Elektronen, welche am gleichen Ort lokalisiert sind. Dies beschreibt der U -Term eines Elektrons des Zustands \hat{n} . Für die Gesamtenergie innerhalb der DFT+U-Näherung gilt nach Anisimov [81]

$$E_{DFT+U}[\rho(\mathbf{r})] = E_{DFT}[\rho(\mathbf{r})] + \sum_I E_{Hub}[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}]. \quad (2.43)$$

E_{dc} ist ein Korrekturterm, um die doppelte Zählung, engl. *double counting*, von Beiträgen zu verhindern, welche sowohl durch E_{GGA} als auch durch E_{Hub} berücksichtigt werden. Die genaue Formulierung von E_{dc} hängt von der verwendeten Methode ab. $\{n_{mm'}^{I\sigma}\}$ beschreibt die Besetzung eines Zustands an Position I , bei dem die Indices m und m' die Lokalisierung beschreiben. $\{n_{mm'}^{I\sigma}\}$ wird aus den Projektionen der besetzten KS-DFT-Orbitale ψ_{kv}^σ , mit k -Punkt k und Band v auf die Zustände eines lokalen Basissatzes ϕ_m^I bzw. $\phi_{m'}^I$ erhalten

$$n_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{k,v} f_{kv}^\sigma \langle \psi_{kv}^\sigma | \phi_{m'}^I \rangle \langle \phi_m^I | \psi_{kv}^\sigma \rangle. \quad (2.44)$$

Dabei ist f_{kv}^σ die Besetzung der KS-Zustände ψ_{kv}^σ , gekennzeichnet durch k -Punkt, Spin und Band. Sie wird aus der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion der Einteilchen-Energieeigenwerte erhalten. Mit diesen

Besetzungen werden die Zähleroperatoren in Gleichung (2.42) durch ihre Mittelwerte im besetzten Raum ersetzt. Die Gesamtenergie in Gleichung (2.43) lässt sich mit

$$E_{DFT+U}[\rho(\mathbf{r})] = E_{DFT}[\rho(\mathbf{r})] + \sum_l \left[\frac{U^l}{2} \sum_{m, \sigma \neq m', \sigma'} n_m^{l\sigma} n_{m'}^{l\sigma'} - \frac{U^l}{2} n^l (n^l - 1) \right] \quad (2.45)$$

beschreiben. Dabei gilt

$$n_m^{l\sigma} = n_{mm}^{l\sigma} \text{ und } n^l = \sum_{m, \sigma} n_m^{l\sigma}. \quad (2.46)$$

Mittels der Atomorbitale in Gleichung (2.44) lässt sich der Hubbard-Beitrag des KS-Potentials V_{tot} als

$$V_{tot}^\sigma = V_{DFT}^\sigma + \sum_{l, m} U^l \left(\frac{1}{2} - n_m^{l\sigma} \right) |\phi_m^l\rangle \langle \phi_m^l| \quad (2.47)$$

ausdrücken [74]. Damit ist das Hubbard-Potential abstoßend für weniger als halb besetzte Orbitale ($n_m^{l\sigma} < 0,5$) und in allen anderen Fällen attraktiv. Dadurch verhindert DFT+ U fraktionelle Besetzungen lokalisierter Orbitale. Gleichung (2.45) ist nicht invariant bei Rotation des AO-Basissatzes, der zur Definition der Zustände verwendet wird. Liechtenstein *et al.* [82] führten deswegen eine basissatzunabhängige Formulierung für DFT+ U ein mit

$$E_{Hub}[\{n_{mm'}^l\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma, l} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^{l\sigma} n_{m''m'''}^{l-\sigma} + \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m''' | V_{ee} | m'', m' \rangle n_{mm'}^{l\sigma} n_{m''m'''}^{l\sigma} \} \quad (2.48)$$

und

$$E_{dc}[\{n_{mm'}^l\}] = \sum_l \left\{ \frac{U^l}{2} n^l (n^l - 1) - \frac{J^l}{2} [n^{l\uparrow} (n^{l\uparrow} - 1) + n^{l\downarrow} (n^{l\downarrow} - 1)] \right\}. \quad (2.49)$$

Die Invarianz des Hubbard-Terms, Gleichung (2.48), stammt daher, dass die Wechselwirkungsparameter als Quadrupel behandelt werden und damit die Variation (der Produkte) der damit verbundenen Besetzungen kompensieren. Die Invarianz in Gleichung (2.49) wird durch die Abhängigkeit des Funktionals von der Spur n^l der Besetzungsmatrizen erzeugt. Für die durch den Index m gekennzeichneten Zustände gilt

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k. \quad (2.50)$$

Dabei ist $0 \leq k \leq 2l$ mit der Nebenquantenzahl l und $-l \leq m \leq l$. a_k lässt sich mit Kugelflächenfunktionen aus den Clebsch-Gordon-Koeffizienten

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle \quad (2.51)$$

bestimmen. Die Koeffizienten F^k aus Gleichung (2.50) sind Slater-Condon-Parameter, der radialen Teil der Coulomb- und Austauschintegrale. Bei d -Elektronen werden nur F^0 , F^2 und F^4 zur Berechnung der Matrixelemente V_{ee} benötigt, bei f -Elektronen kommt der F^6 -Term hinzu. Die effektiven Coulomb- (U) und Austauschwechselwirkungen (J) können mit $U = F^0$ und $J = \frac{F^2+F^4}{14}$ approximiert werden um

die abgeschirmten Coulomb- und Austauschwechselwirkungen via F^k zu berechnen. Nach Dudarev [83] wird statt expliziten Werten für U und J ein effektives Hubbard-Potential $U_{eff} = U - J$ verwendet. Für alle DFT+ U -Rechnungen in dieser Arbeit wird U_{eff} nach Dudarev verwendet. Prinzipiell lässt sich der Wert des Parameters U selbstkonsistent für jedes System bestimmen [84]. Er wird jedoch meist empirisch gewählt, sodass die berechnete Eigenschaft, meist die Bandlücke, der experimentellen entspricht.

Referenzwerte für U_{eff} -Parameter zur Berechnung von Oxiden und Fluoriden der Elemente V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W and Mo mit PBE+ U werden von Jain *et al.* [85] basierend auf dem Ansatz von Wang *et al.* [86] angegeben. Alle anderen Elemente werden mit unkorrigiertem PBE berechnet. U_{eff} -Werte von m-GGAs sind im Allgemeinen kleiner als die von GGAs, wie Carter *et al.* [87, 88] zeigen.

2.3.3 Dispersionskorrekturen

Mit den hier verwendeten semilokalen GGAs, m-GGAs und Hybridfunktionalen wird die nichtlokale London-Dispersion unzureichend beschrieben. Die Dispersions- oder van-der-Waals-Wechselwirkung entsteht durch induzierte Dipole und resultiert in einer attraktiven Wechselwirkung, welche mit dem Faktor $\frac{1}{R^6}$ mit dem Abstand R skaliert. [48] Langreichweitige Dispersion wird von DFT-Funktionalen auf Stufe 1 bis 4 vernachlässigt. Zur Berücksichtigung der Dispersion mit „erschwinglichen“ Methoden wurden verschiedene Dispersionskorrekturen entwickelt. In dieser Arbeit werden zwei Ansätze verwendet. Einerseits die neueste Version der additiven D-Korrektur nach Grimme, D4, [89–91] andererseits das approximierte Van-der-Waals-meta-GGA-Funktional SCAN-rVV10 [92–94].

Die D-Korrekturen basieren auf der lokalen Geometrie und der chemischen Umgebung der betrachteten Verbindung. D2 korrigiert die Gesamtenergie durch empirische paarweise Atomwechselwirkungen, welche über atomare C_6 -Koeffizienten bestimmt werden. Ihre Weiterentwicklung, die weit verbreitete D3-Methode [95] mit Becke-Johnson-Dämpfung [96], D3(BJ), berücksichtigt die chemische Umgebung und Terme höherer Ordnung. D3(BJ) und D4 sind für die Elemente H–Pu verfügbar. In der D4-Korrektur werden zudem Dreikörperwechselwirkungen mit Axilrod-Teller-Muto-Korrektur berücksichtigt. Es gilt

$$E_{disp}^{D4} = -\frac{1}{2} \sum_{n=6,8} \sum_{\text{Atome } A,B} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} \cdot f_n^{BJ}(\mathbf{R}_{AB}) - \frac{1}{6} \sum_{\text{Atome } A,B,C} s_9 \frac{C_9^{ABC}}{R_{ABC}^9} \cdot f_9^{BJ}(\mathbf{R}_{ABC}, \theta_{ABC}). \quad (2.52)$$

\mathbf{R}_{AB} ist der interatomare Abstand, C_n^{AB} ist der Dispersionskoeffizient n -ter Ordnung und $f_n^{BJ}(\mathbf{R}_{AB})$ ist die Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion. \mathbf{R}_{ABC} sowie C_9^{ABC} sind der geometrisch gemittelte Atomabstand und der Dispersionskoeffizient, θ_{ABC} ist der winkelabhängige Teil des dreifachen Dipolbeitrags. Die s_8 -Parameter der Zweikörperdispersion sowie die a_1 - und a_2 -Parameter der Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion

$$f_{(n)}^{BJ}(\mathbf{R}_{AB}) = \frac{\mathbf{R}_{AB}^{(n)}}{\mathbf{R}_{AB}^{(n)} + (a_1 \mathbf{R}_0^{AB} + a_2)^{(n)}} \quad (2.53)$$

mit $\mathbf{R}_0^{AB} = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}}$ werden an das jeweilige Funktional angepasst.

Eine andere Möglichkeit zur Beschreibung nichtkovalenter Wechselwirkungen liefern van-der-Waals-Funktionale. In der Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} wird dabei die nichtlokale Korrelationswechselwirkung E_c^{nl} folgendermaßen berücksichtigt

$$E_{xc} = E_{xc}^0 + E_c^{nl} . \quad (2.54)$$

E_{xc}^0 ist die Austausch-Korrelationsenergie des reinen DFT-Funktional. Dabei hängt E_c^{nl}

$$E_c^{nl} = \frac{\hbar}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \quad (2.55)$$

auch vom Gradienten der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ ab. Φ ist der Korrelations-Kernel. Eine vereinfachte Methode zur Berechnung von E_c^{nl} wurde von Vydrov und Van Voorhis (VV10) vorgestellt [97].

Für Φ gilt mit der Elektronenmasse m und der Elementarladung e

$$\Phi = -\frac{3e^4}{2m^2 g g' (g + g')} . \quad (2.56)$$

Mit $\mathbf{R} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ gilt

$$g = \omega_0(\mathbf{r}) \mathbf{R}^2 + \kappa(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

$$\text{und analog} \quad g' = \omega_0(\mathbf{r}') \mathbf{R}^2 + \kappa(\mathbf{r}') . \quad (2.58)$$

$\omega_0(\mathbf{r})$ ist durch

$$\omega_0(\mathbf{r}) = \sqrt{\omega_g^2(\mathbf{r}) + \frac{\omega_p^2(\mathbf{r})}{3}} \quad (2.59)$$

gegeben. Dabei beschreibt ω_p^2 die lokale Plasmafrequenz durch $\omega_p^2 = 4\pi\rho e^2/m$. Die Antwortfunktion des metallischen Elektronengases lässt sich auf elementarer Ebene in die eines Halbleiters mit lokaler Bandlücke umwandeln [98]. Die lokale Bandlücke

$$\omega_g^2(\mathbf{r}) = C \frac{\hbar^2}{m^2} \left| \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right|^4 \quad (2.60)$$

hängt sowohl von der Elektronendichte, der reduzierten Planck-Konstante und der Elektronenmasse als auch vom Parameter C ab. Dieser wird funktionalabhängig empirisch angepasst um das Verhalten des C_6 -Parameters korrekt wiederzugeben. Der zweite empirische Parameter, b , trägt zu $\kappa(\mathbf{r})$ in Gleichung (2.57) und Gleichung (2.58) bei:

$$\kappa(\mathbf{r}) = b \frac{v_F^2(\mathbf{r})}{\omega_p(\mathbf{r})} = 3b \frac{\omega_p(\mathbf{r})}{k_s^2(\mathbf{r})} . \quad (2.61)$$

v_F^2 ist die lokale Fermi-Geschwindigkeit und k_s der Thomas-Fermi-Abschirmungs-Wellenvektor, mit

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} \quad \text{und} \quad k_s = \frac{\omega_p \sqrt{3}}{v_F} . \quad (2.62)$$

b kontrolliert die kurzreichweitige Dämpfung der R^{-6} -Asymptote. Für SCAN-rVV10 wurde $b=15,7$ gewählt und für C wurde der Standardwert von 0,0093 beibehalten. Um die Beschreibung von E_c^{VV10} zu vervollständigen, fehlt noch die dichteunabhängige Konstante β . Mit dem Bohr'schen Radius $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ gilt

$$\beta = \frac{e^2}{32a_0} \left[\frac{3}{b^2} \right]^{\frac{3}{4}}. \quad (2.63)$$

Mit einigen weiteren Näherungen lässt sich das Zweielektronenintegral aus Gleichung (2.55) mit der Elektronenanzahl N wie folgt vereinfachen

$$\begin{aligned} E_c^{VV10} &= E_c^{nl} + \beta N \\ &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\beta + \frac{\hbar}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}', \mathbf{r}') \right]. \end{aligned} \quad (2.64)$$

2.4 Thermodynamische Korrekturen

Energiedifferenzen aus *in silico*-Berechnungen lassen sich nicht direkt mit experimentellen Ergebnissen vergleichen. Um Vergleichswerte für gemessene Reaktionsenergien ΔH oder freie Gibbs-Energien ΔG zu erhalten, müssen unter Anderem Frequenzrechnungen der optimierten Systeme durchgeführt werden. In VASP und CRYSTAL [99] wird dazu der Γ -Punkt-Ansatz verwendet. Damit wird die maximale Wellenlänge der Phononen durch die Zellgröße bestimmt. Entsprechend sind Superzellen notwendig, um Phononendispersion, die in der PUC nicht möglich ist, zu berechnen.

Unabhängig von der Wahl der Zellgröße werden die temperaturabhängigen thermodynamischen Beiträge mittels statistischer Thermodynamik aus den Gitterschwingungen berechnet. Dazu wird die harmonischen Näherung angewendet. In CRYSTAL werden die Frequenzen durch die Diagonalisierung der massengewichteten Hesse-Matrix in kartesischen Koordinaten erhalten. In VASP wurde mit IBRION=6 die Methode der finiten Differenzen gewählt [100]. Unabhängig davon, wie die Hesse-Matrix und die Frequenzen berechnet werden, gilt für die freie Gibbs-Energie $G(T)$ bei der Temperatur T

$$G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.65)$$

Dabei sind $S(T)$ die Entropie und $H(T)$ die Enthalpie. Mittels der inneren Energie $U(T)$ sowie dem Volumen V und dem Druck p lässt sich die Enthalpie als

$$H(T) = U(T) + pV \quad (2.66)$$

beschreiben. $U(T)$ lässt sich mit der elektronischen Energie E_{el} , der Nullpunktsenergie, engl. *Zero-Point-Energy*, ZPE , und der thermischen Energie E_T berechnen

$$U(T) = E_{el} + ZPE + E_T(T). \quad (2.67)$$

Mittels Boltzmann-Mechanik werden ZPE und E_T berechnet. Im Festkörper kann jede Lösung des Schwingungsproblems mit dem Wellenvektor k unterschieden werden [48]. Damit hängt auch die Schwingungsfrequenz ω von k ab, ergo ω_k . Unter Annahme einer Bose-Einstein-Verteilung, der k -Punkt-abhängigen Frequenz ω_k , der reduzierten Planck-Konstante \hbar und der Boltzmann-Konstante

k_B gilt dann

$$U(T) = E_{el} + \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega_k + \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{e^{(\hbar\omega_k/k_B T)} - 1}. \quad (2.68)$$

Für die Berechnung der Entropie S gilt mit der Zustandssumme Z

$$S(T) = \frac{U}{T} + \ln(Z). \quad (2.69)$$

Somit ergibt sich der Entropiebetrag der Phononen S_{vib} zu

$$S_{vib}(T) = \frac{1}{T} \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{e^{(\hbar\omega_k/k_B T)} - 1} + k_b \cdot \ln \sum_k \frac{e^{\frac{\hbar\omega_k}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}}}. \quad (2.70)$$

2.5 Gibbs-Wulff-Theorem

1878 postulierte Gibbs [101], dass ein Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht die Gestalt annimmt, in welcher seine gesamte freie Oberflächenenthalpie G^{surf} minimiert wird.

$$G^{surf} = \sum_i \gamma_i^{surf} \cdot A_i \quad (2.71)$$

A_i ist der Flächeninhalt und γ_i^{surf} die freie Oberflächenenthalpie der respektiven Oberfläche in eine Raumrichtung. Für eine Herleitung des Theorems sei auf Referenz [102] verwiesen. Wulff erkannte 1901 [103] die Folge des Theorems auf die Geometrie eines Kristalls. Die freie Oberflächenenthalpie γ_i^{surf} einer Oberfläche ist ausgehend von einem gemeinsamen Zentrum direkt proportional zur Länge ihrer Normalen. Die Oberflächenebene am Endpunkt ihrer Normalenvektoren bestimmt damit die Gestalt des Kristalls. Die Kristallmorphologie ist dann das kleinste von den Oberflächennormalen umschlossene Volumen.

2.6 Implizite Solvation mittels VASPsol

Zur Beschreibung der fest/flüssig-Grenzflächen solvatisierter Systeme mittels quantenchemischer Methoden gibt es zwei Vorgehensweisen. Eine Möglichkeit ist explizite Solvation mittels Addition von Lösungsmittelmolekülen und Optimierung der Gesamtstruktur. Durch den Verlust an Symmetrie und die hohe Anzahl an Lösungsmittelmolekülen, welche benötigt werden, ist der Rechenaufwand sehr hoch. In Kapitel 7 wird daher der implizite Ansatz VASPsol verwendet [104, 105]. Hier wird die freie Gesamtenergie des System A bestehend aus Solvat und Lösungsmittel mittels der Elektronendichte des Solvats, $\rho_S(\mathbf{r})$, beschrieben

$$A[\rho_S(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})] = A_{TXC}[\rho(\mathbf{r})] + \int \phi(\mathbf{r})(\rho_S(\mathbf{r}) + N(\mathbf{r}))d\mathbf{r} - \int \epsilon(\mathbf{r})\frac{|\nabla\phi|^2}{8\pi}d\mathbf{r} + \int \frac{1}{2}\phi(\mathbf{r})\rho_{ion}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + A_{cav} + A_{ion}. \quad (2.72)$$

A_{TXC} ist der DFT-Beitrag aus kinetischer (T) und Austausch-Korrelationsenergie (XC), ϕ ist das elektrostatische Nettopotential des Systems, $\rho_S + N$ ist die Gesamtladungsdichte des Solvats bestehend aus den Beiträgen der Elektronen, ρ_S , und der Kerne, N , und ρ_{ion} ist die Ionenladungsdichte des Elektrolyten. Für ρ_{ion} gilt

$$\rho_{ion}(\mathbf{r}) = \sum_i q z_i c_i \mathbf{r} . \quad (2.73)$$

c_i ist die Konzentration der Spezies i , z_i ihre Formalladung und q ist die Elementarladung. Die Konzentration der Spezies wird über einen Boltzmann-Faktor der elektrostatischen Energie gegeben, die mit einer Shape-Funktion $\zeta(\mathbf{r})$ angepasst wird. Auch die relative Permittivität des Lösungsmittels $\epsilon(\mathbf{r})$ wird mittels der Shape-Funktion modelliert. Wie auch A wird sie als Funktional der Elektronendichte des Solvats, jedoch als lokale Funktion,

$$\epsilon(\mathbf{r}) = 1 + (\epsilon_b - 1)\zeta(\mathbf{r}) \quad (2.74)$$

mit Hilfe der relativen Bulk-Permittivität des Lösungsmittels ϵ_b beschrieben. Die Kavitätenergie A_{cav} beschreibt die Energie, welche nötig ist, um eine Kavität für das Solvat innerhalb des Lösungsmittels zu formen. Auch sie wird mit der Shape-Funktion ζ , sowie ρ_S und dem effektiven Oberflächenspannungsparameter τ ermittelt

$$A_{cav} = \tau \int |\nabla \zeta(\mathbf{r})| d\mathbf{r} . \quad (2.75)$$

Die Shape-Funktion ζ ist durch

$$\zeta(\rho_S(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} \text{erf} \left(\frac{\log(\rho_S/n_c)}{\sigma\sqrt{2}} \right) \quad (2.76)$$

mit dem Skalierungsparameter n_c , welcher bestimmt, an welchem Wert die Elektronendichte die Kavität formt, sowie σ , welches die Weite der diffusen Kavität angibt, gegeben. Der Beitrag der Ionen zur freien Energie, welcher nicht elektrostatisch ist, wird über seine Entropie S_{ion} bestimmt

$$A_{ion} = k_B T S_{ion} . \quad (2.77)$$

Mit der Bulk-Konzentration c_i^0 der Spezies i gilt für S_{ion}

$$S_{ion} = \int \sum_i c_i \ln \left(\frac{c_i}{c_i^0} \right) d\mathbf{r} \approx - \int \sum_i c_i \frac{z_i q \phi(\mathbf{r})}{k_B T} d\mathbf{r} . \quad (2.78)$$

Zur Minimierung der freien Energie A wird die erste Ableitung nach $\phi(\mathbf{r})$ und $\rho(\mathbf{r})$ von Gleichung (2.72) gleich Null gesetzt. Die Variation von $A[\rho_S(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})]$ nach $\rho_S(\mathbf{r})$ liefert neben dem KS-Hamiltonoperator einen zusätzlichen Beitrag V_{solv} des lokalen Anteils des Potentials

$$V_{solv} = \frac{\delta\epsilon(\rho_S)}{\delta\rho_S} \frac{|\nabla\phi|^2}{8\pi} + \phi \frac{\delta\rho_{ion}}{\delta\rho_S} + \tau \frac{\delta|\nabla\zeta|}{\delta\rho_S} + k_B T \frac{\delta S_{ion}}{\delta\rho_S} . \quad (2.79)$$

Die Variation von $A[\rho_S(\mathbf{r}), \phi(\mathbf{r})]$ nach $\phi(\mathbf{r})$ liefert die verallgemeinerte Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{\nabla} \phi = -(\rho_S + N_i) - \rho_{ion}, \quad (2.80)$$

mit der relativen Permittivität des Lösungsmittels $\epsilon(\rho_S(\mathbf{r}))$ als lokaler Funktion der Elektronendichte. Zur weiteren Vereinfachung werden nur solche Elektrolyte angenommen, bei denen nur zwei Arten von Ionen mit entgegengesetzten Ladungen vorliegen, also $C_1^0 = C_2^0 = C^0$ und $z_1 = -z_2 = z$. Damit wird die ionische Ladungsdichte des Elektrolyten

$$\begin{aligned} \rho_{ion} &= \zeta[\rho_S(\mathbf{r})] q z C^0 \left[e^{\frac{-z q \phi}{k_B T}} - e^{\frac{z q \phi}{k_B T}} \right] \\ &= -2\zeta[\rho_S(\mathbf{r})] q z C^0 \sinh\left(\frac{z q \phi}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (2.81)$$

welches zu einer Poisson-Boltzmann-Gleichung von

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{\nabla} \phi = -(\rho_S + N_i) + 2\zeta[\rho_S(\mathbf{r})] q z C^0 \sinh\left(\frac{z q \phi}{k_B T}\right) \quad (2.82)$$

führt. Da $\sinh(x) = x$ bei $x \ll 1$ erhält man bei kleinen $\frac{z q \phi}{k_B T}$ die linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{\nabla} \phi - \kappa^2 \phi = -(\rho_S + N_i). \quad (2.83)$$

Für κ^2 gilt

$$\kappa^2 = \zeta[\rho_S(\mathbf{r})] \left(\frac{2C^0 z^2 q^2}{k_B T} \right) = \zeta[\rho_S(\mathbf{r})] \frac{1}{\lambda_D^2}, \quad (2.84)$$

dabei ist λ_D die Debye-Länge, welche die Dimension der elektrochemischen Doppelschicht charakterisiert.

2.7 Magnetismus in Festkörpern [106, 107]

Elektronen haben ein magnetisches Moment, welches aus Spin und Bahnmoment resultiert. Die Kopplung von Elektronen kann zu unterschiedlichem magnetischen Verhalten führen. Verbindungen, Atome oder Ionen mit ausschließlich gepaarten Elektronen sind diamagnetisch. Isolierte Atome, Moleküle oder Ionen mit ungepaarten Elektronen sind paramagnetisch. Die Wechselwirkung paramagnetischer Teilchen in Teilbereichen, sog. Domänen, kristalliner Festkörper kann zu weiteren magnetischen Zuständen führen. Sie treten unterhalb bestimmter Temperaturen auf und werden als kooperativ bezeichnet. Der individuelle Paramagnetismus bleibt erhalten, wenn sich die einzelnen ungepaarten Elektronen vollkommen zufällig anordnen, wie Abb. 2.1(a) zeigt. Wenn sich alle Spins innerhalb einer Domäne parallel anordnen, tritt Ferromagnetismus auf. Eine solche Domäne ist ein Weiss'scher Bezirk. Ferromagnetismus ist in Abb. 2.1(b) schematisch dargestellt. Eine ferromagnetische Kopplung wird im Folgenden mit FM abgekürzt. Eine geordnete Ausrichtung der Spins tritt auch antiparallel auf. Sind die Spins gleich groß, siehe Abb. 2.1(c), tritt antiferromagnetisches Verhalten, AFM, auf. Bei ungleich großen antiparallelen Spins spricht man von Ferrimagnetismus. Dieses Verhalten wird mit FI abgekürzt und ist in Abb. 2.1(d) dargestellt.

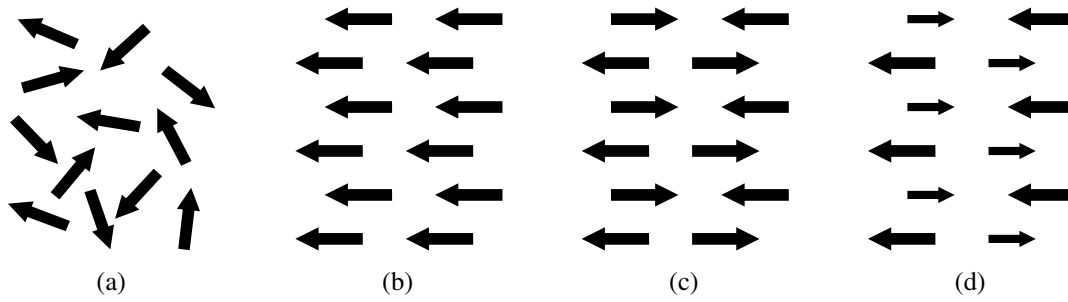


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von (a) para-, (b) ferro-, (c) antiferro- und (d) ferrimagnetischem Verhalten in einem Modellkristall.

Phasenstabilität von TiO₂

Rutil-TiO₂ ist die Zielverbindung zur Dotierung für Platingruppenmetall-reduzierte Katalysatorträger für die saure Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER), aber Rutil ist nicht das einzige Polymorph von TiO₂. Neben Rutil sind die beiden wichtigsten natürlich auftretenden Polymorphe von TiO₂ Anatas und Brookit. Weitere Polymorphe, welche zum Teil bei hohen Temperaturen und/oder Drücken auftreten, sind eine Modifikation mit α -PbO₂-Struktur [108], Hollandit (TiO₂(H)) [109], Baddeleyit [110], β -TiO₂ [111], Ramsdellit [112], Cotunnit/ TiO₂ OII [113], ein weitere orthorhombische Struktur TiO₂ OI [114], Fluorit [115] sowie monokliner Akaogiit [116] und Riesit [117]. Rutil ist jedoch die thermodynamisch stabilste Modifikation. [118] Bei der Dotierung von Rutil mit Fremdmetallen [119], insbesondere auch mit Nb [30], liegen Anatas und Rutil vor. Da Rutil die kleinere elektronische Bandlücke aufweist, ist es die Zielverbindung als Katalysatorträgermaterial. Während Gitterparameter und elektronische Eigenschaften von Rutil, Anatas und Brookit gut mit quantenchemischen Methoden vorhergesagt werden können, ist die Phasenstabilität ein bis heute aktuelles Forschungsthema. Daher ist auch die Untersuchung der Phasenstabilität von reinem TiO₂ ein wichtiger Aspekt der Untersuchung von dotiertem Rutil-TiO₂ und Fokus dieses Kapitels.

Zunächst werden in Abschnitt 3.1.1 die experimentellen Strukturen und Bandlücken von Rutil, Anatas und Brookit besprochen. Es folgt ein Methodentest an Rutil, Abschnitt 3.1.2. Daraufhin rückt die Phasenstabilität von Rutil, Anatas und Brookit in den Fokus. Abschnitt 3.2 gibt eine Übersicht der Literatur zur relativen Stabilität von Rutil, Anatas und Brookit aus experimentellen und theoretischen Studien. Daraufhin folgt ein Vergleich mit eigenen Ergebnissen und die Diskussion von thermodynamischen Funktionen aus Frequenzrechnungen.

Die Ergebnisse in diesem Kapitel umspannen den gesamten Untersuchungszeitraum, 2018-2022. Jedoch wurden die zum jeweiligen Zeitpunkt stabilsten Methoden in Kapitel 4 zur Untersuchung der Dotierung verwendet. Sie entsprechen nicht immer der aktuellen Empfehlung am Ende dieses Kapitels.

Dieses Kapitel beginnt mit relativ zeitunabhängigen Ergebnissen, dem Vergleich der experimentellen Strukturen und Bandlücken von Rutil, Anatas und Brookit.

Brookit ist das hier betrachtete Polymorph mit der niedrigsten Symmetrie. Die Raumgruppe von Brookit ist orthorhombisch, $Pbca$ (61), und wird durch drei verschiedene Gitterparameter, a , b und c gekennzeichnet. Die drei symmetrieunabhängigen Atome Ti, O1 und O2 liegen jeweils auf der allgemeinen Wyckoff-Position $8c$ (x , y , z). Somit enthält die konventionelle Brookit-Einheitszelle acht Formeleinheiten. Die TiO_6 -Oktaeder sind stark verzerrt. Die Ti-Atome sind aus dem Zentrum der Oktaeder verschoben und es liegen sechs unterschiedliche Ti-O-Bindungslängen, je drei zu O1 und O2, vor [121]. Wie in Rutil und Anatas sind die Oktaeder kantenverknüpft. In Brookit sind es drei Kanten. Dies resultiert in einem dreidimensionalen Gitter mit Tunneln entlang der c -Achse. Rutil ist das dichteste der drei hier betrachteten Polymorphe. Die experimentell ermittelten Gitterparameter von Rutil, Anatas und Brookit sind in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Experimentelle Gitterparameter von Rutil, Anatas und Brookit.

	Rutil	Anatas	Brookit
a [Å]	4,58666(4)	3,78216(3)	9,174(2)
b [Å]			5,449(2)
c [Å]	2,95407(3)	9,50226(12)	5,138(2)
z (O)	0,30469(6)	0,16675(4)	
T [K]	15 [122]		298 [121]

Die Gitterparameter von Anatas und Rutil wurden mittels Neutronenbeugung an Pulvern bei tiefer Temperatur bestimmt (15 K [122]). Da die Strukturoptimierung bei 0 K erfolgt, liefern Tieftemperatur-Gitterparameter den besten Vergleich. Für Brookit liegen nur Gitterparameter bei 25 °C vor, die mit Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt wurden [121]. Neueste Röntgenbeugungsexperimente an Nanopartikelpulvern [123] stimmen sehr gut mit den Einkristallwerten aus Referenz [121] überein.

Alle drei Verbindungen sind bei Raumtemperatur weiß und Halbleiter. Damit besitzen sie fundamentale elektronische Bandlücken, welche ein wichtige Größe in Bezug auf die Leitfähigkeit der Katalysatorträgermaterialien sind. Die berechneten fundamentalen Bandlücken von Rutil sind kleiner als die von Anatas und Brookit. Die fundamentalen elektronischen Bandlücken von Rutil und Anatas liegen im Bereich 3 – 3,6 eV, für Brookit sind nur optische Bandlücken bekannt. Optische Bandlücken entsprechen dem niedrigsten optischen Übergang, der sich mittels der Absorption eines einzelnen Photons bestimmen lässt. Sie sind aufgrund exzitonischer Effekte gewöhnlich kleiner als die fundamentalen Bandlücken, welche der Differenz des Ionisierungspotentials und der Elektronenaffinität entsprechen.

Für Rutil liefert Photoemissionsspektroskopie direkte elektronische Bandlücken von $3,3 \pm 0,5$ eV [124] und $3,6 \pm 0,2$ eV [125]. Mit Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie lässt sich der Wert der optischen Bandlücke auf 3,03 eV [126, 127] bestimmen. Anatas weist eine ähnlich große optische Bandlücke wie Rutil auf. Elektrochemische Messungen liefern 3,2 eV [128], winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie, engl. *angle resolved photoemission spectroscopy*, ARPES, setzt sie bei $3,47 \pm 0,03$ eV [129] an. Optische Bandlücken von Brookit werden als 3,09 – 3,18 eV [130], 3,11 eV [131], 3,21 eV [132], 3,27 eV [133], $3,40 \pm 0,05$ eV [134] berichtet. Für weitere Werte im selben Bereich sei auf den Brookit-Übersichtsartikel von Di Paola *et al.* verwiesen [135]. Die optischen Bandlücken von Brookit können als untere Grenze für die fundamentalen Lücken angesehen werden.

3.1.2 Methodentest an Rutil

Zu Beginn des Projekts wurde eine Dichtefunktionalnäherung ermittelt, die elektronische, energetische und strukturelle Eigenschaften von TiO_2 gut reproduziert. Dazu wurde das PW-Programmpaket VASP [45, 136, 137] verwendet, welches sowohl die Verwendung des mGGAs SCAN [92–94] und seiner Revidierungen als auch des DFT+ U -Ansatzes, vgl. Abschnitt 2.3.2, ermöglicht. Aufgrund der hohen Skalierung mit der Anzahl an κ -Punkten und Bändern sind Hybrid-Funktionale in VASP nicht für Strukturoptimierungen geeignet [138]. Neben der Qualität der Dichtefunktionalnäherung soll der Einfluss der Cutoff-Energie und der Wahl des POTCARs sowie die Konvergenz der Eigenschaften mit dem Monkhorst-Pack-Gitter untersucht werden. Für reines Rutil wurden die Ti- und O-POTCARs aus dem neuesten Satz an potpaw-Dateien, PBE.54, verwendet. Das Monkhorst-Pack-Gitter wurde auf $4 \times 4 \times 6$ gesetzt, E_{cut} wurde variiert. Dazu wurden das Standard-GGA PBE [57] und das mGGA SCAN [55] sowie die Dispersionskorrekturen mit D3-BJ [95, 96] (im Folgenden als D3 bezeichnet) und mit dem SCAN-rVV10-Funktional [92–94] verwendet. In Abb. 3.2 wird die prozentuale Abweichung der Rutilgitterparameter a und c sowie die elektronische Bandlücke in Abhängigkeit von E_{cut} und Funktional gezeigt. Wie Abb. 3.2(b) verdeutlicht, hat die Cutoff-Energie und damit die Vollständigkeit des Basissatzes keinen Einfluss auf die berechnete Bandlücke. Ebenso haben die Dispersionskorrekturen keinen Einfluss. Die experimentelle fundamentale Bandlücke wird erwartungsgemäß stark unterschätzt. Im Gegensatz zu den Bandlücken ist die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Gitterparameter gut, besonders für SCAN(-rVV10). Sowohl E_{cut} als auch die Dispersionskorrekturen haben einen deutlichen Einfluss. Mit Vergrößerung des Basissatzes steigt bei allen getesteten Funktionalen die Abweichung der Gitterparameter vom experimentellen Tieftemperaturwert. Für PBE steigt die Abweichung des a -(c -)Parameters von 1,26 % (0,43 %) auf 1,66 % (0,53 %), für PBE-D3 von 0,62 % (0,13 %) auf 0,94 % (0,23 %). Das mGGA SCAN weist Abweichungen $\leq 0,5$ % auf, die Abweichung von a (c) steigt trotzdem leicht von 0,30 % (0,02 %) auf 0,50 % (0,10 %). Auch hier können die bereits geringen Abweichungen durch Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen weiter verbessert werden. Für SCAN-rVV10 mit $E_{cut} = 450$ eV wird der c -Parameter sogar unterschätzt. Die Abweichungen der a -(c -)Parameter reichen von 0,01 % (-0,06 %) bis 0,19 % (0,03 %). SCAN-rVV10 zeigt die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Gitterparametern.

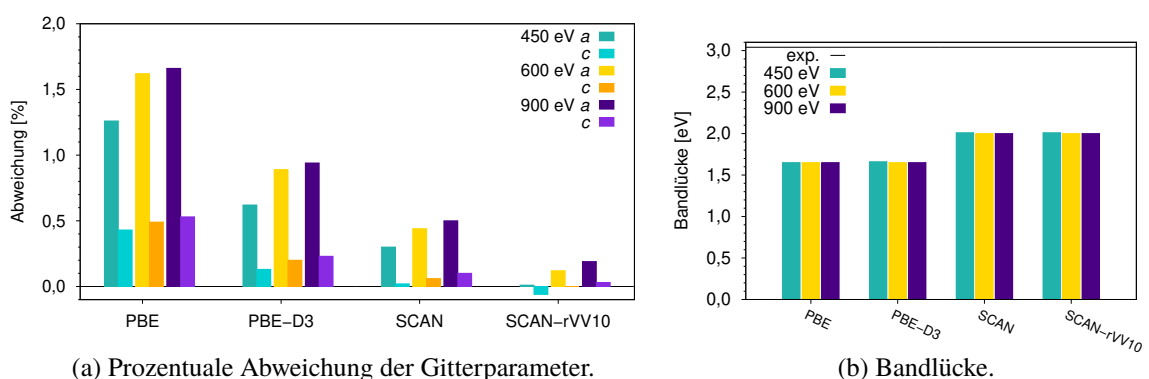


Abbildung 3.2: Prozentuale Abweichung der berechneten Gitterparameter und Bandlücke von Rutil in Abhängigkeit von Funktional und E_{cut} .

Da Bandlücken mit (m)GGA-Funktionalen systematisch unterschätzt werden, wird der DFT+ U -

Ansatz mit dem rotationsinvarianten Ansatz nach Dudarev [83] getestet, um hinreichend gute Bandlücken mit akzeptabler Rechenzeit zu erhalten. Abb. 3.3(a) zeigt die Bandlücken und Abb. 3.3(b) die Gitterparameter von Rutil mit SCAN+ U und PBE+ U bei $E_{cut} = 450$ eV. Sowohl bei Verwendung des PBE-Funktional als auch beim SCAN-Funktional steigt die Bandlücke zunächst quasi linear mit dem Wert von U_{eff} . Ab $U_{eff} = 7,5$ eV flacht die Kurve bei PBE jedoch stark ab. Dabei kann die experimentelle Bandlücke von ungefähr 3,1 eV nicht erreicht werden, sie beträgt 2,54 eV bei einem U_{eff} -Wert von 8,0 eV. Mit steigendem Wert von U_{eff} wird jedoch die Vorhersage der Gitterparameter deutlich schlechter, vgl. Abb. 3.3(b). Die Abweichung von $a(c)$ steigt von 1,26 % (0,43 %) mit unkorrigiertem PBE auf 2,61 % (4,89 %) mit $U_{eff} = 8,0$ eV. Hier ist die Abweichung fast linear von U_{eff} -Wert abhängig und der c -Parameter wird ab $U_{eff} = 2,5$ eV deutlich stärker überschätzt als der a -Parameter. Für PBE, stellvertretend für GGAs im Allgemeinen, ermöglicht die Verwendung des DFT+ U -Ansatzes also keinen Kompromiss zwischen Rechenzeit und hinreichend guter Vorhersage der Gitterparameter und Bandlücken.

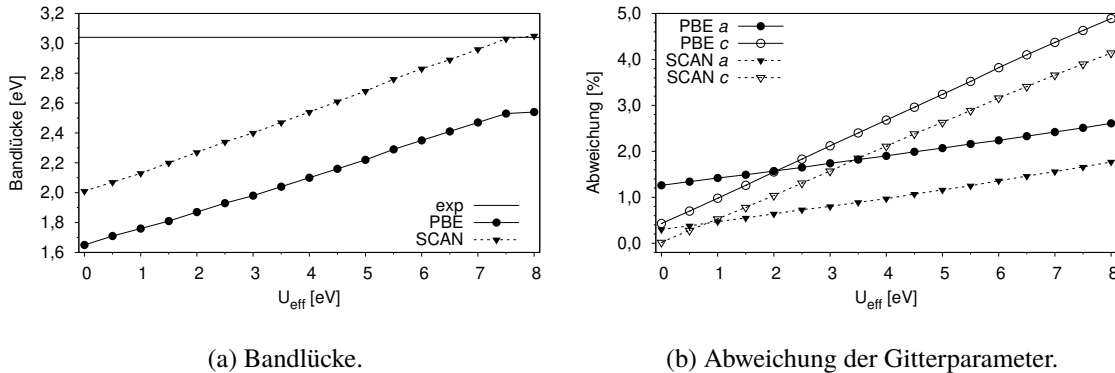


Abbildung 3.3: Bandlücke und prozentuale Abweichung der berechneten Gitterparameter von Rutil in Abhängigkeit von U_{eff} mit $E_{cut} = 450$ eV .

Auch für das mGGA SCAN treffen die qualitativen Aussagen bei Verwendung der DFT+ U -Methode zu. Die Bandlücke hängt zunächst fast linear vom U_{eff} -Parameter ab. Anders als bei PBE ist jedoch mit $U_{eff} = 7,5$ eV die experimentelle fundamentale Bandlücke mit 3,03 eV gut wiedergegeben. Dies geht jedoch einher mit einer Verschlechterung der berechneten Gitterparameter, ab $U_{eff} = 1,0$ eV wird der c -Parameter stärker überschätzt als der a -Parameter. Trotzdem werden die Gitterparameter mit SCAN+ U besser beschrieben als mit PBE+ U , die Abweichung von $a(c)$ steigt von 0,30 % (0,02 %) mit unkorrigiertem SCAN auf 1,77 % (4,14 %) mit $U_{eff} = 8,0$ eV. Die Abweichungen von 1,66 % für a und 3,90 % für c bei $U_{eff} = 7,5$ eV und experimenteller Bandlücke sprechen jedoch gegen die Verwendung von SCAN+ U . Aufgrund der schlechten Vorhersage der Gitterparameter bei hinreichend guter Vorhersage der Bandlücke wird der DFT+ U -Ansatz für die Untersuchung dotierter Systeme nicht verwendet.

3.2 Phasenstabilität von Rutil, Anatas und Brookit in der Literatur

3.2.1 Experiment

Rutil wird als thermodynamisch stabilste Phase von TiO₂ angesehen, da sich Anatas und Brookit beim Erhitzen zunächst in Rutil umwandeln. Es schmilzt bei 1843 °C unter Sauerstoffverlust. Auch der Übersichtsartikel von Hanoar und Sorrell [119] bezüglich experimenteller Ergebnisse zur Phasenstabilität bestätigt, basierend auf auf Ergebnissen von Smith *et al.* [139], dass Rutil bei allen bisher untersuchten Temperaturen und Drücken die thermodynamisch stabilste Modifikation von TiO₂ ist. Jedoch liegt bei der TiO₂-Synthese bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur bis ungefähr 400 °C) nicht nur Rutil vor. Brookit kann meist ausgeschlossen werden, da es synthetisch schwierig zugänglich ist [140]. Aus experimenteller Sicht hängt die vorliegende TiO₂-Phase von der Partikelgröße ab [141], wie die Arbeiten von Ranade *et al.* [142] und Levchenko *et al.* [143] vertiefend diskutieren. Für Nanopartikel ist Anatas, bei mittleren Partikelgrößen Brookit und bei großen Partikeln Rutil am stabilsten [143, 144]. Die Enthalpie der Phasenumwandlung wurde seit den 1960er Jahren untersucht, wie Tabelle 3.2 zeigt. Diese Auswahl der Literatur zeigt eine relativ große Spanne an Werten. Seit der Arbeit von Kleppa und Navrotsky [145] untersuchte Dr. Alexandra Navrotsky mit verschiedenen Mitautoren und stetig verfeinerten Methoden die relative Stabilität der drei TiO₂-Modifikationen. Die relative Enthalpie $\Delta H(R-A)$ von Rutil und Anatas ließ sich von $-6,57 \pm 0,79$ kJ/mol [145] über $-2,61 \pm 0,41$ kJ/mol [142] auf $-1,7 \pm 0,9$ kJ/mol [143] verfeinern. Ranade *et al.* [142] erachten die Messungen zur Phasenstabilität bei hohem Druck und hoher Temperatur von Vahldiek sowie die tabellierten Ergebnisse Robies und Walbaums [146] als wenig plausibel.

Tabelle 3.2: Auswahl an experimentellen Literaturwerten zur relativen Phasenstabilität von Rutil, Anatas und Brookit TiO₂.

Quelle	Methode	$\Delta H(R-A)$ [kJ/mol]	$\Delta H(R-B)$ [kJ/mol]
[147]	Hochdruck- und -temperaturmessungen	11,67	
[145]	Oxidschmelzkalorimetrie	$-6,57 \pm 0,79$	
[146]	Tabellierung	0,42	
[148]	Differentialscan-Kalorimetrie	$-2,93 \pm 1,26$	$-0,84 \pm 0,42$
[148]	Oxidschmelzkalorimetrie	$-3,26 \pm 0,84$	$-0,71 \pm 0,38$
[142]	Oxidschmelzkalorimetrie, Oberflächenkorrektur	$-2,61 \pm 0,41$	
[143]	Tropflösungs/Wasseradsorptionskalorimetrie	$-1,7 \pm 0,9$	

Für die Phasenstabilität von Rutil und Brookit wird der Wert $-0,71 \pm 0,38$ kJ/mol aus der Veröffentlichung von Mitsunashi und Kleppa [148] empfohlen. Somit ist Rutil $1,7 \pm 0,9$ kJ/mol stabiler als Anatas und $0,71 \pm 0,38$ kJ/mol stabiler als Brookit, die energetische Reihenfolge sollte Rutil, Brookit, Anatas sein.

3.2.2 Auswahl an theoretischen Studien

Nicht nur experimentell, auch *in silico* wird die Phasenstabilität von TiO₂ seit mehreren Jahrzehnten untersucht. Frühe Untersuchungen verwenden Cluster-Modelle in Kombination mit Kraftfeldern und

semiempirischen Methoden, die experimentelle Arbeit von Burdett *et al.* [122] ist z.B. mit einer Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Rutil und Anatas mit erweiterter Hückelmethode kombiniert. Eine vollumfassende Literaturübersicht aller theoretischen Arbeiten zur relativen Stabilität von Rutil, Anatas und Brookit sprengt den Rahmen dieses Kapitels.

Daher gibt Tabelle 3.3 eine Übersicht aktueller, aussagekräftiger Studien zur Phasenstabilität, überwiegend von Rutil und Anatas. Dabei werden Stufen zwei bis fünf der Jakobsleiter, vgl. Abschnitt 2.3.1, sowie der Einfluss von Dispersionskorrekturen und des DFT+ U -Ansatzes erfasst. Zudem existieren zwei Studien mit Quanten-Monte-Carlo-Methoden [149, 150], welche Vielteilchensysteme besser beschreiben. Zunächst beschränkt sich die Diskussion auf die relative Energie, ΔE . Die Diskussion thermodynamischer Funktionen erfolgt in Abschnitt 3.3.2. Die zweite bis vierte Stufe der Jakobsleiter sowie den Einfluss von Dispersionskorrekturen sowie DFT+ U ist durch die Arbeiten von Möllmann *et al.* [151] und Zhang *et al.* [152] vertreten. Mit RPA aus den Veröffentlichungen von Thygesen *et al.* [153] und Cui *et al.* [154] sowie den Doppelhybrid-Ergebnissen von Wang und Mitautoren [155] wird die fünfte Stufe der Jakobsleiter ebenfalls erfasst.

Es ist auf den ersten Blick in Tabelle 3.3 ersichtlich, dass PBE, SCAN, PBE0 und HSE06 die Stabilitätsreihenfolge Rutil-Brookit-Anatas nicht reproduzieren. Obwohl die Wahl der κ -Punkte, der Pseudopotentiale aus dem potpaw-Satz und E_{cut} einen Einfluss auf die Phasenstabilität haben, wie später vertiefend diskutiert wird, ist PBE, und damit GGAs im Allgemeinen, prinzipiell nicht in der Lage die Phasenstabilität dieser TiO₂-Modifikationen zu reproduzieren. Anatas wird deutlich gegenüber Rutil stabilisiert und ist auch stabiler als Brookit.

Tabelle 3.3: Auswahl an Literaturwerten zur relativen Phasenstabilität von Rutil, Anatas und Brookit.

Quelle	Methode	Rechendetails	$\Delta E(\text{R-A})$ [kJ/mol]	$\Delta E(\text{R-B})$ [kJ/mol]
[143],[148]	Experiment		-1,7 ± 0,9	-0,7 ± 0,4
[151]	PBE	500 eV, 4×4×6 (R)	7,7	3,8
	PBE-D2	5×5×2 (A), 2×3×3 (B)	-3,2	0,4
	PBE-D3		0,8	1,5
	PBE-D3*		4,5	2,8
	PBE0		5,9	2,7
	PBE0-D2		-3,7	-0,7
	PBE0-D3		-1,8	-0,2
	PBE0-D3*		2,6	1,6
[152]	PBE	600 eV, Ti „semicore“-POTCAR	9,1	4,9
	PBE+ <i>U</i>		-0,07 ^a	-2,32 ^a
	SCAN		2,5	1,5
	SCAN+ <i>U</i>		-0,93 ^b	-1,20 ^b
	HSE06		8,4	3,7
[154]	RPA@LDA	6×6×8(R)/ 6×6×6(A)	-0,7	
	RPA@PBE		-0,1	
	RPA@PBEsol		-0,4	
	RPA@HSE06		-0,3	
[153]	RPA+EXX@PBE+ <i>U</i>	6×6×8(R)/ 8×8×4(A) 4×4×6(R)/ 6×6×4(A) (E_C^{RPA})	-2,6 ^c	-1,1 ^d
[155]	XYG3@PBE	4×4×6(R)/ 4×4×4(A)	-6,7	
	XYG3@SCAN		-7,2	
	XYGJ-OS@PBE		-2,8	
	XYGJ-OS@SCAN		-3,0	
[149]	DMC		6,6	0,0
[150]	DMC		3,8	1,3

$${}^a U_{eff} = 6 \text{ eV}, {}^b U_{eff} = 2 \text{ eV}, {}^c U_{eff} = 0 \text{ eV}, {}^d U_{eff} = 0 \text{ eV}$$

Auch die Größenordnungen beider Energiedifferenzen, R-A/R-B, ist mit 7,7/3,8 kJ/mol [151] bzw. 9,1/4,88 kJ/mol [152] deutlich zu hoch. Die verwendeten Dispersionskorrekturen, D2, D3, sowie eine D3BJ-Version mit angepasstem C_6 -Parameter [156] für Ti im Festkörper, D3*, führt nicht zur Umkehr der Phasenstabilitäten. PBE+*U*, welches bei Strukturoptimierung mit einer massiven Verschlechterung der Gitterparameter einhergeht, ist in der Lage, Rutil stabiler als Anatas zu beschreiben, ergibt aber Brookit als instabilstes Polymorph. Auch mGGAs, hier vertreten durch SCAN und SCAN+*U*, folgen qualitativ den Ergebnissen von GGAs, jedoch mit geringeren Energiedifferenzen. Ebenfalls führt der niedrigere Wert von U_{eff} im Vergleich zu PBE dazu, dass die Abweichungen von den experimentellen Gitterparametern geringer ausfallen. Globale und reichweitenseparierte Hybridfunktionale, stellvertretend PBE0 und HSE06, stellen Anatas als stabilste Modifikation, gefolgt von Brookit, dar. Werden die D2- und D3-Dispersionskorrekturen verwendet, wird durch

Fehlerkompensation die korrekte energetische Reihenfolge in der Größenordnung der experimentellen Toleranzen vorhergesagt. Bei Anpassung des C_6 -Parameters von Ti auf die chemische Umgebung im Festkörper, D3*, wird Anatas trotz physikalisch besserer Beschreibung wieder als stabilstes Polymorph vorhergesagt.

Doppelhybridfunktionale, XYG3 [157] und XYGJ-OS [158], werden in der Arbeit von Wang und Mitautoren [155] mit den optimierten Strukturen anderer Funktionale verwendet. Diese sind durch @ gekennzeichnet. Auch hier ist eine Funktionalabhängigkeit zu beobachten, jedoch wird Rutil als stabilste Phase identifiziert. Eine Erhöhung der κ -Punkte oder eine Betrachtung von Brookit überschreitet jedoch nach Angabe der Autoren die rechnerischen Kapazitäten. Zudem sind zur abschließenden Betrachtung Frequenzrechnungen mit Superzellen erforderlich, welche wegen der benötigten Rechenkapazitäten ebenfalls ausgeschlossen sind.

Ergebnisse, welche mittels der Random Phase Approximation (RPA) gewonnen wurden, basieren ebenfalls auf LDA- und GGA-Ergebnissen, in diesem Fall wird sowohl die Struktur als auch die Wellenfunktion als Ausgangspunkt verwendet. Cui *et al.* [154] setzten LDA, zwei GGAs, PBE und PBEsol, sowie HSE06 als Startwellenfunktionen ein. Patrick und Thygesen [153] verwendeten RPA basierend auf DFT+ U . In der Studie von Cui *et al.* [154] wird bei der Verwendung von RPA unabhängig von der Startwellenfunktion Rutil mit 0,09–0,67 kJ/mol leicht bevorzugt. Auch nach den Ergebnissen von Thygesen und Patrick [153] ist Rutil bevorzugt. Dabei ist eine Abhängigkeit von U_{eff} zu beobachten, alle Werte liegen jedoch mit 1,06–2,60 kJ/mol in der Größenordnung der Experimente. In keiner der beiden RPA-Studien wurde die relative Stabilität in Hinblick auf weitere Modifikationen untersucht.

Die beiden vorliegenden Diffusions-Monte-Carlo(DMC)-Studien, von Luo *et al.* [149] und Trail *et al.* [150], sagen Anatas in unterschiedlichem Maße als stabilste Phasen voraus. Luo *et al.* [149] verwendeten LDA+ U -Einteilchenorbitalen als Startwellenfunktion für fixed-node-DMC. Damit sind Rutil und Brookit energetisch entartet und Anatas wird als 6,56 kJ/mol stabiler als die beiden anderen untersuchten Phasen beschrieben. Auch die Studie von Trail *et al.* [150] bevorzugt Anatas. Brookit ist jedoch um 2,5 kJ/mol stabiler als Rutil, während Rutil 3,8 kJ/mol instabiler als Anatas ist. Somit ist es bisher nicht gelungen, mit den besten zur Zeit für Festkörper verfügbaren quantenchemischen Methoden die experimentell beobachtete Phasenstabilität bei niedrigen Temperaturen zu reproduzieren.

3.3 Phasenstabilität mit (r2)SCAN(-D4[+U])

3.3.1 Relative Energie

Als eine wenig rechenintensive, genäherte Methode, die gleichzeitig die experimentelle Phasenstabilität von Rutil und Anatas korrekt vorhersagt, fällt SCAN+ U mit $U_{eff} = 2,0$ eV [152] in Tabelle 3.3 auf. Durch die Reproduktion von $\Delta E(R-A) = -0,93$ kJ/mol aus Referenz [152] konnten neben dem Einfluss der Cutoff-Energie Einflüsse des PW-Pseudopotentials (POTCAR) und der κ -Punkte identifiziert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Neben $E_{cut} = 600$ eV und der Beschreibung des Ti-Pseudopotentials als „Ti-3s/3p semicore“ fehlen in [152] weitere Angaben zu Programmeinstellungen. Bei dem „semicore“-Potentialen werden im Gegensatz zu den „einfachen“ Pseudopotentialen für 3d-Übergangsmetalle die 3s- und 3p-Zustände als Valenzzustände betrachtet.

Tabelle 3.4: Einfluss der Cutoff-Energie, der Wahl der κ -Punkte und des Pseudopotentials (POTCAR) auf die relative Stabilität von Rutil und Anatas mit $U_{eff} = 2,0$ eV. Die erste Zeile des Abschnitts gibt die jeweiligen Einstellungen an, weitere Einträge zeigen die Änderungen an.

	Methode	E_{cut} [eV]	POTCAR	κ -Punkte Rutil/Anatas	$\Delta E(R-A)$ [kJ/mol]
	exp				1,7
(a)	SCAN	900	sv_GW	4×4×6/4×4×4	3,5
	SCAN+ U				1,0
	r2SCAN				3,9
	r2SCAN+ U				1,5
(b)	SCAN	900	sv_GW	8×8×12/8×8×8	3,7
	SCAN+ U				1,2
	r2SCAN				4,1
	r2SCAN+ U				1,6
(c)	SCAN+ U	900	sv_GW	4×4×6/4×4×4	1,0
		600			1,2
				8×8×12/8×8×8	1,2
		600		8×8×12/8×8×8	1,4
(d)	SCAN+ U	900	sv_GW	4×4×6/4×4×4	1,0
			O/Ti		-4,7
			O/Ti_sv		-1,4
			O/Ti_sv_GW		0,7
(e)	SCAN+ U	900	O/Ti_sv	4×4×6/4×4×4	-1,4
		600			-1,1
		600		8×8×12/8×8×8	-0,9
(f)	SCAN	600	O/Ti_sv	8×8×12/8×8×8	2,5
	SCAN+ U				-0,9
	r2SCAN				3,0
	r2SCAN+ U				-0,4

Anders in der Untersuchung Zhang *et al.*s muss in dieser Arbeit das Pseudopotential so gewählt werden, dass für andere Übergangsmetalle ebenfalls Potentiale der gleichen Qualität vorliegen. Daher werden auch die neuen sv_GW-POTCAR-Files benutzt, welche laut den Entwicklern für DFT-Rechnungen vergleichbare oder leicht bessere Ergebnisse als die empfohlenen „Standard“-Potentiale liefern [159]. Um Effekte der Unvollständigkeit des Basissatzes zu vermeiden, wird $E_{cut} = 900$ eV verwendet. Ferner werden bei den primitiven Einheitszellen für Rutil 4×4×6 κ -Punkte und für Anatas 4×4×4 κ -Punkte verwendet. Tabelle 3.4(a) zeigt, dass mit diesen Einstellungen mit SCAN, r2SCAN sowie beiden Funktionalen mit $U_{eff} = 2,0$ eV Anatas stabiler als Rutil ist. Alle drei Faktoren, E_{cut} , die Wahl der κ -Punkte und das Ti-Pseudopotential, haben einen Einfluss auf die Phasenstabilität. Auch der Einfluss von U_{eff} ist in Tabelle 3.4(a), (b) und (f) zu sehen: bei Verwendung von $U_{eff} = 2$ eV wird Anatas gegenüber Rutil um circa 2,4 kJ/mol destabilisiert. Wie im Vergleich von Tabelle 3.4(a) mit (b)

sowie in (c) und (e) zu sehen ist, stabilisiert eine Erhöhung der κ -Punkte und von E_{cut} Anatas um circa 0,2 kJ/mol. Den größten Einfluss hat, wie Tabelle 3.4(d) unterstreicht, das Ti-Pseudopotential. Die Ergebnisse Zhang *et al.*s werden in Tabelle 3.4(e) durch die Erhöhung der κ -Punkte und $E_{cut} = 600$ eV reproduziert. Wie Tabelle 3.4(f) zeigt, sind somit sowohl SCAN+ U als auch r2SCAN+ U geeignet, die Energiedifferenz von Rutil und Anatas so wiederzugeben, dass die experimentelle Enthalpie $\Delta H = 1,7 \pm 0,9$ kJ/mol[143] nach Berücksichtigung thermodynamischer Beiträge reproduziert wird.

In dieser Betrachtung wurde jedoch außer Acht gelassen, wie gut die experimentellen Gitterparameter reproduziert werden und wie die relative Phasenstabilität zu Brookit ausfällt. Zhang *et al.* geben die Phasenstabilität von Rutil und Brookit mit $\Delta E(R-B) = -1,20$ kJ/mol an. Dies gibt zwar Rutil als stabilste Modifikation wieder und entspricht der experimentell bestimmten Enthalpie, $-0,71 \pm 0,38$ kJ/mol[148], jedoch sollte Anatas nicht stabiler als Brookit sein.

Für Brookit werden die κ -Punkte auf $4 \times 8 \times 8$ gesetzt, um ein vergleichbar dichtes reziprokes Gitter wie bei Rutil ($8 \times 8 \times 12$) und Anatas ($8 \times 8 \times 8$) aufzuspannen. Wie Abb. 3.4 in 3.4(a) zeigt, kann auch r2SCAN+ U ($E_{cut} = 900$ eV, O/Ti_{sv}-POTCARs, $8 \times 8 \times 12 / 8 \times 8 \times 8 / 4 \times 8 \times 8$ κ -Punkte) für U_{eff} -Werte bis 4,0 eV Anatas nicht als instabilste der drei Phasen beschreiben. Wird jedoch die neueste Version der D-Dispersionskorrektur, D4[160], verwendet, ist Rutil ab $U_{eff} = 1,5$ eV die stabilste Phase und auch die Stabilitätsreihenfolge von Brookit und Anatas wird korrekt wiedergegeben.

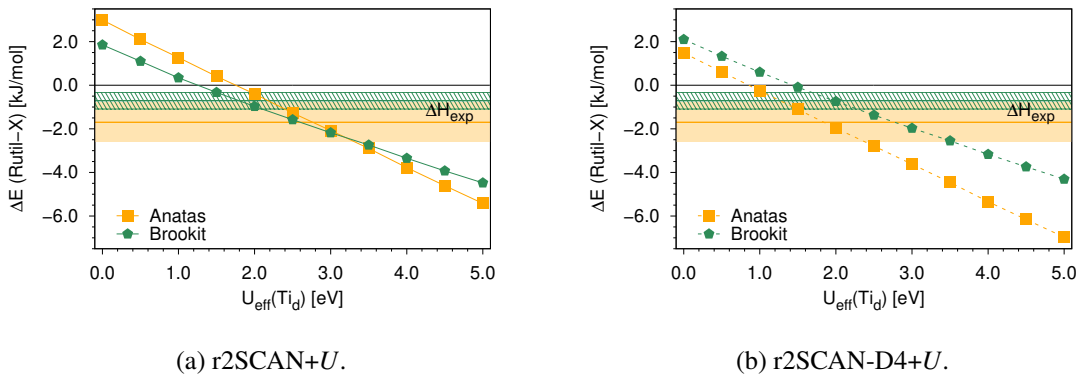


Abbildung 3.4: Relative Stabilität, ΔE_{R-X} pro FE, von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN(-D4)+ U , 900 eV Cutoff, O/Ti_{sv} POTCARs und $8 \times 8 \times 12 / 8 \times 8 \times 8 / 4 \times 8 \times 8$ κ -Punkten in Abhängigkeit von U_{eff} .

Wie Abb. 3.5(a) zeigt, können die experimentellen Bandlücken jedoch bei U -Werten, welche die Phasenstabilität gut wiedergeben, nicht erreicht werden. Die Dispersionskorrektur hat einen sehr geringen Einfluss auf die Größe der Bandlücke.

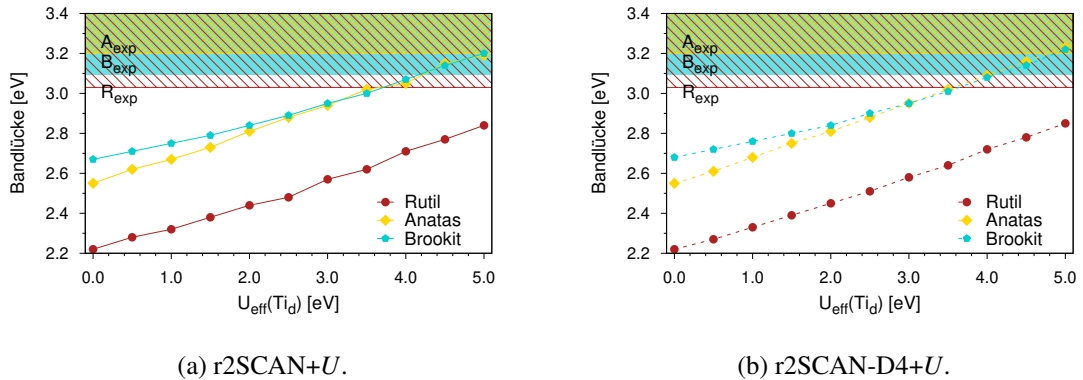


Abbildung 3.5: Bandlücken von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN(-D4)+U, 900 eV Cutoff, O/Ti_sv POTCARs und $8 \times 8 \times 12/8 \times 8 \times 8/4 \times 8 \times 8$ κ -Punkten in Abhängigkeit von U_{eff} . Experimentelle Bandlücken aus [124–131, 133, 134].

Abb. 3.6 stellt die prozentuale Abweichung von den experimentellen Gitterparametern dar. Analog zu Abschnitt 3.1.2 führt die Verwendung der Dispersionskorrektur, Abb. 3.6(b), zu geringeren Abweichung der Gitterparameter im Vergleich zum unkorrigierten Funktional, Abb. 3.6(a). Ebenso führt die Erhöhung von U_{eff} in beiden Fällen zu einer höheren Abweichung.

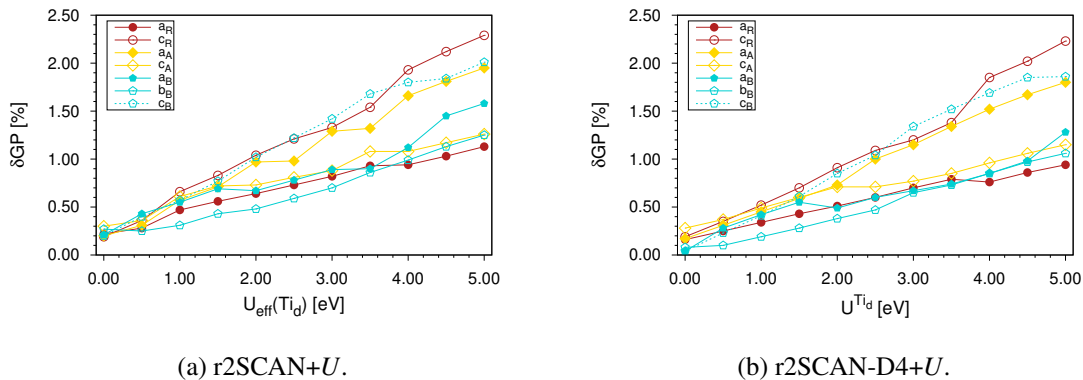


Abbildung 3.6: Relative Abweichung der Gitterparameter von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN(-D4)+U, 900 eV Cutoff, O/Ti_sv POTCARs und $8 \times 8 \times 12/8 \times 8 \times 8/4 \times 8 \times 8$ κ -Punkten in Abhängigkeit von U_{eff} .

Bei der Verwendung von r2SCAN-D4+U wird nun ebenfalls die Abhängigkeit der relativen Stabilität, Abweichung der Gitterparameter sowie die Bandlücke von der Wahl der Ti- und O-Pseudopotentiale untersucht. Die relative Stabilität von Rutil, Anatas und Brookit ist in Abb. 3.7 dargestellt.

Wieder hat die Wahl des Sauerstoff-Pseudopotentials, wie der Vergleich von Abb. 3.7(a) und Abb. 3.7(b) sowie (c) und (d) zeigt, einen geringen Einfluss auf die relative Stabilität der Polymorphe. Auch mit sv_GW-Pseudopotentialen kann die Stabilitätsreihenfolge Rutil-Brookit-Anatas ab $U_{eff} = 3,0$ eV wiedergegeben werden. Jedoch kann mit keinem der gewählten U_{eff} -Werte oder Pseudopotentiale die experimentelle Bandlücke von Rutil erreicht werden, wie Abb. 3.8 verdeutlicht. Im untersuchten Bereich von U_{eff} sind die Bandlücken von Rutil und Anatas nahezu linear vom U_{eff} -Wert abhängig. Mit den hier verwendeten Pseudopotentialen unterscheiden sich die Bandlücken

bei gleichen U_{eff} -Werten um 0,05 – 0,1 eV.

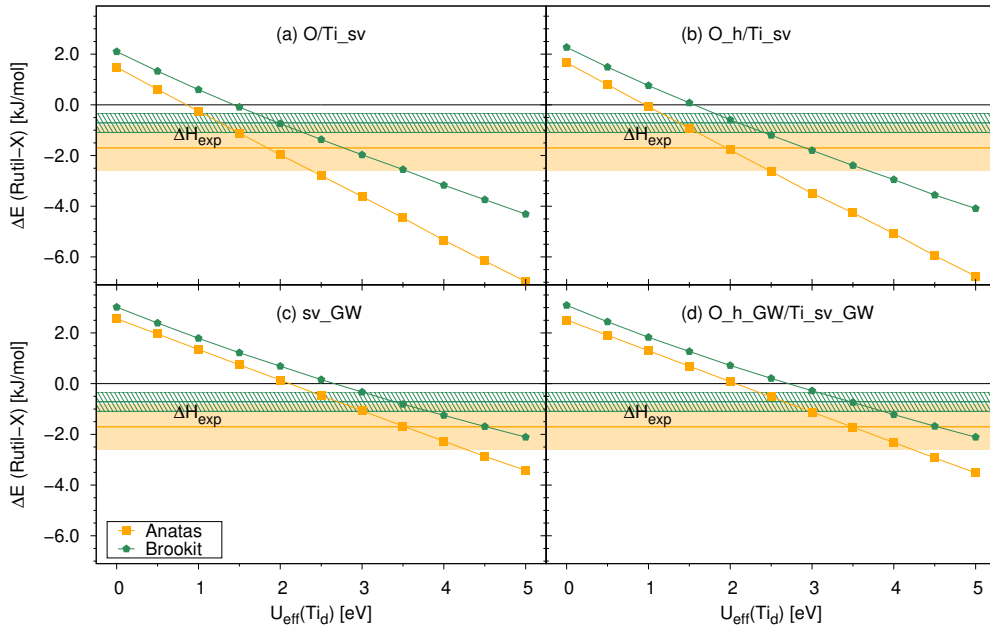


Abbildung 3.7: Relative Stabilität von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN-D4+U, $E_{cut} = 900$ eV, verschiedenen POTCARs und $8 \times 8 \times 12/8 \times 8 \times 8/4 \times 8 \times 8$ κ -Punkten in Abhängigkeit von U_{eff} .

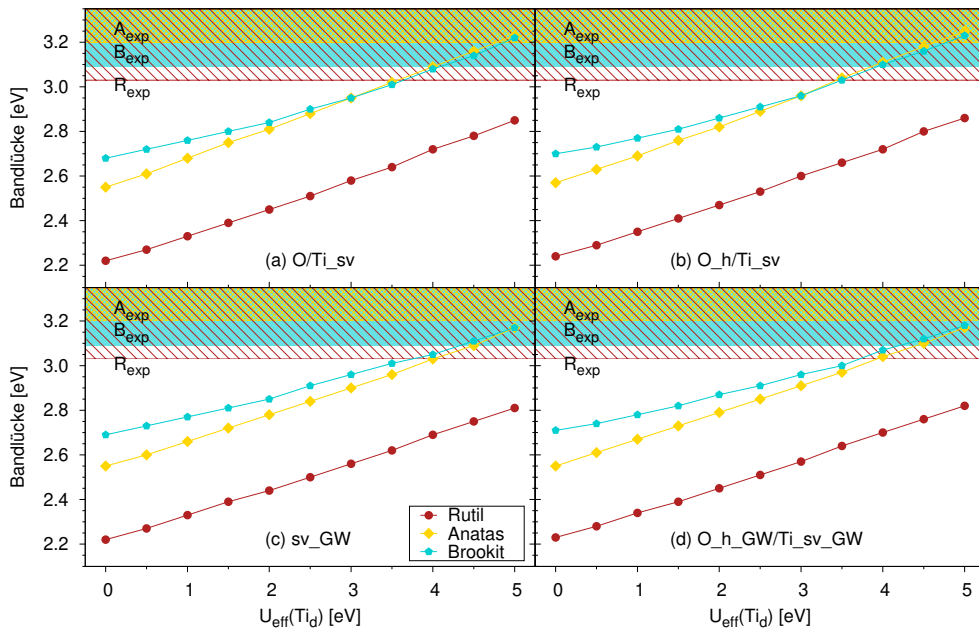


Abbildung 3.8: Berechnete Bandlücken von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN-D4+U, $E_{cut} = 900$ eV, verschiedenen POTCARs und $8 \times 8 \times 12/8 \times 8 \times 8/4 \times 8 \times 8$ κ -Punkten in Abhängigkeit von U_{eff} . Experimentelle Bandlücken aus [124–131, 133, 134].

Die prozentuale Abweichung der Gitterparameter ist in Abb. 3.9 dargestellt. Wieder hat die Wahl des O-Pseudopotentials einen geringen Einfluss. Bei höheren Werten von U_{eff} weichen die Gitterparameter bei Verwendung der Ti_sv-Pseudopotentials um bis zu 2,5 % von den experimentellen Werten ab. Beim Ti_sv_GW-Pseudopotential beträgt die größte Abweichung 1,1 %. Im Bereich der U_{eff} -Werte, welche die Phasenstabilität reproduziert, weichen die Gitterparameter bei beiden Pseudopotentials weniger als 1 % von den experimentellen Werten ab. Dennoch sind die Abweichungen beim Ti_sv-Pseudopotential ($U_{eff} = 1,5 - 2,0$ eV) mit bis zu 0,9 % größer als beim sv_GW-Pseudopotential ($U_{eff} = 3,0 - 3,5$ eV) mit bis zu 0,63 %.

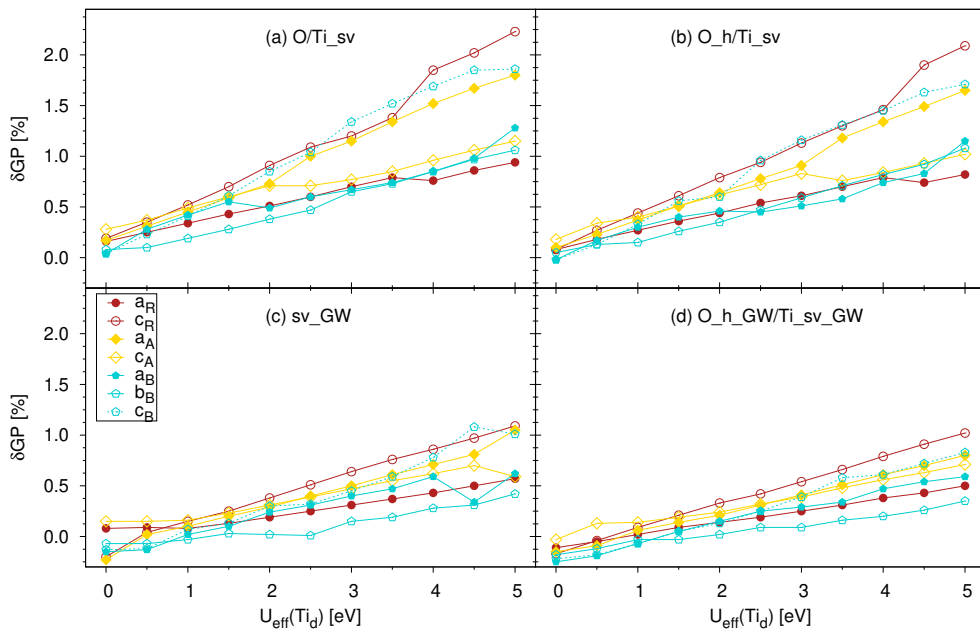


Abbildung 3.9: Relative Abweichung der Gitterparameter von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN-D4+ U , $E_{cut} = 900$ eV, verschiedenen POTCARs und $8 \times 8 \times 12 / 8 \times 8 \times 8 / 4 \times 8 \times 8$ κ -Punkten in Abhängigkeit vom Hubbard- U .

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Ti-Pseudopotential den größten Einfluss auf die relative Phasenstabilität von Rutil und Anatas hat. Der Einfluss der Cutoff-Energie und der κ -Punkte ist geringer. Mittels (r2)SCAN+ U und sv_GW-POTCARs lässt sich die Rutil-Anatas-Phasenstabilität ab einem Grenzwert von $U_{eff} = 2,5$ eV reproduzieren, zur korrekten Wiedergabe der Rutil-Anatas-Brookit-Phasenstabilität ist r2SCAN-D4+ U notwendig.

Für die recheneffiziente Berechnung der relativen Phasenstabilität und Gitterparameter von Rutil, Anatas und Brookit ist r2SCAN-D4+ U mit großen E_{cut} , einer hohen κ -Punkt-Dichte und sv_GW-POTCARs hervorragend geeignet. Sie bietet sich daher als Methode für zukünftige Untersuchungen der energetischen und geometrischen Eigenschaften von Rutil-, Anatas- und Brookitstrukturen, z.B. von Oberflächen, im Vergleich an.

3.3.2 Thermodynamische Beiträge der Gitterschwingungen

Abschließend werden auch die temperaturabhängigen thermodynamischen Phononenbeiträge zur Phasenstabilität von Rutil, Anatas und Brookit diskutiert. Um $\Delta G(T)$ und $\Delta H(T)$, vgl. Abschnitt 2.4, zu berechnen, sind Frequenzrechnungen notwendig. Wegen des Γ -Punkt-Ansatzes werden Superzellen verwendet. Es werden $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ -Zellen mit einer $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle für Rutil und einer $2 \times 2 \times 1$ -Superzelle der CUC von Anatas verwendet. Da hier eine Übertragung auf die dotierten Systeme erfolgen soll (Kapitel 4), wird der DFT+ U -Ansatz nicht verwendet, da für Nb und Ta verlässliche U_{eff} -Werte fehlen. Auch für die Frequenzrechnungen muss eine geeignete Methode ermittelt werden. In dieser Arbeit werden analog zum Methodentest für Rutil Frequenzberechnungen mit PBE mit D3- und D4-Korrektur, SCAN, r2SCAN und r2SCAN-D4 durchgeführt.

Zusätzlich zu den Ergebnissen dieser Arbeit wurden in einigen der in Tabelle 3.3 zitierten Studien ebenfalls Frequenzrechnungen durchgeführt. Diese sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.5 gibt $\Delta E(\text{R-A})$, $\Delta H(\text{R-A})$ bei 0 K sowie die Anzahl der imaginären Frequenzen und den größten Betrag der imaginären Frequenzen an. Aufgrund der numerischen Bestimmung der zweiten Ableitungen mittels der Methode der finiten Differenzen können kleine imaginäre Frequenzen auftreten. In dieser Arbeit werden daher einstellige imaginäre Frequenzen als unkritisch angesehen. Betraglich große imaginäre Frequenzen (in cm^{-1}) weisen darauf hin, dass die optimierte Struktur kein globales Minimum darstellt.

Tabelle 3.5 zeigt, dass Rutil nur mit r2SCAN keine signifikanten imaginären Frequenzen aufweist. Das Problem der imaginären Frequenzen von Rutil mit PBE tritt auch bei LCAO-Rechnungen auf und ist seit langem in der Literatur bekannt [161]. Neueste Untersuchung von Varadwaj *et al.* [162] führen dies in VASP auf die Verwendung der weichen $_{sv}$ - und $_{pv}$ -Pseudopotentiale zurück. Anatas ist mit allen Methoden außer SCAN in einer Minimumstruktur. Bei der Verwendung von SCAN und im Vergleich zu r2SCAN zeigt sich die numerische Instabilität von SCAN deutlich. r2SCAN ist jedoch in der Lage, sowohl Rutil als auch Anatas als Minimumstruktur zu beschreiben. Bei der Verwendung der D3- und D4-Korrektur mit PBE führen die Dispersionskorrekturen zu einer Verringerung von ΔE und ΔH , jedoch weist Rutil weiterhin signifikante imaginäre Frequenzen auf. Die Anzahl der imaginären Frequenzen und der größte Betrag wird beim Wechsel von D3 auf D4 erhöht. Im Gegensatz dazu ist r2SCAN-D4 ebenso stabil wie r2SCAN und führt ausschließlich zu einer Verringerung von ΔE und ΔH .

Tabelle 3.5: Absolutbetrag der imaginären Frequenzen ν_i von Rutil ($2 \times 2 \times 2$) und Anatas (CUC, $2 \times 2 \times 1$) TiO_2 in cm^{-1} mit verschiedenen Methoden, $4 \times 4 \times 6 / 4 \times 4 \times 4$ κ -Punkten, 900 eV CUTOFF und sv_GW POTCARs.

Methode	$\Delta E(\text{R-A})$ [kJ/mol] pro FE	$\Delta H(0 \text{ K})(\text{R-A})$	Rutil		Anatas	
			$n(\nu_i)$	$\max(\nu_i)$	$n(\nu_i)$	$\max(\nu_i)$
PBE	9,2	4,9	16	108,4	3	0,8
PBE-D3	2,7	1,6	3	36,4	3	0,7
PBE-D4	4,6	3,4	9	72,5	3	0,9
SCAN	3,8	3,5	3	32,7	5	41,3
r2SCAN	4,1	3,2	3	3,2	3	1,5
r2SCAN-D4	2,5	1,6	3	3,2	3	1,5

Auch einige der Studien in Tabelle 3.3 betrachten thermodynamischen Beiträge zur Phasenstabilität der TiO₂-Polymorphe auf LDA-, GGA- und mGGA-Niveau, wie Tabelle 3.6 zeigt. Zhang *et al.* [152], Cui *et al.* [154] sowie Luo *et al.* [149] verwendeten quasiharmonische Ansätze zur Berechnung der Phononen. Luo *et al.* [149] ergänzten ihre DMC-Rechnungen mit quasiharmonischen Phononenberechnungen auf GGA-Niveau. Anharmonische Schwingungsrechnungen auf GGA-Basis wurden in der DMC-Studie von Trail *et al.* [150] durchgeführt.

Tabelle 3.6: Relative Energie sowie Enthalpie von Rutil und Anatas in kJ/mol pro Formeleinheit in der Literatur.

Quelle	Methode	$\Delta E(\text{R-A})$	$\Delta H(0 \text{ K})(\text{R-A})$
[152]	SCAN	2,46	1,71
[154]	RPA@LDA	-0,67	-1,45
	RPA@PBEsol	-0,39	-1,23

Entgegen experimenteller Befunde wird Rutil in der RPA-Studie [154] durch die thermodynamischen Beiträge auf LDA- und PBEsol-Niveau bei steigender Temperatur weniger stabil. Dies deckt sich mit den PBE-Ergebnissen dieser Arbeit. In der Studie Zhang *et al.* [152] ist Rutil mit SCAN auch nach Berücksichtigung thermodynamischer Beiträge weniger stabil als Anatas, wird jedoch mit steigender Temperatur stabiler. In beiden DMC-Studien wird Rutil bei zunehmender Temperatur stabiler. Cui *et al.* [154] beobachten eine Stabilisierung Rutils ab $650 \pm 150 \text{ K}$ gegenüber Anatas, Trail *et al.* [150] beobachten sie übereinstimmend bei $650 \pm 210 \text{ K}$. Beide Ergebnisse stimmen gut mit experimentellen Befunden, einer irreversiblen Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil bei $400 - 600 \text{ °C}$ [139, 163–165] überein. Brookit bleibt jedoch in beiden Studien die instabilste Phase. Entgegen der Vermutung, dass die imaginäre Frequenz Rutils aus der Verwendung quasiharmonischer Näherungen stammt, tritt auch bei der anharmonischen Phononenberechnungen eine imaginäre Frequenz bei Rutil auf.

Neben der Enthalpie der Phasenumwandlung ist auch die freie Gibbs-Energie $\Delta G(T)(\text{R-A})$ eine Kenngröße von Interesse. Sie wurde für alle in Tabelle 3.5 verwendeten Funktionale berechnet und ist in Abb. 3.10(a) dargestellt. Bei SCAN, r2SCAN und PBE-D4 ist, analog zur Umwandlung von Anatas in Rutil, Rutil ab 650 K bzw. 600 K bevorzugt. In der Studie Zhang *et al.* ist Rutil mit SCAN erst ab 800 K bevorzugt. Alle Werte passen jedoch zur experimentell beobachteten irreversiblen Umwandlung von Anatas zu Rutil beim Erhitzen. Die Temperatur der Stabilitätsumkehr von Anatas zu Rutil tritt jedoch in Abhängigkeit vom Funktional von 200 K bis 700 K auf. Keine der berechneten $\Delta G(T)(\text{R-A})$ trifft den Verlauf der experimentellen Werte. Trotz der ausgezeichneten Stabilität von r2SCAN und r2SCAN-D4 wird der Wechsel der Phasenstabilität von Anatas zu Rutil mit 450 K bzw. 600 K gegenüber der Phasenumwandlung bei $400 - 600 \text{ °C}$ zu niedrig vorhergesagt. Auch der Vergleich von $\Delta(G(T) - E)$ in Abb. 3.10(b) zeigt auf, dass keine der theoretischen Methoden den Verlauf der experimentellen Werte wiedergibt. Neben dem direkten Vergleich der thermodynamischen Korrekturen ist $\Delta(G(T) - E)$ hilfreich, um Energiedifferenzen durch thermodynamische Korrekturen mit weniger ressourcenaufwändigen Methoden zu kombinieren, so wie in den zuvor beschriebenen RPA- und DMC-Studien. [149, 150, 154] Für die experimentellen Werte wird $\Delta(G(T) - E)$ durch Subtrahieren von $\Delta G(0 \text{ K})$ angenähert. Zum Vergleich sind in Abb. 3.10 auch die Ergebnisse Zhang *et al.* dargestellt.

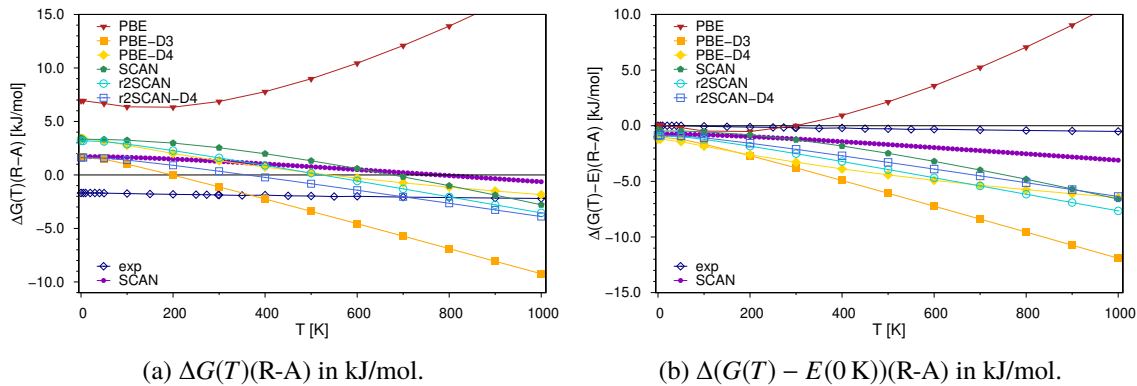


Abbildung 3.10: Freie Gibbs-Energie $\Delta G(T)(R-A)$ sowie $\Delta(G(T) - E(0 K))(R-A)$ in kJ/mol im Vergleich mit experimentellen[139] und berechneten[152] Literaturwerten. Berechnet mit verschiedenen Methoden, $4 \times 4 \times 6 / 4 \times 4 \times 4$ κ -Punkten, 900 eV CUTOFF und sv_GW POTCARs.

Qualitativ steigt bei allen Funktionalen außer PBE die Stabilität Rutil mit zunehmender Temperatur. Dabei wird jedoch die experimentelle Größenordnung überschritten. Ebenfalls ist die Stabilisierung von Rutil in den Ergebnissen dieser Arbeit stärker ausgeprägt als in der Arbeit Zhang *et al.*s[152]. Um eine rechenaufwändige Methode durch thermodynamische Beiträge zu ergänzen, bieten sich nach Betrachtung der imaginären Frequenzen sowie des Verlaufs von $\Delta G(T)$ sowie $\Delta(G(T) - E)$ r2SCAN für Rutil und Anatas sowie r2SCAN-D4 für Rutil, Anatas und Brookit an.

3.4 Verwendete Programmeinstellungen

Die Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit dem Vienna Ab Initio Simulation Package, VASP, in den Versionen 5.4.4 bis 6.2.0 durchgeführt. Neben den im Text erwähnten Einstellungen bezüglich der Wahl der κ -Punkte, der Cutoff-Energie E_{cut} und der Wahl des Pseudopotentials aus dem PBE.54_PAW-POTCAR-Datensatz wurden weitere Programmeinstellungen vorgenommen. Die Konvergenzkriterien für die SCF-Genauigkeit, EDIFF, und der Gradienten, EDIFFG, wurden genauer eingestellt. Der SCF wurde auf 10^{-6} eV konvergiert. Mit EDIFFG=-0.01 wird die Optimierung beendet, wenn die Normen aller Kräfte kleiner als 0,01 eV/Å sind. Mittels ISMEAR=0 wurde Gauß-Smearing der partiellen Besetzungen ausgewählt und die Breite des Smearings mit SIGMA=0.05 auf 0,05 eV gesetzt. Zur Berechnung der Frequenzen wurde mit IBRION=6 die Methode der finiten Differenzen unter Berücksichtigung der Symmetrie gewählt. Hierbei wurde die Konvergenz des SCFs weiter auf 10^{-8} eV erhöht und die Genauigkeit mittels PREC=ACC erhöht.

OER-Katalysatorträger auf Basis von dotiertem Rutil-TiO₂

Wie in der Einleitung avisiert, behandelt dieses Kapitel die ersten Schritte der quantenmechanischen Untersuchung möglicher Anodenmaterialien für die saure Sauerstoffentwicklungsreaktion bei der elektrolytischen Wasserspaltung.

Wasserspaltung erfolgt in zwei Teilreaktionen, der Wasserstoffentwicklungsreaktion, engl. *hydrogen evolution reaction*, HER, und der Sauerstoffentwicklungsreaktion, engl. *oxyden evolution reaction*, OER. Die HER ist als ein-Elektronen-Reaktion sehr einfach zu beschreiben und besitzt mit Pt sowohl im Alkalischen als auch im Säuren einen effizienten Katalysator [17]. Platin ist im Vergleich zu unedlen Metallen teuer und selten. Problematischer ist jedoch die OER. Einerseits ist sie eine Vierelektronenreaktion mit träger Kinetik [166, 167], andererseits sind die Anforderungen an das Material des Katalysators schwieriger zu erfüllen. Im Alkalischen existiert mit z. B. Raney-Ni ein stabiler Katalysator [12], dessen Eignung bei der Verwendung von erneuerbaren Energien als Stromquelle jedoch unzureichend ist. Erneuerbare Energien erfordern, dass das System bei hohen Amplituden sowie schnellen und häufigen Änderungen des angelegten Potentials arbeiten kann [168, 169]. Existierende Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Elektrolyse-Systeme erfüllen diese Anforderungen.

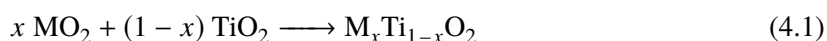
Jedoch herrschen bei der PEM-Elektrolyse korrosive, stark saure Bedingungen (pH~2), unter welchen die Katalysatoren stabil sein müssen [13]. Dabei haben sich RuO₂ und IrO₂ bewährt, wobei IrO₂ deutlich korrosionsstabiler als RuO₂ ist [20]. Beide gehören zu den teuren und seltenen Platingruppenmetallen (PGM) jedoch ist Ir mit 0,001 ppm Anteil an der Erdkruste 10-mal seltener als Pt [21–23]. Sowohl IrO₂ als auch RuO₂ kristallisieren in Rutilstruktur und sind metallisch leitend [170]. Neben den binären Oxiden haben sich Mischoxide mit unedleren Metallen als taugliche Katalysatoren erwiesen, so auch Ti_{1-x}Ru/Ir_xO₂-Mischoxide [20, 171, 172]. Die intrinsischen katalytischen Eigenschaften der Materialien werden durch die Zusammensetzung und die atomare Verteilung des Elektrodenmaterials bestimmt. Ein weitere Methode zur Verringerung des PGM-Gehalts liegt darin, die PGM auf die Oberfläche des Elektrodenmaterials zu beschränken, da die OER eine Oberflächenreaktion ist. Voraussetzung dafür ist ein leitendes Elektrodenmaterial.

Reines TiO₂ ist unter den korrosiven Bedingungen der PEM-Elektrolysenanode stabil, jedoch ist es ein Halbleiter und weist als solcher keine hinreichende elektrische Leitfähigkeit auf [173]. Da die Ti_{1-x}Ru/Ir_xO₂-Mischoxide leitende Katalysatorträgermaterialien sind, besteht ein Ansatz darin, zur

PGM-Reduzierung Ir/Ru durch PGM-freie unedle Metalle M zu ersetzen, die ein leitendes Ti_{1-x}M_xO₂-Mischoxid bilden. Erprobtes Beispiel ist eine Nb-Dotierung [30, 174]. Studien von Bernsmeier *et al.* konnten zeigen, dass die elektrische Leitfähigkeit des dotierten Systems, dort Ti_{1-x}Ir_xO₂, eine Grenzleitfähigkeit überschreiten muss, um effektiven Ladungstransfer zu ermöglichen und OER-aktiv zu sein [175]. Bei Nb-dotiertem TiO₂ ist die Leitfähigkeit konzentrationsabhängig [30]. Jedoch hat sich die Leitfähigkeit bei 50 % Nb-Dotierung als aussagekräftige Größe für das Ableiten der Gesamtleitfähigkeit erwiesen [30].

Eine quantitative quantenchemische Untersuchung der Leitfähigkeit von Festkörpern ist jedoch sehr aufwendig, siehe [30], [176] und Joachim Launs Dissertation [31], und liegt nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit. Stattdessen wird die Leitfähigkeit qualitativ über die Existenz einer Bandlücke erfasst. Der Fokus liegt auf der Bestimmung weiterer Dotierelemente M, welche als Ti_{1-x}M_xO₂ mit TiO₂ in der Rutilmatrix ein Mischoxid bilden. Anschließend werden für vielversprechende Kandidaten die konzentrationsabhängigen Phasenstabilitäten von Rutil und Anatas untersucht. Dazu kommen GGA- und mGGA-DFT-Methoden mit Dispersionskorrektur und PW-Basissätzen in VASP zum Einsatz, die genauen Einstellungen sind in Abschnitt 4.4 aufgeführt. Das r2SCAN-Funktional war jedoch nicht im vollständigen Untersuchungszeitraum verfügbar. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden teilweise in Zusammenarbeit mit Joachim Laun und Marvin Frisch in Referenz 176 sowie 30 veröffentlicht [30, 176]. In diesem Kapitel werden die Ebene-Wellen-Ergebnisse der Autorin diskutiert und teilweise mit den begleitenden [176] experimentellen Ergebnissen von Marvin Frisch verglichen. Analoge Untersuchungen zur Mischoxidbildung mit atomzentrierten Basissätzen von Joachim Laun finden sich in [31, 176].

Auch in der Literatur ist die Dotierung von Rutil mit metallischen und nichtmetallischen Heteroelementen, insbesondere zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität, ein etabliertes Verfahren und gut dokumentiert [177–180]. Bei natürlich auftretendem Rutil kann Ti durch Al, V, Cr, Fe, Zr, Nb, Sn, Sb, Hf, Ta, W und U/Pb sowie mit Lu/Hf substituiert sein, wie die Übersichtsarbeit Meinholds [181] und die Referenzen darin berichten. Zusätzlich können Ni und Cu als Fremdmetalle in Rutil auftreten [181]. In der enormen Fülle an quantenchemischen Untersuchungen von Rutil gibt es eine Reihe von Studien, die den Effekt der Dotierung mit *p*- und *f*-Blockelementen untersucht, auch hier mit Schwerpunkt auf der photochemischen Performanz [182–194]. Dabei wurden verschiedene quantenchemische Methoden verwendet sowie kleine Konzentrationen an Fremdelementen betrachtet, welche keinen zielführenden Vergleich ermöglichen. Keine der theoretischen Arbeiten betrachtet die Fremdmetallkonzentration in geologischen Größenordnungen von wenigen ppb bis ppm. In dieser Arbeit werden als Metalle M in Ti_{1-x}M_xO₂ M = (Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Pb, Bi) in Betracht gezogen. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird für zwei Konzentrationen von M untersucht, ob das jeweilige Metall M mit Rutil eine feste Lösung in der Rutilmatrix bildet. Nach bestem Wissen der Autorin existieren neben [176] keine weiteren Studien mit demselben Fokus. Um alle Metalle mit denselben Referenzstrukturen zu untersuchen, wurde die Bildung einer festen Lösung mit der Reaktionsgleichung



angenommen. Alle Produkte und Edukte werden in Rutilstruktur angenommen, welche in Abschnitt 3.1.1 beschrieben wird. Als Marker für die Bildung einer festen Lösung wird die Reaktions-

energie von Gleichung (4.1), die Segregationsenergie E_{seg}

$$E_{seg} = E(M_xTi_{1-x}O_2) - (xE(MO_2) + (1-x)E(TiO_2)) \quad (4.2)$$

verwendet. Bei negativem Vorzeichen von E_{seg} wird die Bildung eines Mischoxids angenommen, bei positiver E_{seg} bilden sich MO₂-Domänen neben TiO₂. Vertiefende Diskussion dieses Ansatzes erfolgt in Abschnitt 4.2. Um systematische Fehler durch den quantenchemischen Ansatz auszugleichen, werden verschiedene DFT-Methoden angewendet. Für die Bildung einer festen Lösung werden sowohl das „Standard“-GGA-Funktional PBE [57] sowie die D4-Dispersionskorrektur [89–91] als auch das mGGA SCAN [55] und das van-der-Waals-Funktional SCAN-rVV10 [92–94] verwendet, siehe Abschnitt 4.4.

Da das PBE-Funktional die Default-Einstellung von VASP [159] ist und in allen gängigen Festkörperquantenchemieprogramm Paketen verfügbar ist, bietet es sich als Basisvergleich an. In Referenz [176] wurde es zum Vergleich zwischen dem Ebene-Wellen-Programm VASP und dem Programmpaket CRYSTAL [44] verwendet, welches atomzentrierte Basissätze verwendet. Um den Einfluss nicht-kovalenter Anteile der Bindungen zu erfassen, wurde hier die D4-Dispersionskorrektur verwendet. Das mGGA SCAN erfüllt alle 17 bekannten Anforderungen an Dichtefunktionale, zeigte eine exzellente Vorhersage von Gitterparametern, Kompressionsmodul sowie Atomisierungsenergien stark gebundener Festkörper [195], während das SCAN-rVV10-Funktional die Berücksichtigung nicht-kovalenter Wechselwirkungen erlaubt. Im folgenden werden Metalldioxyde in Rutilstruktur diskutiert.

4.1 MO₂ in Rutilstruktur

Rutil ist nicht nur das stabilste Polymorph von TiO₂, das entsprechende Mineral ist auch der Namensgeber für eine Kristallstruktur. Wie in Abschnitt 3.1.1 ausführlich diskutiert, ist die Rutilstruktur durch die Gitterparameter a und c , die Wyckoffpositionen von Ti und O sowie die fraktionale Koordinate von Sauerstoff u vollständig charakterisiert. Neben Ti bilden M = (V, Cr, Mn, Ge, Nb, Mo, Ru, Rh, Sn, Re, Os, Ir, Pt, Pb) Dioxide in Rutilstruktur. Die berechneten und experimentellen Gitterparameter sowie der stabilste Spinzustand sind in Tabelle A.1 im Anhang aufgeführt.

Die Rutilstruktur ist das stabilste Polymorph für Dioxide MO₂ mit M = (Ge, Ru, Sn, Ir, Pb). MnO₂ mit Rutilstruktur, Pyrolusit, kommt auch natürlich vor [196], während für M = (V, Cr, Nb, Mo, Re, Os, Pt) Rutil eine metastabile Phase ist, die bei höheren Temperaturen und/oder Drücken zugänglich ist. Gitterparameter von MO₂ mit M = (Cr, Mn, Ge, Nb, Ru, Sn, Ir) finden sich in einer Übersicht über Rutilstrukturen von Bolzan [197]. V [198], Mo [199], Rh [200], Re [201], Os [202], Pt [203] und Pb [204] bilden ebenfalls Oxide mit Rutilstruktur. PdO₂ in Rutilstruktur ist in der Inorganic Crystal Structure Database, ICSD, mit dem Index 647283 [205] zu finden.

IrO₂ und RuO₂ sind metallische Oxide [206], PbO₂ ist ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke; wenn Defekte vorliegen, wird PbO₂ metallisch leitend [207]. GeO₂ [208] und SnO₂ [209] sind Halbleiter mit großer Bandlücke. In Rutilstruktur sind VO₂, CrO₂, NbO₂ und OsO₂ metallisch [170] und MnO₂ ist bei Temperaturen unter 92 K ebenfalls leitend [210]. Die verwendeten Funktionale, das „Standard“-GGA-Funktional PBE [57] mit D4-Dispersionskorrektur [89–91] sowie das mGGA SCAN [55] und das van-der-Waals-Funktional SCAN-rVV10 [92–94], geben die Struktur von Rutil, vgl. Abschnitt 3.1.2, hinreichend gut bis sehr gut wieder. Jedoch werden fundamentale Bandlücken von Festkörpern von (m)GGAs, vgl. Abschnitt 2.3.1, systematisch unterschätzt [40]. Daher wird nur

bewertet, ob für die Dioxide eine Bandlücke vorliegt. Neben TiO₂ weisen GeO₂, SnO₂ und PbO₂ Bandlücken auf, vgl. Tabelle A.1. Dies stimmt gut mit den experimentellen Erkenntnissen überein.

Beim Vergleich der experimentellen und berechneten Gitterparameter wurden PtO₂ und PdO₂ aufgrund unvollständiger experimenteller Daten sowie NbO₂, MoO₂ und ReO₂ nicht diskutiert. NbO₂ ist in Rutilstruktur erst bei 1 300 K stabil [211] und MoO₂ tritt in Rutilstruktur erst bei 1 533 K [212] auf, was einen Vergleich mit theoretischen Strukturoptimierungen bei 0 K wenig sinnvoll macht. Bei Umgebungstemperaturen werden für ReO₂ monokline oder orthorhombische Phasen gegenüber Rutil bevorzugt [213].

Um die Vorhersagegenauigkeit der Funktionale zu bestimmen, wurden drei verschiedene Kenngrößen hinzugezogen, welche in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Der relative Fehler mit (*MUD*) und ohne (*MAD*) Vorzeichen, sowie die maximale Abweichung mit Vorzeichen, *MAX*. Es gilt

$$MUD = \frac{1}{n} \sum_n \left(\frac{a_{calc} - a_{exp}}{a_{exp}} + \frac{c_{calc} - c_{exp}}{c_{exp}} + \frac{u_{calc} - u_{exp}}{u_{exp}} \right) \cdot 100 [\%] \quad (4.3)$$

sowie

$$MAD = \frac{1}{n} \sum_n \left(\frac{|a_{calc} - a_{exp}|}{a_{exp}} + \frac{|c_{calc} - c_{exp}|}{c_{exp}} + \frac{|z_{calc} - z_{exp}|}{z_{exp}} \right) \cdot 100 [\%]. \quad (4.4)$$

Die maximale Abweichung, *MAX*, entspricht dem Gitterparameter, welcher die größte Abweichung (postiv oder negativ) vom entsprechenden experimentellen Gitterparameter aufweist. Alle Methoden liefern mit gemittelten Fehlern unter 1 % verhältnismäßig gute Voraussagen.

Da bei der Berechnung des *MAD* keine Fehlerkompensation durch Über- oder Unterschätzen unterschiedlicher Gitterparameter auftreten kann, sind die *MAD*-Werte aller verwendeten Funktionale größer als die Beträge der *MUD*-Werte. Mit dem *MUD* können Aussagen über systematische Über- oder Unterschätzung der Gitterparameter getroffen werden.

Ein Großteil der experimentellen Gitterparameter wurde bei Raumtemperatur gemessen. Quantenchemisch optimierte Gitterparameter entsprechen Strukturen bei 0 K (nach Nullpunktenergiekorrektur), daher ist eine leichte Unterschätzung der experimentellen Gitterparameter wünschenswert. Insgesamt überschätzen sowohl PBE als auch PBE-D4 die Gitterparameter um 0,54 % bzw. 0,39 %. Der *MUD* beträgt 0,70 % bzw. 0,66 %. Wie in Abschnitt 3.1.2 führt die Verwendung der aktuellsten D-Korrektur zu einer verbesserten Beschreibung der Gitterparameter. Die größten einzelnen Fehler überschreiten die 1-%-Marke jedoch deutlich. Mit PBE weicht der *a*-Parameter von PbO₂ um 2,36 % vom experimentellen Gitterparameter ab. Der *c*-Parameter von RuO₂ wird mit PBE-D4 sehr stark, um 3,62 %, überschätzt.

Tabelle 4.1: Relative Abweichungen, mit und ohne Vorzeichen, der berechneten Rutilstrukturen von den experimentellen sowie maximale Abweichung eines einzelnen Gitterparameters. VASP, $E_{cut}=900$ eV, 4×4×6 k-Punkte, sv_GW-POTCARs.

	SCAN	SCAN-rVV10	PBE	PBE-D4
MAD %	0,35	0,45	0,70	0,66
MUD %	-0,18	-0,34	0,54	0,39
MAX %	1,84	1,82	2,36	3,62
	(<i>u</i> Rh)	(<i>u</i> Rh)	(<i>a</i> Pb)	(<i>c</i> Ru)

Auch bei SCAN und SCAN-rVV10 sind die maximalen Abweichungen (1,84 % und 1,82 % für den u -Parameter von RhO_2) deutlich größer als die gemittelten Abweichungen. Bei den gemittelten Abweichungen führt die Verwendung der Dispersionskorrektur nicht zu einer verbesserten Beschreibung der Gitterparameter. Mit 0,35 % ist der MAD von SCAN etwas kleiner als der von SCAN-rVV10 mit 0,45 %, beide sind allerdings sehr klein. Bei Betrachtung des $MUDs$ fällt auf, dass beide Funktionale die Gitterparameter leicht unterschätzen, SCAN mit -0,18 %, SCAN-rVV10 mit -0,34 %.

Damit ist besonders SCAN zur Beschreibung von RT-Gitterparametern geeignet.

4.2 Screening der Mischoxide mit hoher Konzentration

Da die gewählten Methoden in der Lage sind, die Gitterparameter von Rutilstrukturen hinreichend gut zu beschreiben, werden nun 50 % bzw. 25 % der Ti-Atome in Rutil durch ein Fremdmittel M , $M = (\text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Tl}, \text{Pb}, \text{Bi})$, ersetzt.

Abb. 4.1 zeigt die substituierten Startstrukturen, die Gitterparameter und Bandlücken der optimierten Strukturen sind in Tabelle A.2 zusammengefasst. Ein Vergleich mit experimentellen Gitterparametern ist mangels Referenzstrukturen nicht möglich.

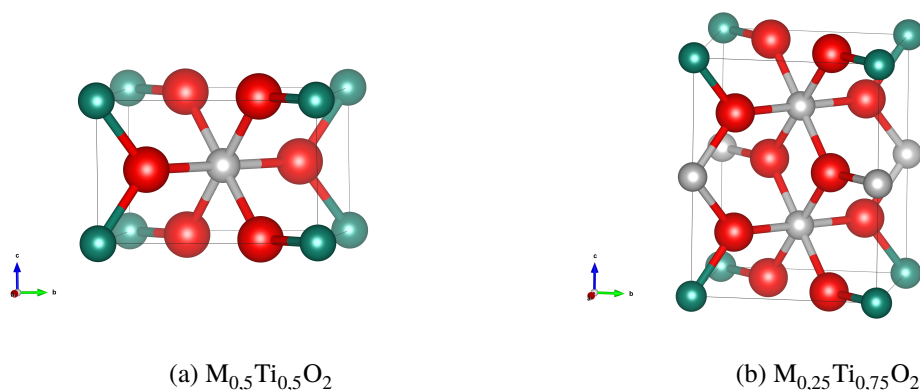


Abbildung 4.1: Metallsubstituiertes Rutil, Ti-Atome sind grau, Sauerstoff ist rot und Fremdmetallkationen sind grün dargestellt.

Da reale Dotiergrade deutlich niedriger liegen, werden, um mögliche Trends in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad erkennen zu können, zwei verschiedene Substitutionsgrade (50 und 25 %) überprüft. Vielversprechende Systeme werden daraufhin detaillierter untersucht.

Fokus hier liegt auf der in Gleichung (4.2) definierten Segregationsenergie, E_{seg} , welche in Abb. 4.2 für die ausgewählten Substitutionstypen dargestellt ist. Ein negativer Wert von E_{seg} sagt bei diesem Ansatz aus, dass sich ein Mischoxid bildet. Bei positiver Segregationsenergie bilden sich MO_2 -Cluster neben Rutil. Um dem relativ ungenauen Ansatz, alle Metalloxide in Rutilstruktur anzunehmen, zu kompensieren, wird ein Toleranzkorridor von ± 4 kJ/mol angesetzt. Innerhalb dieses Toleranzkorridors wird angenommen, dass sich ein Mischoxid bildet. Auch wenn die Toleranzgrenze etwas erhöht wird, ändern sich die Trends nicht. Bei den meisten untersuchten Metallen ergeben die Funktionale gleichgerichtete Trends. Auch der Unterschied zwischen den Segregationsenergien mit und ohne Dispersionskorrekturen ist gering. Der Durchschnitt der Beträge der Abweichung zwischen PBE und

PBE-D4 beträgt 1,2 %, bei SCAN und SCAN-rVV10 beträgt er nur 0,3 %. Dies deutet darauf hin, dass London-Dispersion bei den untersuchten Strukturen keine große Rolle spielt. Die größten Unterschiede zwischen PBE und PBE-D4 treten bei Mn_{0,5}Ti_{0,5}O₂, 5,6 kJ/mol, und Ru_{0,5}Ti_{0,5}O₂, 5,8 kJ/mol, auf. Ru_{0,5}Ti_{0,5}O₂ weist unterschiedliche Minimumstrukturen und Spinzustände mit PBE/PBE-D4 auf. Mn_{0,5}Ti_{0,5}O₂ ist in beiden Fällen AFM, jedoch ist das PBE-D4-Minimum sehr flach. Wird die PBE-Struktur mit PBE-D4 berechnet, beträgt der Unterschied der Segregationsenergien nur noch 0,5 kJ/mol. Die größte Abweichung zwischen SCAN und SCAN-rVV10 ist relativ gering, sie beträgt 2,2 kJ/mol für Fe_{0,5}Ti_{0,5}O₂. Alle verwendeten Methoden sagen bei 50 % und 25 % Substitution für M = Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ru, Rh, Hf, W, Os, Ir, Tl, Pb und Bi eine deutlich positive Segregationsenergie und damit die Bildung von Domänen voraus. Sn und Mn liegen knapp über der Toleranzgrenze und werden zusätzlich als mögliche Kandidaten in Erwägung gezogen. V- und Y-Mischoxide segregieren bei 50 mol-%, sind bei 25 mol-% aber nahe der Toleranzgrenze. Bei Te ändert sich das Verhalten von deutlicher Segregation zur möglicher Mischoxidbildung bei Verringerung des Substitutionsgrads. Ge folgt dem entgegengesetzten Trend, bei Verringerung des Substitutionsgrads wird Segregation vorhergesagt. Sb und Re weisen eine starke Funktionalabhängigkeit auf und werden ebenfalls weiter untersucht. Sc, Ga, Pd und In liegen im Toleranzbereich und weisen leicht positive oder negative Segregationsenergien auf. Mit den hier verwendeten GGA- und mGGA-Methoden weisen Nb, Ta und Pt eindeutig negative Segregationsenergien auf.

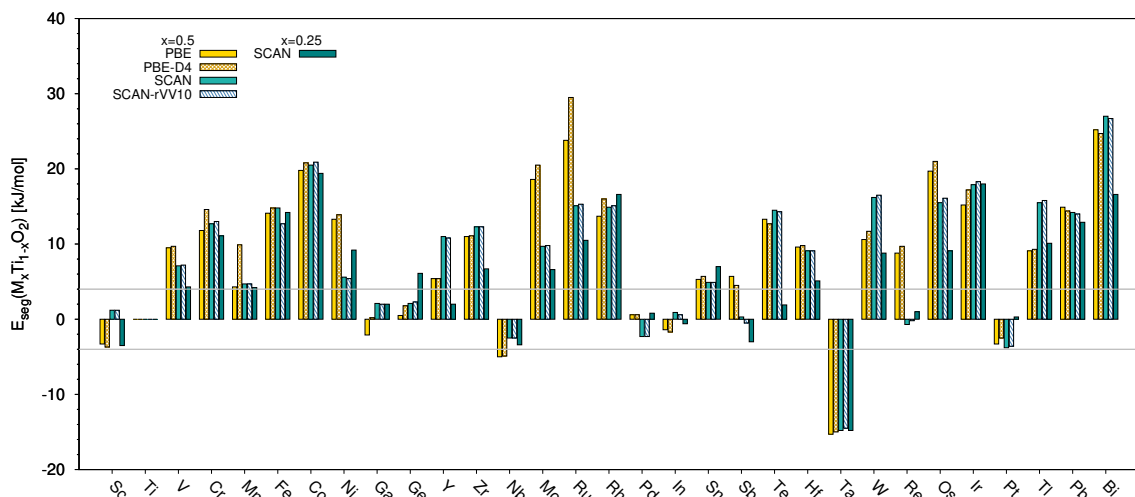


Abbildung 4.2: Segregationsenergie bei der Substitution von M in Ti_{1-x}M_xO₂ mit VASP, 900 eV, 4×4×6 K-Punkten, sv_GW-Potcars und verschiedenen Konzentrationen.

Anhand der Untersuchung der Segregationsenergie bleiben demnach Sc, Ga, Ge, Nb, Pd, In, Sb, Ta, Re und Pt Kandidaten für weitere Untersuchungen. Zusätzlich werden werden Sn und Mn betrachtet.

Experimentell wurde das hier angewendete Konzept der Segregationsenergie zur Mischoxidbildung von M_{0,25}Ti_{0,75}O₂ anhand von mesoporöser Filme von M = Nb, Ta, Ir und Ru überprüft [176]: Zur Gewinnung kristalliner Oxidfilme mit definierten Mesoporen wurden die mesoporösen Filme mit Polymertemplat für 30 min bei 600 °C kalziniert. Die Synthese ist in Referenzen [30, 175, 214, 215] eingehend beschrieben. Durch die kurze Kalzinierungsdauer bleibt die große Oberfläche, welche für (elektro-)katalytische Anwendungen gewünscht ist, erhalten, während das Polymertemplat vollständig

zu gasförmigen Produkten zersetzt wird. Wie Anhand des Vorzeichens von E_{seg} erwartet, bilden Nb und Ta Mischoxide ohne sichtbare Clusterbildung, während sich IrO_x und RuO_x auf der Oberfläche der Strukturen abscheiden.

Zur Verringerung des Materialverbrauchs bei der Synthese können auch einige der theoretisch vielversprechenden weiteren Fremdmetalle mit günstiger Segregationsenergie ausgeschlossen werden.

Die Mischoxide mit Ge und Sn weisen Bandlücken von deutlich über 1 eV auf und sind daher nicht als leitfähige Trägermaterialien geeignet. $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ und $\text{Pd}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ weisen bei einigen Funktionalen kleine Bandlücken bei 50 % Substitution auf, welche sich bei 25 % in die Größenordnung von 1 eV erhöhen. $\text{Pt}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ weist keine Bandlücke auf, welche sich jedoch bei 25 % Pt auf circa 1 eV erhöht. Damit sind Pd und Pt ebenfalls nicht geeignet, zudem sie als PGM nicht dazu beitragen den Gehalt an PGM zu verringern. Re zeigt gegenteiliges Verhalten zu Mn, Pd und Pt, die geringen Bandlücken bei 50 % mit SCAN(-rVV10) verschwinden bei Verringerung des Substitutionsgrades. Die Re-Mischoxide weisen offenschalige Zustände auf. Mit Sc, Ga, Nb, In, Sb und Ta treten in den Mischoxiden keine Bandlücken auf. Sb- und Nb-Mischoxide sind stets geschlossenschalig, $\text{In}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ist stets FM mit einem Gesamtspin von 0,9. Sc-, Ga- und Ta-Mischoxide sind entweder FM mit Gesamtspin von 0,8–0,9 oder geschlossenschalig. Bei Substitution von Ti durch Sc, Ga und In ist das Elektron gleichmäßig über vier Sauerstoffatome delokalisiert. Im Einklang mit der stabilen Oxidationsstufe der Metalle, M^{+3} , deutet dies auf eine Neigung zur Bildung von Sauerstoffdefekten hin. Im Gegensatz dazu ist die Spindichte bei Ta-Substitution auf dem Tantalatom, entsprechend der d_1 -Konfiguration von Ta^{+4} , lokalisiert.

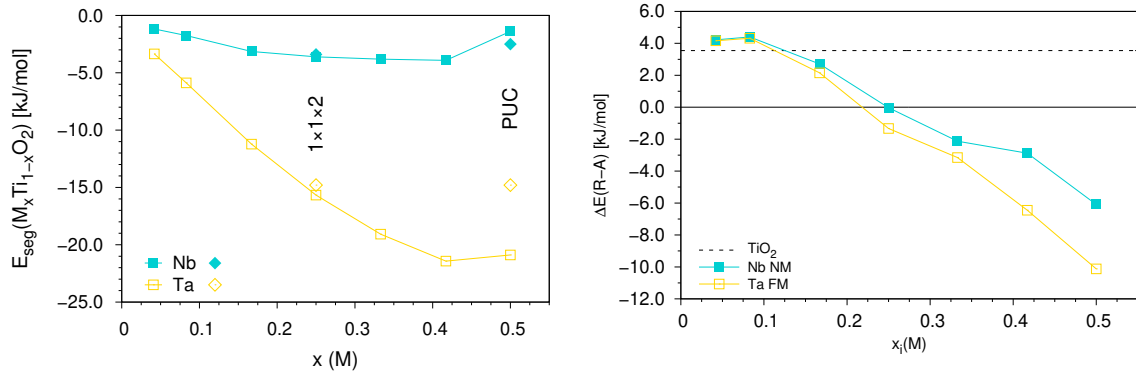
Nach der abschließenden Evaluation der elektronischen Eigenschaften [176] mittels dielektrizitätsabhängigen selbstkonsistenten Hybridfunktionalen auf Basis von PW1PW [64] mit pob-rev2-TZVP-Basissätzen [216–218] in CRYSTAL wiesen Re, Ta und Nb hinreichende Leitfähigkeiten auf. Obwohl $\text{Re}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ eine vielversprechende Leitfähigkeit zeigt, wird es wegen des instabilen radioaktiven Isotops ^{137}Re und des hohen Preises zur Verringerung des PGM-Gehalts in $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Trägermaterial ausgeschlossen.

Mit den vielversprechenden Fremdmetallen Nb und Ta wird nun in größeren Zellen die konzentrationsabhängige Segregationsenergie sowie die Phasenstabilität von Rutil und Anatas untersucht.

4.3 Konzentrationsabhängige Stabilität von Mischoxiden

Zur Verringerung des Dotierungsgrades von Nb und Ta wird in einer $2 \times 2 \times 3$ Rutil-Superzelle die in Gleichung (4.2) definierte Segregationsenergie untersucht. Dazu werden in $\text{Ti}_{24-x}\text{M}_x\text{O}_{48}$ 1, 2, 4, 6, 8, 10 und 12 Ti-Atome so durch $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ersetzt, dass die M-Atome möglichst weit von einander entfernt sind. Dies entspricht einer Metallkonzentration $x = 0,042, 0,083, 0,167, 0,250, 0,333, 0,417$ und 0,500. Tabelle A.3 im Anhang liefert eine Übersicht über die Atompositionen der Metallatome der Zelle, Tabelle A.4 gibt an, welche Atome substituiert wurden. Nb-Systeme werden geschlossenschalig und Ta-Systeme offenschalig berechnet. Als beste Methode des vorhergehenden Abschnitts wird hierzu das SCAN-Funktional zur Berechnung der Energien verwendet. Die Segregationsenergie in Abhängigkeit von der Metallkonzentration x ist in Abb. 4.3(a) dargestellt.

Sowohl für Nb als auch für Ta ist die Bildung eines Mischoxids in Rutilstruktur bei allen untersuchten Substitutionsgraden begünstigt. Dabei liegen die Segregationsenergien von Nb im Bereich $-1,2$ bis $-3,9$ kJ/mol. Sie werden von 4,2 mol-% bis 41,7 mol-% negativer, eine Erhöhung des Nb-Anteils ist damit energetisch günstig. Die Erhöhung des Nb-Anteils auf 50 mol-% ist jedoch ungünstig. Auch



(a) Segregationsenergie, Ergebnisse aus Abb. 4.2 mit einzelnen Punkten. (b) Relative Energie pro Formeleinheit von Rutil und Anatas.

Abbildung 4.3: Segregationsenergie und relative Energie von Rutil und Anatas bei der Substitution von Nb und Ta in $M_xTi_{1-x}O_2$ (Rutil $2 \times 2 \times 3$, Anatas $2 \times 3 \times 1$) mit VASP 5.4.4, SCAN, 900 eV, sv_GW-POTCARs und verschiedenen Konzentrationen von M.

bei Ta führt die Erhöhung der Ta-Konzentration zu einem Anstieg der E_{seg} . Während analog zu Nb die E_{seg} mit Erhöhung des Ta-Anteils bis 41,7 mol-% sinkt, so sind die Segregationsenergien deutlich negativer. Sie liegen im Bereich von -3,3 bis -21,4 kJ/mol. Für Nb und Ta stimmen die Segregationsenergien bei 25 mol-% Substitution in der $1 \times 1 \times 2$ - und $2 \times 2 \times 3$ -Superzelle sehr gut überein. Die Übereinstimmung zwischen der PUC und der $2 \times 2 \times 3$ -Superzelle ist besonders bei Ta weniger groß. Möglicherweise ist die gewählte Anordnung in der $2 \times 2 \times 3$ -Superzelle für Ta günstiger als in der PUC.

Zusätzlich zur Segregationsenergie wird die konzentrationsabhängige Phasenstabilität von Rutil und Anatas untersucht. Wie in Abschnitt 3.2 dargelegt, wird die Phasenstabilität von reinem Rutil und Anatas mit SCAN nicht korrekt wiedergegeben. Sie ist durch die gestrichelte Linie in Abb. 4.3(b) angegeben, in welcher die relative Energie von $Ti_{1-x}M_xO_2$ in Rutil- und Anatasstruktur dargestellt ist. Dazu wurden $M_yTi_{24-y}O_{32}$ -Zellen, Rutil $2 \times 2 \times 3$ und Anatas $2 \times 3 \times 1$, betrachtet. Die Atompositionen der Metallatome sowie die substituierten Atome sind in Tabelle A.3 und Tabelle A.4 angegeben. Bei geringer Nb /Ta-Konzentration ist Anatas bevorzugt, ab 16,7 mol-% ist Rutil stabiler als Anatas. Generell ist Ta-dotiertes Rutil stärker stabilisiert als bei Nb-Substitution. Ta-dotiertes Rutil ist ab einem Ta-Anteil von 25 mol-% stabiler als dotiertes Anatas, bei 25 mol-% Nb-Anteil sind die Phasen gleich stabil. Ab 33 mol-% ist Rutil bei beiden Fremdmetallen deutlich stabiler als Anatas. Dies zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, da für mesoporöse $Nb_xTi_{1-x}O_2$ -Filme Rutil ab 35 mol-% die dominierende Phase ist [30].

Abschließend erfolgt eine Untersuchung der thermodynamischen Beiträge zur Phasenstabilität. Wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert, war aus Gründen der zur Verfügung stehenden Rechenkapazität nur eine Untersuchung von $M_yTi_{16-y}O_{32}$ möglich. Zum Zeitpunkt der Untersuchung war jedoch r2SCAN in VASP implementiert. Analog zu TiO₂ wurden Funktionaltests mit PBE, PBE-D3, PBE-D4, SCAN und r2SCAN für Nb- und Ta-substituiertes $M_xTi_{1-x}O_2$ durchgeführt. In $M_yTi_{16-y}O_{32}$ lassen sich mit $y=4$ und $y=5$ Substitutionsgrade x von $x=25\%$ sowie 31,25% realisieren. Trotz der numerischen Robustheit von r2SCAN traten bei den $M_5Ti_{11}O_{32}$ -Rutilstrukturen Konvergenzprobleme beim Optimieren (Ta) sowie imaginäre Frequenzen (Nb) auf. Daher wird in Abb. 4.4 die freie Gibbs-Energie von $M_xTi_{1-x}O_2$ mit $M=Nb, Ta$ und $x=0$ und 0,25 dargestellt. Im Gegensatz zu

reinem TiO_2 sind sowohl Nb- und Ta-dotiertes TiO_2 in Rutilstruktur temperaturunabhängig stabiler als in Anatasstruktur. Die temperaturabhängige Stabilisierung der Rutilphase ist bei den Mischoxiden deutlich weniger ausgeprägt als bei reinem TiO_2 .

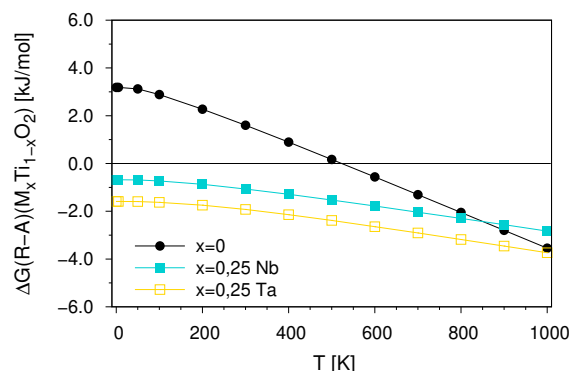


Abbildung 4.4: Relative freie Gibbs-Energie von Nb- und Ta-Substituierten TiO_2 mit r2SCAN, $E_{cut}=900$ eV und sv_GW-POTCARs.

Zusammenfassend konnten aus dem Screening Nb und Ta als mögliche leitende Fremdmetalle empfohlen werden, welche ein Mischoxid mit TiO_2 in Rutilstruktur bilden. Ab einem Wert von $x = 0,25$ ist Ta-substituiertes $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ in Rutilstruktur stabiler als in Anatasstruktur, für Nb tritt dies in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [30] bei $x = 0,33$ ein. Auch nach der Betrachtung der thermodynamischen Beiträge ist $\text{M}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$ in Rutilstruktur temperaturunabhängig stabiler als in Anatasstruktur. Weitere quantenchemische Untersuchungen dieser Systeme in Hinblick auf andere Eigenschaften erfolgten in den Arbeiten Anna Gomers und Joachim Launs.

4.4 Verwendete Programmeinstellungen

In diesem Kapitel wurde das Vienna Ab Initio Programm, VASP [45, 136], Version 6.1.1 verwendet. Basissätze werden durch ebene Wellen nach dem PAW-Ansatz, engl. *projector augment waves*, von Joubert und Kresse beschrieben, siehe Abschnitt 2.2.1. Die PAW-Parameter in den POTCAR-Dateien wurden dem aktuellsten Satz, der PBE.54-Bibliothek entnommen. Um alle verwendeten Metalle mit mehr als den Standardbasisätzen zu beschreiben, wurden die POTCAR-Dateien Ti_sv_GW, O_GW und M_sv_GW verwendet, welche *s*- und *p*-Semicoreschalen als Valenzzustände beschreiben. Der Energie-Cutoff der ebenen Wellen wurde auf 900 eV gesetzt. Das Monkhorst-Pack-Netz, siehe Abschnitt 2.2.3, wurde an die Zellgröße angepasst. Ausgehend von $4 \times 4 \times 6$ κ -Punkten für die primitive Einheitszelle wurden $4 \times 4 \times 3$ K-Punkte für die $1 \times 1 \times 2$ Superzellen verwendet. Für die $2 \times 2 \times 3$ Rutil-Superzellen wurden $2 \times 2 \times 2$ κ -Punkte verwendet, für die $2 \times 3 \times 1$ Anatas-Superzelle auf Basis der CUC ebenfalls. Es wurden Methoden auf der zweiten und dritten Stufe der Jakobsleiter verwendet, das GGA-Funktional PBE [57] und das meta-GGA SCAN [55]. Der Effekt nichtkovalenter Wechselwirkungen wurde mittels PBE-D4 [89, 90] und dem van der Waals-mGGA SCAN-rVV10 [92–94] berücksichtigt. Die Frequenzrechnungen der metallsubstituierten Strukturen mit r2SCAN [61] wurden analog zu Abschnitt 3.3 durchgeführt. Die Konvergenzeinstellungen des SCFs und der Strukturoptimierung wurden gegenüber den Standardwerten genauer eingestellt. Für den SCF wurde

das Konvergenzkriterium EDIFF auf 10^{-6} eV und die Optimierungstoleranz via EDIFFG auf $-0,01$ eV/Å gesetzt.

Spinelle - Festkörpereigenschaften von Zinkferrit

Die folgenden Kapitel behandeln die mögliche Eignung von Zinkferritoberflächen als Katalysator für die photokatalytische Wasserspaltung. Zunächst müssen die Grundlagen dazu geschaffen werden. In diesem Kapitel werden die Festkörpereigenschaften von Zinkferrit besprochen, Kapitel 6 behandelt die Stabilität der Zinkferritoberflächen. In Kapitel 7 werden die elektronischen Eigenschaften der (100)-Oberfläche und der Einfluss von Solvatation und Kationenverteilung untersucht.

Als idealisierte Form des Minerals Franklinit, $(\text{Zn}_{0,88}\text{Fe}_{0,12})(\text{Fe}_{1,90}\text{Al}_{0,06}\text{Mn}_{0,02}\text{Ti}_{0,02})\text{O}_4$ [219], ist Zinkferrit, ZnFe_2O_4 , seit 1819 bekannt [220]. Zinkferrit ist ein Spinellferrit. Spinellferrite sind Übergangsmetalloxide aus Eisen und einem oder mehreren weiteren Übergangsmetallen in Spinellstruktur, welche ebenfalls seit langem untersucht werden [221, 222]. Bevor in Abschnitt 5.2 magnetische und in Abschnitt 5.3 elektronische Eigenschaften von Zinkferrit dargestellt werden, gibt Abschnitt 5.1 einen Überblick der Spinellstruktur. Die verwendeten Programmeinstellungen werden in Abschnitt 5.4 erläutert.

5.1 Spinelle

Spinelle der allgemeinen Zusammensetzung AB_2X_4 kristallisieren in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (227). Bei $\text{X} = \text{O}^{2-}$ lässt sich diese Stöchiometrie durch unterschiedliche formale Ladungsverhältnisse der A- und B-Kationen erreichen, 2:3 wie im namensgebenden MgAl_2O_4 , 2:4 wie in Mg_2TiO_4 oder auch 1:6 wie in Na_2WO_4 . Spinellferrite sind 2:3-Ferrite MFe_2O_4 mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$, sowie Magnetit mit $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$. In der idealisierten Struktur bilden die Sauerstoffatome eine kubisch dichteste Packung und besetzen in Standardaufstellung die Wyckoff-Position $16d$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Durch die Symmetrierniedrigung in realen Spinellferriten ändert sich diese Position zur allgemeinen Wyckoff-Position $32e$ (u, u, u). Der idealisierte Wert der O-Koordinate u beträgt 0,250. Die Wyckoff-Position $16d$ entspricht jetzt einer Oktaederlücke, welche zur Hälfte von B-Kationen besetzt ist, während die A-Kationen ein Achtel der Tetraederlücken ($8a$) besetzen. Dies lässt sich durch $[\text{A}]^{\text{tet}}[\text{B}_2]^{\text{okt}}\text{O}_2$ darstellen. Wird nicht die Standardaufstellung gewählt und der Ursprung auf $\bar{4}3m$ anstelle von $\bar{3}m$ gelegt, sind es $16c$ und $8b$ [120]. Der ideale Wert von u auf der $32e$ -Position verändert sich dadurch zu 0,375. Die primitive Einheitszelle (PUC) von Spinell enthält zwei Formeleinheiten, die kristallographische acht. In inversen Spinellen besetzt ein Anteil $0,0 \leq x \leq 1,0$ der B-Kationen die $8a$ -Positionen, während der entsprechende Anteil an $16d$ -Positionen von A-Kationen besetzt ist, $[\text{A}_{1-x}\text{B}_x]^{\text{tet}}[\text{B}_{2-x}\text{A}_x]^{\text{okt}}\text{O}_2$. x wird auch als Inversionsgrad bezeichnet. Bei einem vollständig inversen Spinell mit $x=1$ ist die

Kationenverteilung somit $[B]^{tet}[A,B]^{okt}O_2$. Die kristallographischen Einheitszellen eines normalen, Abb. 5.1(a), und eines vollständig inversen Spinells, Abb. 5.1(b), sind in Abb. 5.1 dargestellt.

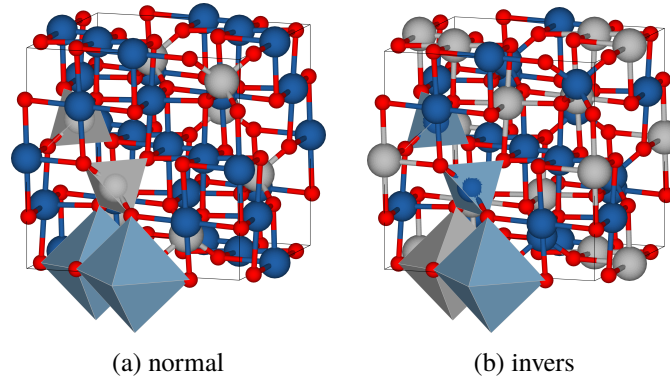


Abbildung 5.1: Normaler und vollständig inverser Spinell AB_2O_4 . A ist in grau, B in blau und Sauerstoff in rot dargestellt. Nachdruck mit Genehmigung aus [223]. Copyright 2020 American Chemical Society.

Bei den Spinellferriten MFe_2O_4 , $M=Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn$, werden die Strukturen mit $M=Zn, Mn$ als normal und mit $M=Mg, Co, Ni, Cu$ als invers angesehen [38, 224, 225]. Magnetit wird ebenfalls als invers angesehen. In den *in silico* betrachteten kleinen Zellen führt Inversion zum Verlust von Symmetrie und somit zu einer Verzerrung der Zelle. Experimentell ist eine tetragonale Verzerrung für $CuFe_2O_4$ zu beobachten, die anderen Spinellferriten behalten durch die statistische Verteilung der Kationen die kubische Symmetrie bei [225]. Im Allgemeinen hängt der Inversionsgrad x von der chemischen Natur der Atome A, B und X in AB_2X_4 , ihrem Ionenradius und ihrer Stabilisierung im Ligandenfeld ab. Auch hängt er, wie Sickafus [226] berichtet, vom Parameter u ab. Zusätzlich hat auch die Syntheseroute einen Einfluss auf x .

5.2 Zinkferrit-Festkörper - Struktur und magnetischer Zustand

Neben dem Inversionsgrad tritt bei Spinellferriten eine weitere Variable auf, der magnetische Zustand. Unterschiedlicher kooperativer Magnetismus entsteht durch die Anordnung der Spins der offenschaligen Fe^{3+} -Kationen und M^{2+} -Kationen. Als normaler Spinell mit geschlossenschaligem M^{2+} -Kation ist Zinkferrit der Vertreter der Spinellferrite mit den wenigsten Variablen. Nach Néel [227] wird im Allgemeinen angenommen, dass in Spinellen die Spins der Atome in Tetraederlücken antiparallel mit den Spins der Atome in den Oktaederlücken koppeln [228]. Bei Ferriten mit offenschaligen M^{2+} -Kationen resultiert dies in ferrimagnetischer Kopplung. Für normales $ZnFe_2O_4$ mit d^{10} - Zn^{2+} ist diese Kopplung ferromagnetisch, für vollständig inverses $ZnFe_2O_4$ antiferromagnetisch. Weitere Spin- und Kationenverteilungen in der PUC, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Experimentell wurde antiferromagnetisches (AFM) Verhalten bei tiefen Temperaturen beobachtet [229]. Cobos *et al.* [230] konnten antiferro- und ferrimagnetisches Verhalten bei 2 K nachweisen. Bei Raumtemperatur, RT, ist $ZnFe_2O_4$ paramagnetisch [230–232], jedoch wurde auch ferromagnetisches Verhalten bei Temperaturen über 100 K festgestellt [231]. Als ein möglicher Grund für das Auftreten von AFM-Zuständen wird geometrische Frustration und langreichweitige Kopplung der Fe^{3+} -Ionen angenommen [231, 233].

In silico kann ein AFM-Zustand durch antiparallele Anordnung der atomaren Spins der Fe^{3+} -Kationen approximiert werden. Dies entspricht der „broken symmetry approximation“, bei der die Multireferenzwellenfunktion aller möglichen Spinkonfigurationen durch eine einzelne Slaterdeterminante repräsentiert wird. Im normalen Spinell wurde ein AFM-Zustand untersucht, im inversen zwei. Ferromagnetisches (FM) Verhalten wurde ebenfalls untersucht, indem alle atomaren Spins parallel angesetzt wurden.

Tabelle 5.1: Kationen- und Spinverteilung im normalen, n-, und vollständig inversen, i-, ZnFe_2O_4 (PUC).

	Atome						Spin					
	M ₁ tet	M ₂ tet	M ₃ okt	M ₄ okt	M ₅ okt	M ₆ okt	M ₁ tet	M ₂ tet	M ₃ okt	M ₄ okt	M ₅ okt	M ₆ okt
n-FM	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	-	-	↑	↑	↑	↑
n-AFM	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	-	-	↑	↑	↓	↓
i-FM	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	↑	↑	-	-	↑	↑
i-AFM1	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	↑	↑	-	-	↓	↓
i-AFM2	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	↑	↑	-	↓	-	↓

Neben den Ergebnissen auf ddsc-Hybridniveau in dieser Arbeit, den Arbeiten von Ulpe [42, 234] und weiteren eigenen Veröffentlichungen [223, 235] wurde Zinkferrit vorher mit verschiedenen theoretischen Methoden untersucht. Studien auf L(S)DA- und GGA-Niveau beschreiben die Strukturparameter in guter Genauigkeit [236–238], verlässliche Aussagen über die elektronischen Eigenschaften offenschaliger Übergangsmetalloxide sind jedoch nicht möglich. DFT+ U , überwiegend mit der rotationsinvarianten Einzentren-Hubbard- U -Korrektur nach Dudarev [83], vgl. Abschnitt 2.3.2, beschreibt die Wechselwirkung der d-Elektronen besser und wurde häufig verwendet [237, 239–243]. Im Prinzip lässt sich der Wert des Parameters U selbstkonsistent für jedes System bestimmen [84]. Jedoch wurde dies in keiner der hier zitierten Arbeiten zu ZnFe_2O_4 durchgeführt. Wang *et al.* [237] beziehen ihre U - und J -Werte (4,5 eV und 0,89 eV) für Fe auf eine Studie von Anisimov *et al.* zu Magnetit [244]. O’Brien *et al.* [240] verwendeten $U_{eff} = 4,5$ eV nach Dudarev. Sie folgen einer Empfehlung von Guo *et al.* [245], welche U_{eff} -Werte auf Basis der Eigenschaften verschiedener Eisenoxide testeten und an die Bandlücke von Hämatit anpassten. Soliman *et al.* verwendeten U_{eff} -Werte von 0,0–6,0 eV. Melo Quintero *et al.* [241] verglichen Fe- U_{eff} -Werte von 0,0–7,0 eV bei einem Satz von Eisenoxiden und fanden die beste Übereinstimmung für Bandlücke, Strukturparameter und magnetische Momente bei $U_{eff} = 5,0$ eV. Idrissi und Mitautoren [243] wendeten $U_{eff} = 5,5$ eV an, welches die beste Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Bandlücke von Zinkferrit lieferte. Auch in der Arbeit von Fritsch [246] wurde ein experimenteller Wert der Bandlücke, vgl. Tabelle 5.3, als Referenz für die Wahl von $U_{eff} = 5,25$ eV verwendet.

Das Anpassen von U_{eff} an die experimentell bestimmte Bandlücke verringert die Vorhersagekraft der DFT+ U -Methode bezüglich der elektronischen Eigenschaften. Neben DFT+ U wurden jedoch auch Studien auf Hybrid-Niveau [246, 247], die bereits erwähnten ddsc-Hybrid-Studien und verschiedene Varianten der GW-Methode [248, 249] angewendet.

Zunächst werden die LCAO-Ergebnisse aus dieser Arbeit erläutert, die genauen Einstellungen sind Abschnitt 5.4 zu entnehmen. Sie wurden mit ddsc-Hybrid basierend auf dem PW1PW-Funktional,

ddsc-PW1PW mit dem jeweils optimalen Wert für den Fock-Austauschanteil, und verschiedenen Basissätzen gewonnen. ddsc-PW1PW/ecp beschreibt dabei die Kombination aus wenig rechenintensiven Basissätzen [250, 251] mit effektiven Rumpfpotentialen, engl. *effective core potentials*, ecp. Bei ddsc-PW1PW/rev2 wurden BSSE-korrigierte Allelektronenbasissätze, pob-TZVP-*rev2*, verwendet. Tabelle 5.2 gibt experimentelle und berechnete Gitterparameter sowie die relative Stabilität der Zustände aus Tabelle 5.1 wieder. Die Zustände invers AFM1 und invers AFM2 sind energetisch entartet, ihre unterschiedliche Geometrie spielt in Kapitel 6 eine Rolle. In Tabelle 5.2 werden sie als i-AFM zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Gitterparameter a und u und relative Energien ΔE in kJ/mol pro Formeleinheit von normalem und inversem antiferromagnetischem (AFM) and ferromagnetischem (FM) ZnFe_2O_4 .

	ddsc-PW1PW/ecp			ddsc-PW1PW/rev2			Experiment		Quelle
	a [Å]	u	ΔE [kJ/mol]	a [Å]	u	ΔE [kJ/mol]	a [Å]	u	
n-FM	8,447	0,2605	0,0	8,455	0,2603	0,0	8,4423	0,2615	[228]
n-AFM	8,444	0,2609	3,4	8,448	0,2607	2,8	8,442	0,2615	[252]
i-FM	8,441	0,2561	53,4	8,447	0,2560	55,8	8,4424	0,2612 (n)	[253]
i-AFM	8,406	0,2555	19,3	8,404	0,2553	15,9		0,2603 (i)	
							8,4410(3) (RT)		[230]
							8,4325(3) (2 K)		[230]

Im Gegensatz zu experimentellen Ergebnissen ist bei normaler Kationenverteilung FM der stabilste Zustand. Die Energiedifferenz zum AFM-Zustand ist mit 3,4 kJ/mol (ddsc-PW1PW/ecp), bzw. 2,8 kJ/mol (ddsc-PW1PW/rev2), jedoch so gering, dass die Zustände als entartet betrachtet werden können. Bei inversem ZnFe_2O_4 ist AFM gegenüber FM mit $\Delta E > 30$ kJ/mol deutlich bevorzugt. Vollständige Inversion wurde im Experiment nicht nachgewiesen. Jedoch wurde partielle Inversion mit $x = 0,01$ bis 0,61 in Abhängigkeit von der Syntheseroute berichtet [225, 229, 232, 254–257]. Dabei steigt der Inversionsgrad linear mit zunehmender Kalzinierungstemperatur [254, 255, 258]. Bei Inversionsgraden bis zu $x = 0,2$ konnte kein großer Einfluss des Inversionsgrads auf den Gitterparameter a festgestellt werden [254, 258]. Cobos *et al.* [232] konnten bei zunehmendem Inversionsgrad von kugelmahlenden Nanopartikeln eine Verkleinerung des Gitterparameters und des Werts u der Sauerstoffposition feststellen. In Übereinstimmung damit verringert sich der berechnete Gitterparameter des AFM inversen ZnFe_2O_4 um 0,04 Å gegenüber dem normalen AFM-Spinell. Der experimentelle Gitterparameter a wurde von „ungefähr 8,4 Å“ [222] auf 8,430 Å [225]–8,523 Å [247] verfeinert [228–230, 233, 247, 253–259]. Für Zinkferriteinkristalle wurden Gitterparameter von 8,52 Å [233] und 8,443 Å [259] veröffentlicht. Am häufigsten wird jedoch ein Raumtemperaturgitterparameter um 8,44 Å berichtet. Cobos *et al.* [230] geben bei einem Inversionsgrad von 0,1 einen Raumtemperaturgitterparameter von 8,4410(3) Å an, welcher sich bei 2 K auf 8,4325(3) Å verringert. Mit ddsc-PW1PW/ecp weichen die Gitterparameter der normalen Kationenverteilung und FM invers um vernachlässigbare 0,1 % vom RT-Gitterparameter bzw. 0,2 % vom Gitterparameter bei 2 K ab. Für die etwas größeren RT-Gitterparameter um 8,442 Å [228, 252, 253] beträgt die Abweichung ebenfalls nur 0,1 %. Bei AFM invers ist der Gitterparameter um 0,04 Å kürzer, was einer Abweichung um -0,3 % vom Tieftemperatur-Gitterparameter bzw. -0,5 % von den RT-Gitterparametern entspricht. Diese

Verkürzung ist auch bei den ddsc-PW1PW/pob Ergebnissen zu beobachten. Die Abweichungen sind ebenfalls sehr gering. Wird PBE+ U (4,5 eV) in VASP verwendet, beträgt der optimierte Gitterparameter 8,516 Å. In Bezug auf die mittleren experimentellen Werte um 8,44 Å werden sie um 0,9% überschätzt. Generell stimmen auch bei der Sauerstoffposition u von normalem ZnFe_2O_4 experimentelle Werte, 0,2615 [228, 252] sowie 0,2612 [253] bei nachvollziehbarer Wahl des Ursprungs, und berechnete ddsc-PW1PW-Werte, 0,2603 bei n-FM und 0,2607 bei n-AFM, gut überein. Berechnete u -Werte der inversen Festkörper sind deutlich kleiner, qualitativ dem Trend der Ergebnisse von Cobos *et al.* folgend [232].

Kristallographisch schwierig nachzuweisen ist der Austausch eines einzelnen Oktaederkations mit einem einzelnen Tetraederkation. Dies wird als *antisite*-Defekt bezeichnet. Die *antisite*-Defektbildungsenergie, ΔE_{anti} , entspricht der auf eine Formeleinheit normierten Energiedifferenz zwischen dem inversen und normalen, in diesem Fall AFM, Festkörper. Mit ddsc-PW1PW/ecp beträgt sie 15,9 kJ/mol und 13,1 kJ/mol mit ddsc-PW1PW/rev2. Dies stimmt gut mit Literaturwerten für PBE0 und ebenen Wellen (17,7 kJ/mol [246] und PW1PW/rev2 (11,8 kJ/mol [42]) überein. DFT+ U -Ergebnisse sind weniger eindeutig, jedoch wird auch hier die normale Kationenverteilung bevorzugt. Während Melo Quintero *et al.* ΔE_{anti} mit 8,2 kJ/mol angeben [242], beträgt sie bei Fritsch 68,5 kJ/mol. Der Energieunterschied zwischen FM- und AFM-Zuständen in normalem ZnFe_2O_4 werden bei Fritsch jedoch ähnlich wiedergegeben, mit PBE0 ist der FM-Zustand um 2,9 kJ/mol bevorzugt, mit DFT+ U um 4,9 kJ/mol. Insgesamt stimmen die Hybrid-DFT-Ergebnisse der strukturellen Grundzustandseigenschaften besser miteinander überein als die GGA+ U -Ergebnisse. Im folgenden Abschnitt sollen die elektronischen Eigenschaften des Zinkferritfestkörpers besprochen werden.

5.3 Elektronische Eigenschaften von Zinkferrit

In der hier vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften des Festkörpers von Zinkferrit eine Voraussetzung für die Untersuchung der Oberflächen. Für eine detaillierte quantenchemische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Zinkferrit, jedoch auch anderer Spinellferrite sei auf die Dissertation von Dr. Anna Ulpe [43] verwiesen. Zielsetzung von Dr. Ulpes Arbeit war die Untersuchung von Festkörpern, hier liegt der Schwerpunkt auf Oberflächen. Aufgrund der Arbeit an gemeinsamen Veröffentlichungen [38, 42, 234] ergeben sich Überschneidungen der Literaturübersichten, [38, 42], und beide Autorinnen verwendeten den ddsc-PW1PW-Ansatz. Auch die Interpretation der ddsc-PW1PW-Festkörperergebnisse ist, wenn auch in anderer Formulierung, gleich.

Wie Tabelle 5.3 zeigt, variieren die experimentell bestimmten optischen Bandlücken von ZnFe_2O_4 zwischen 1,58 und 3,25 eV [258, 260–269]. Dabei gibt es Cluster um 1,8 – 1,9 eV, exemplarisch [260, 262, 266], und um 2,61 – 3,31 eV [261, 263, 265]. Optische Bandlücken in Tabelle 5.3 wurden entweder durch Absorption oder Reflexion von ultraviolettem und sichtbarem Licht, UV-Vis-Absorption, UV-Vis-DRS, engl. *diffuse reflectance spectroscopy*, oder ellipsometrisch bestimmt. Die Ähnlichkeit zwischen Resultaten aus Messungen an dünnen Schichten und Nanopartikeln lässt auf keine systematischen Unterschiede schließen. Damit bleibt die experimentelle Bandlücke von ZnFe_2O_4 nicht eindeutig bestimmt. Offenbar besteht eine signifikante Abhängigkeit von experimentellen Rahmenbedingungen, insbesondere von den Präparationsmethoden.

Tabelle 5.3: Optische Bandlücken E_G von ZnFe_2O_4 aus Literaturquellen in eV.

E_g^{exp}	Methode	Form	Quelle
1,58	UV-Vis DRS	Nanopartikel	[264]
1,79	UV-Vis DRS	Nanopartikel	[269]
1,81-3 _i /1,9(3) _d	UV-Vis DRS	Nanopartikel	[262]
1,87-1,95	UV-Vis DRS	Nanopartikel	[266]
1,923	UV-Vis DRS	Nanopartikel	[260]
1,9 _i /2,3 _d	UV-Vis Absorption	Dünne Schicht	[267]
1,95-2,20	UV-Vis DRS	Dünne Schicht	[268]
2,02 _i /2,33 _d	UV-Vis DRS		[258]
2,20 _i /2,77 _d	UV-Vis DRS	Nanopartikel	[270]
2,39	UV-Vis Absorption	Nanopartikel	[271]
2,48-2,61	UV-Vis Absorption	Dünne Schicht	[261]
2,63	UV-Vis Absorption	Nanopartikel	[272]
2,88-3,31	Ellipsometrie	Dünne Schicht	[263]
3,25	UV-Vis Absorption	Nanopartikel	[265]

(Hybrid-)DFT-Bandlücken von Festkörpern ermöglichen eine Abschätzung der fundamentalen Bandlücken [40, 273]. Fundamentale Bandlücken sind die Differenz von Ionisierungspotential und Elektronenaffinität eines Materials und können mit elektronenspektroskopischen Methoden bestimmt werden. Optische Bandlücken entsprechen dem niedrigsten optischen Übergang, der sich mittels der Adsorption eines einzelnen Photons bestimmen lässt. Der angeregte Zustand ist definiert durch das Vorliegen eines gebundenen Elektron-Loch-Paar. Dadurch sind optische Lücken im Allgemeinen kleiner als fundamentale Lücken, da beim Ionisierungsprozess die komplette Coulomb-Abstoßung der übrigen Elektronen überwunden werden muss. Das gebundene Elektron-Loch-Paar kann als Quasipartikel betrachtet werden und wird auch als Exziton bezeichnet. Exzitonische Effekte können je nach Material von wenigen meV bis zu einigen Zehntel eV betragen. Die Quasipartikelmethode GW ist in der Lage, die fundamentalen Lücken besser zu beschreiben als DFT. Sie ist ein störungstheoretischer Ansatz, beruhend auf der *Random Phase Approximation*, RPA. Die Indices in $G_n W_m$ geben an, ob die Greenfunktion G oder auch die dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung W selbstkonsistent berechnet wird. Durch Lösen von Bethe-Salpeter-Gleichungen, engl. *Bethe Salpeter equations*, BSE, lassen sich exzitonische Effekte berücksichtigen und optische Anregungsspektren, also die optische Lücke, berechnen. Obwohl die ddsc-Hybridmethode nicht empirisch ist, bleibt sie ein Ein-Determinanten-Ansatz, welcher die stark lokalisierten $3d$ -Orbitale von ZnFe_2O_4 als Ein-Elektron-KS-Niveaus beschreibt.

Die berechneten Bandlücken der in Tabelle 5.1 untersuchten Spin- und Kationenverteilungen sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Beide Verteilungen haben einen Einfluss auf die Bandlücken. Im Experiment konnten Granone *et al.* [274] nur einen geringen Einfluss des Inversionsgrades auf die Bandlücke nachweisen, aber einen deutlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Bei FM-Spinkopplung ist der Einfluss der Kationenverteilung auf die Bandlücken mit maximal 0,05 eV vernachlässigbar klein. n-AFM-Bandlücken sind durch die identische chemische Umgebung der Fe^{3+} -Kationen mit α - und β -Spin gleich groß. Bei den FM-Zuständen treten hingegen unterschiedlich große Bandlücken auf. Die Bandlücken bei i-AFM-Spinkopplung unterscheiden sich bei beiden Basissätzen um ca. 0,4 eV. Die

kleinere Bandlücke entspricht bei ddsc-PW1PW/ecp der n-AFM-Bandlücke. Mit ddsc-PW1PW/rev2 ist die kleinere i-AFM-Bandlücke um 0,1 eV größer als die n-AFM-Bandlücke.

Tabelle 5.4: Berechnete fundamentale Bandlücken E_G von normalem und vollständig inversem AFM und FM ZnFe_2O_4 in eV.

	ddsc-PW1PW/ecp		ddsc-PW1PW/rev2	
	E_G^α	E_G^β	E_G^α	E_G^β
n-FM	6,09	3,43	5,09	3,03
n-AFM	3,61	3,61	3,04	3,04
i-FM	6,08	3,36	5,14	2,97
i-AFM	3,57	4,01	3,16	3,53

Da in der Arbeit von Granone *et al.* Inversionsgrade bis 0,20 untersucht wurden, ist dies kein Widerspruch zum Experiment. Werden ecp-Basissätze verwendet, überschreiten die berechneten Bandlücken den Bereich der experimentellen. Werden jedoch die größeren rev2-Basissätze verwendet, bewegen sich die Werte für die jeweils kleineren Bandlücken aller untersuchten Spin- und Kationenverteilungen im oberen Bereich der optischen Bandlücken.

Neben dem Vergleich von experimentellen und theoretischen Werten lassen sich auch Aussagen zu Unterschieden theoretischer Ergebnisse treffen, die mit unterschiedlichen Methoden berechnet wurden. Tabelle 5.5 zeigt den Einfluss des Basissatzes auf die n-AFM-Bandlücke mittels des Vergleichs der mit CRYSTAL erhaltenen LCAO-Ergebnisse und ebene-Wellen-Ergebnissen ($E_{\text{cut}} = 450$ eV) mit VASP. VASP wird in Kapitel 6 und Kapitel 7 verwendet, um den Einfluss impliziter Solvation auf Oberflächeneigenschaften zu untersuchen.

Tabelle 5.5: Berechnete fundamentale Bandlücken, E_G in eV, von n-AFM ZnFe_2O_4 . ddsc-PW1PW/rev2 bezieht sich auf CRYSTAL-Rechnungen, PBE+ $U(4,5$ eV) und ddsc-PW1PW/450 eV wurden mit VASP, $E_{\text{cut}} = 450$ eV, $4 \times 4 \times 4$ k-Punkten und Zn-, Fe-, O-POTCARs aus dem potpaw-PBE_5.4-Paket durchgeführt.

Methode zur Optimierung	Gitterparameter a [Å]	Methode für elektronische Eigenschaften	$E_G^{\alpha/\beta}$ [eV]
ddsc-PW1PW/rev2	8,448	ddsc-PW1PW/rev2	3,04
ddsc-PW1PW/rev2	8,448	ddsc-PW1PW/450 eV	3,10
PBE+ $U(4,5$ eV)	8,516	ddsc-PW1PW/450 eV	3,13
PBE+ $U(4,5$ eV)	8,516	PBE+ $U(4,5$ eV)	1,92

Bei Verwendung von ddsc-PW1PW/450 eV für die ddsc-PW1PW/rev2-Minimumstruktur beträgt der Unterschied zwischen den Bandlücken nur 0,06 eV. Da Optimierungen auf Hybrid-Niveau in VASP extrem rechenaufwändig sind, wird die empirischere GGA+ U -Methode nach Dudarev, vgl. Abschnitt 2.3.2, zur Strukturoptimierung verwendet. Mit der Minimumstruktur für PBE+ $U(4,5$ eV) beträgt die ddsc-PW1PW-Bandlücke 3,13 eV. Dies stimmt sehr gut mit beiden ddsc-PW1PW/rev2-Bandlücken überein und rechtfertigt die Verwendung von GGA+ U -Strukturen zur Bestimmung elektronischer Eigenschaften mittels ddsc-PW1PW-Einzelpunktrechnungen. Somit bewegen sich auch die Werte der mit PW-Basissätzen und ddsc-PW1PW berechneten Bandlücken im oberen Bereich

der experimentellen bestimmten Bandlücken. Im Vergleich zu den ddsc-PW1PW-Ergebnissen ist die GGA+ U -Bandlücke mit 1,92 eV zu klein. Sie fällt jedoch in das untere Intervall der experimentellen optischen Bandlücken, was die häufige Verwendung von PBE+ U in der Literatur erklärt. Der hier verwendete Wert von U beruht auf Literaturempfehlungen [240].

Neben dem Vergleich der hier berechneten Bandlücken ist auch ein Vergleich mit theoretischen Bandlücken aus der Literatur möglich. Sie sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Unkorrigierte DFT-Methoden ergeben leitende Zustände [236, 249].

Tabelle 5.6: In theoretischen Studien berechnete fundamentale Bandlücken von ZnFe_2O_4 in eV.

Quelle		Methode	Spinzustand /Inversionsgrad	$E_G^{\alpha/\beta}$
O'Brien <i>et al.</i>	[240]	GGA+ U , $U^{Fe}=4,5$ eV/ $U^{Zn}=4,7$ eV/520 eV	n-AFM	1,821
Ziaei/Bredow	[248]	G0W0	n-AFM	2,02
Fritsch	[246]	PBE0/500 eV	n-FM	3,13
			n-AFM	3,68
			i-AFM	3,37
		PBE+ U , $U^{Fe}=5,25$ eV/500 eV	n-FM	1,68
			n-AFM	2,21
			i-AFM	1,91
Quintero <i>et al.</i>	[242]	PBE+ U , $U^{Fe}=5$ eV	n-AFM	2,0
Ulpe <i>et al.</i>	[42]	ecp/ddsc-PW1PW†	n-FM	5,84/3,29
			n-AFM	3,33
			i-AFM	3,33
		rev2/ddsc-PW1PW†	n-FM	5,11/3,00
			n-AFM	2,89
			i-AFM	3,33
Ulpe/Bredow	[249]	GW-Varianten	n-AFM	2,13–2,84
Cristina de Oliveira <i>et al.</i>	[247]	W1CLYP/cry-std	n-AFM	2,53

† die Ergebnisse aus [42] wurden mit anderen ecp-Basissätzen und anderem optimierten Fock-Austausch berechnet

In der Arbeit von Ulpe *et al.* [42] wurde der optimale Fock-Austauschanteil nach dem Optimieren berechnet und es wurden andere ecp-Basissätze zur Optimierung verwendet. Zur Unterscheidung von den Ergebnissen dieser Arbeit werden diese Resultate mit † gekennzeichnet. Wird weiterhin eine Toleranz von 0,1 eV angenommen, stimmen die ddsc-PW1PW Ergebnisse beider Arbeiten mit den rev2-Basissätzen gut überein. Für n-AFM beträgt die Bandlücke 2,89 eV im Vergleich zu 3,0 eV in dieser Arbeit. Auch bei FM-Spinkopplung stimmen die Bandlücken mit 5,11 eV(α) bzw. 3,00 eV(β) ebenfalls gut überein. Mit unterschiedlichen ecp-Basissätzen, 5,84 eV (α) bzw. 3,29 eV(β), sind die Abweichungen mit bis zu 0,3 eV deutlich größer. Ergebnisse mit ebenen Wellen und PBE0 [246] passen mit 3,68 eV für n-AFM und 3,13 eV für FM-Spinkopplung zur erwarteten Größenordnung. Wird stattdessen PBE+ U mit $U^{Fe} = 5,25$ eV verwendet, beträgt die n-AFM-Bandlücke 2,21 eV und die n-FM-Bandlücke 1,68 eV. Mit kleineren Werten für U beträgt sie 2,0 eV [242] bzw. 1,82 eV [240]. Wie bereits in Kapitel 3 für TiO_2 festgestellt, ist die Abhängigkeit der Bandlücke von U

quasi linear. Die GGA+ U -Werte liegen demnach in der erwarteten Größenordnung und geben die experimentell beobachteten Spanne der optischen Lücken um 1,9 eV gut wieder. Das LCAO-Hybrid-Ergebnis von Cristina de Oliveira *et al.* [247] fällt mit 2,53 eV geringer aus als bei vergleichbaren Methoden. Mittels der einfachsten GW -Methode $G0W0$ beträgt die fundamentale Bandlücke von n-AFM ZnFe_2O_4 2,02 eV [248]. Werden selbstkonsistente GW -Varianten angewendet, ergeben sich Bandlücken von 2,13 bis 2,84 eV [249]. Weitere theoretische Untersuchungen von Ulpe [42, 234] weisen auf Sauerstofflückenstellen als mögliche Ursache der niedrigen experimentellen Bandlücken hin.

Für die perfekten Festkörper zeigen Abb. 5.2 und Abb. 5.3 die projizierte Zustandsdichte, engl. *projected density of states*, PDOS, von normalem FM- und AFM- ZnFe_2O_4 .

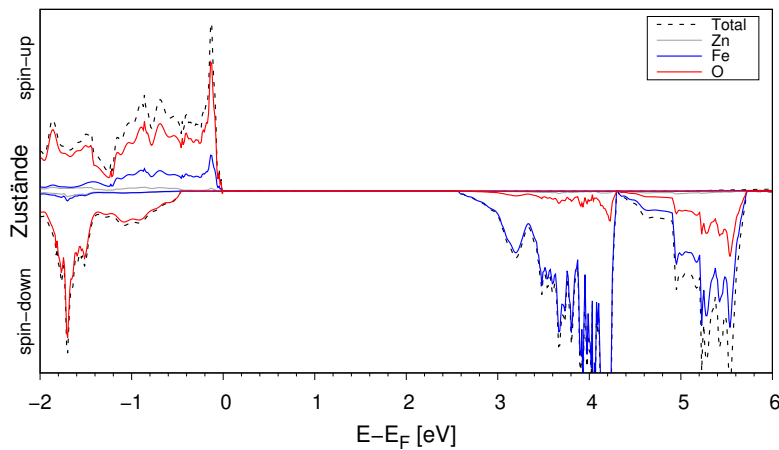


Abbildung 5.2: PDOS von n-FM- ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW/rev2.

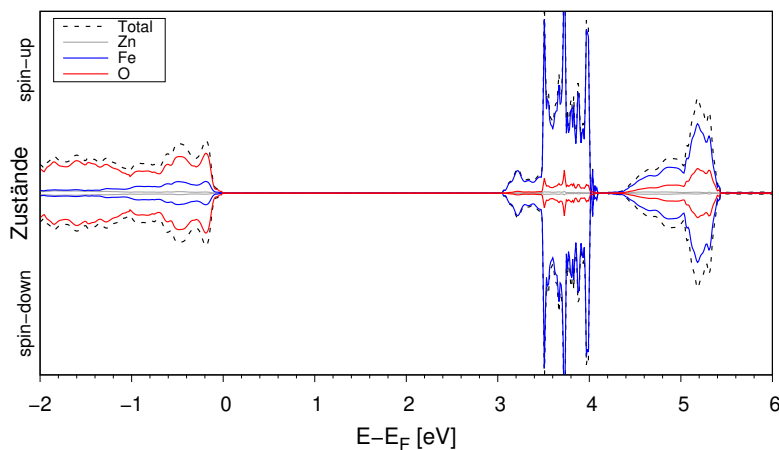


Abbildung 5.3: PDOS von n-AFM- ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW/rev2.

Das Fermi-Niveau E_F entspricht hier der Valenzbandkante. Bei FM-Spinverteilung ist ersichtlich,

dass die Bandlücke in der α -Leiter deutlich größer ist als in der β -Leiter. Bei den β -Orbitalen entspricht die Bandlücke einen Übergang von O-2p-Orbitalen im HOCO/VBM zu Fe-3d-Orbitalen im LUCO/CBM. Das VBM der α -Elektronen enthält einen großen Beitrag an Eisenzuständen, das β -VBM ist von Sauerstoffzuständen dominiert. Bei den CBM liegen die β -Eisenzustände deutlich niedriger als in der α -Leiter und dominieren damit das Leitungsband. Die Bandlücken und Zustandsdichten bei AFM-Spinverteilung hingegen sind symmetrisch. Hier werden die Valenzbänder von Sauerstoff-2p-Zuständen dominiert und die Leitungsbänder von Eisen-3d-Zuständen. Auch bei inversem AFM-ZnFe₂O₄, Abb. 5.4, bestehen die Valenzbänder aus O-2p-Zuständen und die Leitungsbänder aus Fe-3d-Zuständen. Aufgrund der unterschiedlichen Koordination der Eisenatome sind die Zustände des α - und β -Spins unsymmetrisch, was sich auch in unterschiedlichen Bandlücken ausdrückt. In keinem der gezeigten Spinzustände inklusive i-FM, Abb. 5.5, machen die 3d-Zustände von Zink einen signifikanten Anteil an der Besetzung der Zustände um die Bandlücke aus.

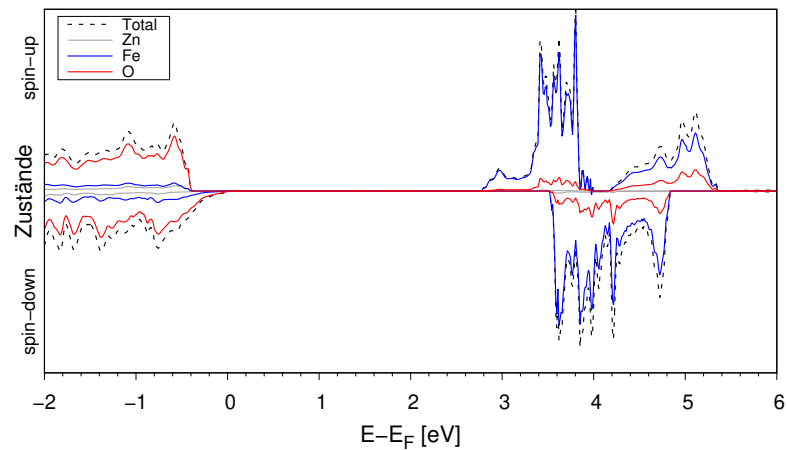


Abbildung 5.4: PDOS von i-AFM-ZnFe₂O₄ mit ddsc-PW1PW/rev2.

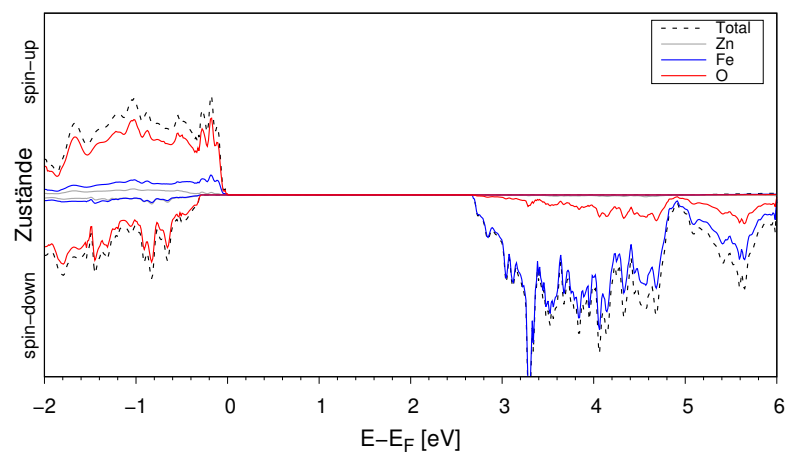


Abbildung 5.5: PDOS von i-FM-ZnFe₂O₄ mit ddsc-PW1PW/rev2.

5.4 Verwendete Programme und Einstellungen

In dieser Arbeit, wie auch in Referenzen [42, 223, 234, 235], wurde die dielektrizitätskonstantenabhängige selbstkonsistente DFT-Hybridmethode ddsc-PW1PW [41, 66], basierend auf dem globalen Hybridfunktional PW1PW [64, 65], verwendet.

Dafür werden sowohl das LCAO-Programmpaket CRYSTAL17 [44] als auch das Vienna Ab initio Simulation Package, VASP [45, 136], Version 5.4, verwendet, welches mit ebenen Wellen arbeitet. Im Rahmen der Ein-Determinanten-Näherung erlaubt die ddsc-Hybrid-Methode eine parameterfreie Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Zinkferrit. Anders als in der Veröffentlichung von Ulpe *et al.* [42] wurde der optimale Austausch für die experimentelle Struktur ermittelt und alle folgenden Optimierungen mit dem optimalen Fock-Austauschanteil α durchgeführt. Dadurch ergeben sich geringfügig andere Ergebnisse. Zuerst werden die Einstellungen im CRYSTAL-Programm beschrieben. Zur Verringerung der Rechenzeit wurden zunächst kleinere Basissätze mit effektiven Kernpotentialen, engl. *effective core potential*, ecp, für Fe und Zn verwendet [250, 251]. Für Sauerstoff wurde der 8-411(d11)-Basissatz von Heifets *et al.* verwendet [250]. Diese Kombination wird mit ddsc-PW1PW/ecp abgekürzt. Mit ddsc-PW1PW/ecp beträgt der optimale Wert für α 23,1 %. Ferner wurden zur besseren Beschreibung elektronischer Eigenschaften BSSE-korrigierte Allelektronenbasissätze (pob-TZVP-rev2) [216] verwendet, welche für Festkörper optimiert wurden. Sie werden als ddsc-PW1PW/rev2 gekennzeichnet. Der optimale Wert für α ist hier 21,4 %. Für die Strukturoptimierung wurden Standard-Konvergenzeinstellungen und ein Monkhorst-Pack-Gitter von $8 \times 8 \times 8$ und zur besseren SCF-Konvergenz ein Gilat-Netz von $24 \times 24 \times 24$ verwendet. Im SCF wurde die Dichtematrix des vorherigen Schrittes via FMIXING zu 75 % berücksichtigt. Mittels TOLINTEG 7 7 7 14 42 wurden die Integraltoleranzen der Coulomb- und Austauschintegrale, $10^{-\text{TOLINT}} E_h$, gegenüber den Standardwerten verringert. Verschiedene Spinzustände wurden durch Setzen des Atomspins mittels ATOMSPIN und Festhalten des gesamten magnetischen Moments bis zu einer SCF-Konvergenzschwelle von $10^{-5} E_h$ via BETALOCK konstruiert. Zur Beschleunigung der SCF-Konvergenz wurde die direkte Inversion des iterativen Unterraums, engl. *direct inversion of the iterative subspace*, via DIIS verwendet. Bei allen Festkörperoptimierungen wurde eine mögliche tetragonale Verzerrung unterbunden und die kubische Symmetrie beibehalten.

In VASP ist eine Optimierung mit Hybridmethoden zu rechenintensiv. Stattdessen wurde zur Strukturoptimierung die DFT+ U -Methode nach Dudarev, vgl. Abschnitt 2.3.2, verwendet. Aufgrund von Literaturempfehlungen [240] wurde U_{eff} von Fe^{3+} auf 4,5 eV gesetzt. In VASP ist es nicht möglich, die kubische Symmetrie der Zelle beim Optimieren zu bewahren. Stattdessen wurde auf PBE+ U -Niveau der Gitterparameter der kubischen Einheitszelle von $\pm 1\%$ – 2% variiert, die Atomkoordinaten optimiert und mittels eines Polynoms zweiten Grades der optimale Gitterparameter angepasst. Es wurden $4 \times 4 \times 4$ k-Punkte, eine Cutoff-Energie von 450 eV und die PBE.54_PAW-POTCAR-Versionen für Zn, Fe und O verwendet. Atomare Magnetisierungen werden durch die Wahl von LORBIT=11 ausgegeben. Mittels ISMEAR=0 wurde Gauß-Smearing der partiellen Besetzungen ausgewählt und die Breite des Smearings mit SIGMA=0.05 auf 0,05 eV gesetzt. Um die nicht-sphärischen Beiträge des Dichtegradienten in den PAW-Sphären zu berücksichtigen, wurde in allen DFT+ U - und Hybridrechnungen LASPH=T gesetzt. Durch LREAL=AUTO wurde die Projektion in den Realraum gesetzt. Die maximalen reziproken Vektoren, die durch die Cutoff-Energie beschränkt werden, vgl. Abschnitt 2.2.1, werden durch PREC=N auf $\frac{3}{2} \mathbf{G}_{cut}$ eingestellt. Atomspins wurden via MAGMOM gesetzt. Im Gegensatz zu CRYSTAL kann nicht nur das Vorzeichen, sondern auch der Absolutwert des atomaren Spins gesetzt werden. Mittels NUPDOWN wurde der Gesamtspin festgehalten. Zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften

wurden Einzelpunktrechnungen der optimierten PBE+ U -Strukturen mit PW1PW und dem optimalen α -Wert durchgeführt, welcher mit ddsc-PW1PW/rev2 in CRYSTAL ermittelt wurde. Die Werte für E_{cut} , SIGMA, ISMEAR, LREAL und PREC werden aus der PBE+ U -Rechnung übernommen. Mit PRECFOCK=FAST wird das kleinste Fourier-transformierte Gitter, das durch E_{cut} erlaubt ist, verwendet. Dies wird durch ENCUTFOCK=0 ebenfalls festgelegt. Zur weiteren Beschleunigung der Rechnung wird NKRED=2 verwendet und die Gitterdarstellung des exakten Austauschs um den Faktor 2 verringert.

Stabilität niedrigindizierter Zinkferritoberflächen

Theoretische Berechnungen unendlicher Kristalle geben Aufschluss über Festkörpereigenschaften. Reale Kristalle sind jedoch endliche Systeme, welche von zweidimensionalen Oberflächen begrenzt werden. Die quantenchemische Untersuchung ist nicht trivial, wie das Wolfgang Pauli zugeschriebene Zitat „*God made the bulk; surfaces were invented by the devil.*“ [275] unterstreicht. Trotzdem sind die Grenzflächen der Festkörper mit dem umgebenden Medium von großem Interesse für viele chemische Prozesse, so auch die heterogene Katalyse. Um einen Einblick in den Prozess der photokatalytischen Wasserspaltung an Ferriten in photoelektrochemischen Zellen (PECs) am Beispiel von ZnFe_2O_4 zu erhalten, müssen daher die Oberflächen von Zinkferrit untersucht werden. Als erster Teil der Untersuchung wird etabliert, welche der niedrigindizierten Oberflächen ($h, k, l \leq 1$) die stabilste ist. Ein Großteil der Ergebnisse dieses Kapitels wurde in Referenz 223 veröffentlicht. Nachdem die Oberflächenstabilität in Abschnitt 6.4 ermittelt wird, werden in Abschnitt 6.6 die daraus resultierenden Kristallformen nach dem Wulff-Theorem beschrieben. In Kapitel 7 werden, aufbauend auf den in Abschnitt 5.3 beschriebenen Festkörpereigenschaften, die Effekte von Kationenverteilung und Solvatation auf die stabilste Oberfläche von ZnFe_2O_4 untersucht. Zur Vorbereitung der Diskussion der spezifischen Eigenschaften von Zinkferritoberflächen werden im Folgenden allgemeine Oberflächeneigenschaften und ihre Modellierung für *in silico*-Untersuchungen besprochen.

6.1 Klassifizierung von Oberflächen anhand ihrer Geometrie

Damit ein Schichtmodell Oberflächeneigenschaften realistisch abbilden kann, muss es stöchiometrisch, symmetrisch und daraus resultierend frei von Dipolen parallel zur Oberflächennormalen sein. Wie Tasker [276] erläutert, können diese Bedingungen jedoch nicht von jeder Terminierung eines ionischen Kristalls, wie zum Beispiel eines Spinells, erfüllt werden. Diese Tatsache ist in der Geometrie des Kristalls begründet, weshalb Tasker sie dementsprechend in Typen polarer und unpolare Oberflächen einteilt. Abb. 6.1 zeigt sie schematisch. Tasker Typ 1 Oberflächen sind grundsätzlich unipolar, Tasker Typ 2 Oberflächen können auf unipolare Weise angeordnet werden, während Tasker Typ 3 Oberflächen stets polar sind. Ein typisches Beispiel für Tasker Typ 1 Oberflächen sind die $\{100\}$ -Oberflächen von Kristallen mit Kochsalzstruktur, wie Abb. 6.1(a) schematisch zeigt. Die (110) -Oberfläche von Rutil (Abb. 6.1(b)) entspricht dem zweiten Typ. Dort sind die atomaren Schichten von positiv geladenen Metallkationen und negativ geladenen Oxidationen besetzt. Wird die Oberfläche so geschnitten, dass eine Kationenschicht oben und unten von einer Anionenschicht umgeben ist, so entstehen

symmetrische und stöchiometrische Lagen, welche als Ganzes unpolar sind.

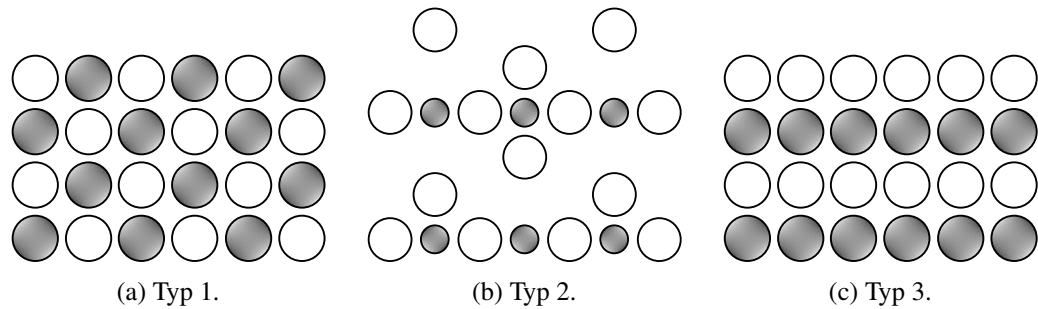


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung verschiedener Oberflächentypen nach Tasker. Unterschiede in Farbe und Größe der Kugeln stellen unterschiedliche Vorzeichen und Beträge der Ladung dar.

Typ 3 Oberflächen, wie die $\{111\}$ -Oberflächen von Kristallen mit Kochsalzstruktur, siehe Abb. 6.1(c), und alle niedrigindizierten Spinell-Oberflächen, für ZnFe_2O_4 in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 dargestellt, sind polar. In allen dort gezeigten Oberflächen werden die atomaren Schichten von einer unterschiedlichen Anzahl von Metallkationen und Oxidationen besetzt und sind dadurch ungleich geladen. Die atomaren Schichten können nicht so zusammengefasst werden, dass ein symmetrisches und stöchiometrisches Oberflächenmodell entsteht. Die Stöchiometrie ist jedoch für die Bestimmung der elektronischen Eigenschaften unerlässlich. Ebenfalls notwendig ist es, die Anzahl der Schichten eines Oberflächenmodells zu erhöhen, um in den Lagen in der Mitte des Modells Festkörperverhalten zu approximieren. In CRYSTAL ist das Oberflächenmodell in Richtung der Normalen endlich, da 2D-Periodizität vorliegt. In PW-Programmen wie VASP sind die Oberflächenmodelle 3D-periodisch. Es wird ober- und unterhalb des Oberflächenmodells ein Vakuum eingefügt, um Wechselwirkungen mit den Atomen der in z -Richtung benachbarten Zellen zu unterbinden. Bei unpolaren Oberflächenmodellen stellt die Erhöhung der Schichtzahl die Konvergenz der physikalischen Größen, wie zum Beispiel der Oberflächenenergie E_{surf} oder der Bandpositionen, sicher. In dieser Arbeit wird E_{surf} mittels der Energie des Oberflächenmodells E_{2D} , der des zugehörigen auf eine Formeleinheit normierten Festkörpers E_{3D} und der Fläche des Oberflächenmodells A berechnet

$$E_{surf} = \frac{E_{2D} - nE_{3D}}{2A} . \quad (6.1)$$

n ist dabei die Anzahl der Formeleinheiten. Gewöhnlich wird E_{surf} in J/m^2 angegeben. Wird als Oberflächenmodell eine unmodifizierte Tasker Typ 3 Oberfläche verwendet, divergiert ihre Energie bei Erhöhung der Schichtzahl. Grund dafür ist, wie Tasker darlegt, das artifizielle und stetig steigende Dipolmoment. In der Literatur ist dieser Effekt auch als „polare Katastrophe“ bekannt. Sie ist ein elektrostatischer Effekt, welcher nicht durch die periodischen Randbedingungen bei der Modellierung von Oberflächen verursacht wird [277].

Zur Modellierung polarer Oberflächen *in silico* gibt es verschiedene Ansätze, welche auch bei der Untersuchung von Spinelloberflächen, Abschnitt 6.2, zu tragen kommen. Die Ansätze sind in Abb. 6.2 schematisch dargestellt. Wenn die Dicke der Oberflächenmodelle nicht auskonvergiert wird, werden häufig stöchiometrische, unsymmetrische Modelle verwendet. Dieser Ansatz wird im Folgenden als „naiv“ bezeichnet. Obwohl es Dipolkorrekturen in verschiedenen Programmpaketen gibt, konnte beim Test mit naiven ZnFe_2O_4 -Modellen in VASP kein Effekt der Dipolkorrektur beobachtet

werden. Eine zweite Möglichkeit zur Berechnung der Oberflächenenergie liefert eine Kombination zweier symmetrischer Modelle nach Rohlfig [278], Abb. 6.2(b). Dabei werden zwei (oder mehr) symmetrische Oberflächenmodelle berechnet, welche jeweils unterschiedliche Atomsorten in der äußersten Schicht aufweisen. Die gemittelte Oberflächenenergie wird dann aus den kombinierten Energien der unterschiedlich terminierten Modelle berechnet.

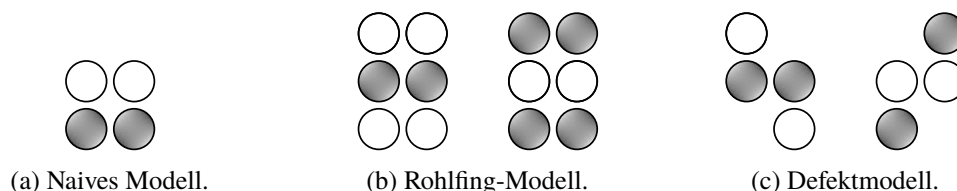


Abbildung 6.2: Ansätze zur Modellierung polarer Oberflächen.

Symmetrische, nicht stöchiometrische Modelle werden auch oft verwendet, um die Oberflächenenergie als Funktion der chemischen Potentiale der Atome zu berechnen [279]. Dabei sind die chemischen Potentiale der Metalle Variablen und es ergeben sich verschiedene Stabilitätsbereiche der Oberflächenterminierungen.

Eine Alternative stellen Modelle mit Schottky-Defekten dar, die sowohl symmetrische als auch stöchiometrisch sind [280]. In Abb. 6.2(c) ist ein entsprechendes Defektmodell dargestellt, welches in dieser Arbeit verwendet wird. Hierbei werden formal Atome aus den äußersten Schichten eines naiven Modells von oben nach unten verschoben, um ein stöchiometrisches, symmetrisches Modell zu erhalten. In CRYSTAL wird ein symmetrisches unstöchiometrisches Modell gewählt und es werden Atome aus den untersten und obersten Schichten entfernt. Um Defektmodelle zu erstellen, ist es oft notwendig, die Zelle in x - und y -Richtung zu erweitern und Oberflächensuperzellen zu verwenden. Bei einigen Terminierungen niedrigindizierter ZnFe_2O_4 -Oberflächen trifft das zu. Oberflächensuperzellen können auch notwendig sein, um AFM-Spinnkopplungen zu ermöglichen.

Bei normalem ZnFe_2O_4 und anderen kubischen Systemen sind die Oberflächen der $\{100\}$ -, $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Ebenen symmetrieäquivalent. Bei inversen Spinellen ist diese Entartung aufgehoben und die Terminierung der Oberflächen hängt von der Kationenverteilung im Festkörper ab. Abb. 6.3 zeigt die Stapelfolgen der normalen $\{100\}$ -, $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Oberflächen von ZnFe_2O_4 , inverse $\{100\}$ - und $\{111\}$ -Oberflächen sind in Abb. 6.4 gezeigt. In den $\{100\}$ -Oberflächen existieren zwei metallführende Schichten, welche durch Sauerstoffschichten voneinander getrennt sind. In einer (Schicht 2) sind die Metallatome tetraedrisch koordiniert, in der anderen (Schicht 4) oktaedrisch. Bei normalem Zinkferrit, Abb. 6.3(a), sind beide jeweils vollständig mit Zn und Fe besetzt. In beiden inversen $\{100\}$ -Oberflächen sind die Tetraederpositionen vollständig mit Fe besetzt (vgl. Abb. 6.4(a) und Abb. 6.4(b)). Die Oktaederschichten der $(100)_i$ Zn(okt)-Oberfläche sind abwechselnd vollständig mit Zn oder vollständig mit Fe besetzt. In der $(100)_i$ Fe(tet)-Oberfläche sind die Oktaederschichten gemischt mit Zn und Fe besetzt. Um dieselbe Terminierung aus dem i-AFM2-Festkörper (vgl. Tabelle 5.1) zu erzeugen, müssen für die $(100)_i$ Fe(tet)-Oberfläche die Indices $(00\bar{1})$ und für die $(100)_i$ Zn(okt)-Oberfläche die Indices (100) gewählt werden. Wird i-AFM1 als Festkörperreferenz gewählt, sind die Indices der $(100)_i$ Fe(tet)-Oberfläche (100) und die der $(100)_i$ Zn(okt)-Oberfläche $(00\bar{1})$.

Bei der normalen (110) -Oberfläche liegen ebenfalls zwei Schichten mit Metallatombesetzung vor (Abb. 6.3(b)). Schicht 2 ist gemischt mit Zn, Fe und O besetzt, es liegen Oktaeder und Tetraeder nebeneinander vor. Zusätzlich gibt es eine reine Fe-Oktaederschicht, Nummer 4.

(a) (100)		(b) (110)		(c) (111)	
<i>S</i>	Atomare Schicht	<i>S</i>	Atomare Schicht	<i>S</i>	Atomare Schicht
1	-O-O-	1	-O-O-	1	Zn
2	Zn	2	-O-Zn-O-Fe-O-Zn-O-Fe-	2	-O-O-O-
3	-O-O-	3	-O-O-	3	O
4	-Fe-Fe-	4	-Fe-Fe-	4	-Fe-Fe-Fe-
5	-O-O-	5(1)	-O-O-	5	O
6	Zn	6(2)	-O-Zn-O-Fe-O-Zn-O-Fe-	6	-O-O-O-
7	-O-O-	7(3)	-O-O-	7	Zn
8	-Fe-Fe-	8(4)	-Fe-Fe-	8	Fe

Abbildung 6.3: Stapelfolge der Zn-, Fe- und O-Atome der niedrigindizierten Oberflächen von ZnFe_2O_4 nach Rotation der entsprechenden (*hkl*)-Ebene aus dem Festkörper in die *xy*-Ebene mit den atomaren Schichten *S*.

In der normalen (111)-Oberfläche liegen formal vier metallführende Schichten vor (Abb. 6.3(c)). Sowohl eine reine Fe-Oktaederschicht, 4, als auch eine direkte Abfolge von Zn, Fe und Zn, welche nicht von Sauerstoffschichten getrennt werden. In Abb. 6.3(c) entsprechen sie Schicht 7, 8 und 1 (9). Die Zn-Atome können anhand des in der nächstunteren Schicht folgenden Atoms/Elements unterschieden werden: Zn(Fe), bzw. Zn(O). Bei der inversen (111)-Oberfläche ist die Oktaederschicht nun ebenfalls gemischt besetzt (Abb. 6.4(c)). In der inversen Tetraeder-Oktaeder-Tetraederschicht folgen Fe, Zn und Fe aufeinander. Auch hier lassen sich Fe(Zn) und Fe(O) unterscheiden. Die von Sauerstoff umgebene Oktaederschicht 4 bildet bei Aufsicht ein Kagomé-Muster.

(a) (100) _{<i>i</i>} Fe(tet)((00 $\bar{1}$))		(b) (100) _{<i>i</i>} Zn(okt)		(c) (111) _{<i>i</i>}	
<i>S</i>	Atomare Schicht	<i>S</i>	Atomare Schicht	<i>S</i>	Atomare Schicht
1	-O-O-	1	-O-O-	1	Fe
2	Fe	2	Fe	2	-O-O-O-
3	-O-O-	3	-O-O-	3	O
4	-Zn-Fe-	4	-Fe-Fe-	4	-Fe-Zn-Fe-
5	-O-O-	5	-O-O-	5	O
6	Fe	6	Fe	6	-O-O-O-
7	-O-O-	7	-O-O-	7	Fe
8	-Zn-Fe-	8	-Zn-Zn-	8	Zn

Abbildung 6.4: Stapelfolge der Zn-, Fe- und O-Atome der niedrigindizierten Oberflächen von ZnFe_2O_4 nach Rotation der entsprechenden (*hkl*)-Ebene aus dem inversen Festkörper in die *xy*-Ebene mit den atomaren Schichten *S*.

6.2 Untersuchungen zu Spinell(ferrit)oberflächen in der Literatur

Polare Oberflächen bieten keineswegs ein reines *in silico*-Forschungsfeld: polare Terminierungen realer Kristalle existieren. Sie werden durch (extensive) Rekonstruktion, durch Defektbildung, durch Adsorption von Fremdspezies oder andere Prozesse, die ihre Oberflächenstruktur verändern, stabilisiert [277, 280, 281]. Alle beschriebenen Mechanismen konnten sowohl experimentell als auch *in silico* an

den Oberflächen von MgAl_2O_4 , Spinell, dem Namensgeber der Verbindungsklasse als auch an Fe_3O_4 , Magnetit, einem inversen Spinell und dem kompliziertesten Spinellferrit, gefunden werden.

In der folgenden Übersicht liegt der Fokus auf theoretischen Studien. Die Oberflächen von MgAl_2O_4 wurden mit unterschiedlichen theoretischen Methoden, von Kraftfeldern bis ddsc-Hybrid-Funktionalen, untersucht. Auch die Modellkonstruktion ist unterschiedlich. Oberflächenmodelle mit Defekten sind dabei am häufigsten zur Anwendung gekommen [223, 282–285]. In Ref. 286 werden sowohl Defektmodelle als auch nicht-stöchiometrische, symmetrische Oberflächen untersucht. An symmetrischen, nicht-stöchiometrischen Modellen wird auch die Oberflächenenergie als Funktion der chemischen Potentiale von Sauerstoff und Aluminium untersucht [287, 288]. Für die Untersuchung der Adsorption von NH_3 werden naive Modelle herangezogen [289]. Unter Vernachlässigung der Gesamtstöchiometrie wird das Ausheilen von defektiven Oberflächenmodellen durch Dotierung untersucht [290–292]. Beim Großteil der Studien ist die Mg-terminierte wasserfreie (100)-Oberfläche am stabilsten. Somit ergibt sich die Stabilität der niedrigindizierten Oberflächen zu $(001) < (111) < (110)$.

Auch bei Magnetit ist die $\{100\}$ -Oberfläche umfassend untersucht. Die $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) - R45^\circ$ -Rekonstruktion der (001)-Oberfläche wurde sowohl experimentell als auch *in silico* untersucht. Als Triebkraft der Rekonstruktion wird Kationenumverteilung in Abhängigkeit von reduzierenden oder oxidierenden Umgebungen vermutet [293]. Weiterhin wurde die (111)-Oberfläche untersucht und einige Studien zur (110)-Oberfläche sind bekannt. Die Übersichtsarbeit Parkinsons [294] und die darin verwendeten Quellen liefern einen guten Überblick. Die berechnete Stabilität sinnvoller Oberflächenmodelle wird mit $(001) < (111) < (110)$, analog zu MgAl_2O_4 , angegeben. Bei der theoretischen Untersuchung von Magnetit wird die Oberflächenstabilität häufig über das chemische Potential μ bestimmt und es werden symmetrische, nicht stöchiometrische Modelle verwendet. Sehr häufig wird auch die DFT+*U*-Methode verwendet.

Bei vielen Untersuchungen anderer Spinellferrit-Oberflächen wird ebenfalls die Kombination aus einem symmetrischen Oberflächenmodell und der Angabe von Stabilitätsbereichen mittels μ in Kombination mit DFT+*U* verwendet. Dieser Ansatz wird im Folgenden als $\mu/\text{DFT}+U$ bezeichnet.

Neben dem $\mu/\text{DFT}+U$ -Ansatz gibt es auch eine Reihe von Studien von F. Liu und Y. Yang mit wechselnden Koautoren. Sie untersuchen mit reinem GGA-DFT und naiven oder symmetrischen, nicht-stöchiometrischen Modellen die Adsorption kleiner Moleküle (CO , HCl , O_2) oder einzelner Atome (Hg , C) auf MFe_2O_4 -Oberflächen mit $\text{M} = \text{Co}$, Cu , Mn , ohne die Stabilitätsreihenfolge der Oberflächen zu evaluieren [295–301]. Angesichts der Modellwahl und der verwendeten Methodik sind diese Studien wenig aussagekräftig. Auch die Untersuchung von Schwermetallkationen auf MnFe_2O_4 (100) mit DFT auf einem naiven Oberflächenmodell durch Chen *et al.* ist wenig verlässlich [302]. Eine Untersuchung des Effekts von Eisenschwamm auf die OER-Performanz von NiFe_2O_4 mittels Fe-Besetzung aller Oktaederlücken in NiFe_2O_4 trägt ebenfalls nicht zur Aufklärung der Oberflächenstabilität bei [303].

O'Brien und Mitautoren untersuchten die Stabilität von vollständig inversen Nickelferritoberflächen, mit dem $\mu/\text{DFT}+U$ -Ansatz im Vakuum, mit Wasseradsorption und unter hydrothermalen Bedingungen [240, 304]. Bei wasserfreien Oberflächen ist die Stabilitätsreihenfolge $(100) < (111) < (110)$, die (100)-Oberfläche ist hier ebenfalls am stabilsten. Untersuchungen anderer Autoren zu NiFe_2O_4 -Oberflächen auf DFT+*U*-Niveau behandeln die Adsorption kleiner Moleküle: Kumar und Koautoren [305] untersuchten die Wasseradsorption mit einem naiven (111)-Oberflächenmodell, Selloni *et al.* die Wechselwirkung von Wasserdampf und O_2 [306] und CO-Oxidation [307] anhand einer symmetrischen, gemischt oktaedrisch terminierten (001)-Oberfläche. Für den gemischten Ferrit $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit $x = [0, 0,5, 1]$ ist nach den Untersuchungen von Hajiyani und Pentecheva [308]

mit dem μ /DFT+ U -Ansatz entweder die A- oder B-terminierte (100)-Oberflächen am stabilsten. Selloni *et al.* [309] untersuchten mittels naiver Modelle und PBE+ U Wasseradsorption und O-Defektbildung auf vollständig inversem CoFe_2O_4 (100) und (001). Guo *et al.* untersuchten MgFe_2O_4 mit unterschiedlichem Inversionsgrad x ($x = 0, 0,5, 1$) zwecks Lithiierung der Oberfläche [310, 311]. Es wurden symmetrische, nicht-stöchiometrische Modelle mit DFT+ U berechnet. Dabei hängt die Oberflächenstabilität von der Verteilung der Mg-Atome ab. Beim normalen Spinell dominieren (100) und (311), bei halber Inversion sind (100) und (001) stabil. Bei kompletter Inversion kann keine Präferenz zwischen (100), (001), (111) und (311) festgestellt werden, einzig die (110)-Oberfläche ist ausgeschlossen.

Auch ZnFe_2O_4 wurde mittels des μ /DFT+ U -Ansatzes untersucht [312, 313]. Des weiteren wurde ein naives Modell der (100)-Oberfläche mit DFT untersucht [314] und symmetrische, nicht stöchiometrische Modelle mit nicht-selbstkonsistenten Hybrid-DFT [247]. Ferner existieren die Veröffentlichungen der Autorin mit symmetrischen und stöchiometrischen Defektmodellen [223, 234, 235]. Im Folgenden werden die symmetrischen und stöchiometrischen Defektmodelle sowie die Programmeinstellungen beschrieben.

6.3 Technische Details - Programmeinstellungen und Modellkonstruktion

6.3.1 Programmeinstellungen

Für die LCAO-Rechnungen mit CRYSTAL wurde zur Strukturoptimierung der ddsc-PW1PW/ecp-Ansatz gewählt. Es werden die in Abschnitt 5.4 Programmeinstellungen angewendet. In CRYSTAL werden Oberflächen anhand ihrer Miller-Indices mit Bezug auf die CUC ausgewählt. Die entsprechende Ebene wird in die xy -Ebene rotiert und ist 2D-periodisch. In z -Richtung ist das Oberflächenmodell endlich.

Für die Untersuchung der Stabilitätsreihenfolge der Oberflächen sind die elektronischen Eigenschaften aufgrund der geringen Energiedifferenz (3,4 kJ/mol) zwischen dem normalen FM- und AFM-Festkörpers zweitrangig. Würden die Oberflächen AFM angesetzt, wären weitere Superzellenkonstruktionen notwendig, um die Spins der Fe-Atome antiparallel anzuordnen. Da neben der geringen Energiedifferenz auch der Unterschied der Gitterparameter a minimal ist (0,003 Å, vgl. Tabelle 5.2), wird die Stabilität der normalen Oberflächen mit FM-Spinverteilung berechnet. Inverse Oberflächenmodelle werden mit AFM-Spinkopplung berechnet. Für die jeweils größten Modelle werden zusätzliche Einzelpunktrechnungen durchgeführt. Somit stehen drei Sätze an LCAO-Oberflächenenergien zur Verfügung:

- (a) ddsc-PW1PW/ecp
- (b) ddsc-PW1PW/rev2 (vgl. Abschnitt 5.4)
- (c) ddsc-PW1PW/rev2* .

In den ddsc-PW1PW/rev2*-Rechnungen wurde der Basissatzsuperpositionsfehler, engl. *basis set superposition error*, BSSE, durch das Counterpoise-Verfahren [315] korrigiert. Dazu wurde 2 Å über den jeweils äußersten Atomen des Modells ein Ghost-Atom mit pob-TZVP-rev2-Sauerstoffbasissatz

eingefügt. Ghost-Atome besitzen weder Kerne noch Elektronen, aber den Basissatz der entsprechenden Atome.

Mit den beiden stabilsten normalen Oberflächenmodellen wurden außerdem Einzelpunktrechnungen in VASP durchgeführt. Dazu wurde die CRYSTAL-ddsc-PW1PW/ecp-Struktur mit den in Abschnitt 5.4 beschriebenen Hybrid-Einstellungen für VASP mit AFM-Spinkopplung berechnet. Um die Wechselwirkungen zwischen den periodisch wiederholten Schichtmodellen gering zu halten, wurde ein Vakuumabstand von 20 \AA und $4 \times 4 \times 1$ κ -Punkte verwendet. Die Gitterskalierung NKRED wurde nur in x - und y -Richtung (NKREDX=2, NKREDY=2) eingestellt.

Der Effekt von expliziter Wasseradsorption wurde ebenfalls mit VASP untersucht. Auf den CRYSTAL-ddsc-PW1PW/ecp-Strukturen wurden Wassermoleküle adsorbiert und mit PBE+ U , $U_{eff} = 4,5 \text{ eV}$, und AFM-Spinkopplung die Atompositionen optimiert. Der Vakuumabstand betrug 14 \AA . Für Oberflächen- und Adsorptionsenergien wurden Einzelpunktrechnungen der optimierten Strukturen auf ddsc-Hybridniveau durchgeführt.

6.3.2 Modellkonstruktion

In dieser Arbeit wurden zwei normale $\{100\}$ -Oberflächen, zwei normale $\{110\}$ -Oberflächen und eine normale $\{111\}$ -Oberfläche untersucht. Für den vollständig inversen Festkörper wurden zwei (100) -Oberflächen und eine (111) -Oberfläche untersucht. Die Modellkonstruktionen sind in komprimierter Form in Tabelle A.5 im Anhang zusammengefasst, die angegebene Kombination atomarer Schichten entspricht einem einlagigen Oberflächenmodell.

Die obersten Schichten der unrelaxierten und optimierten (100) -Oberflächen sind in Abb. 6.5 dargestellt. Es wurde jeweils eine tetraedrisch terminierte und oktaedrisch terminierte Oberfläche untersucht.

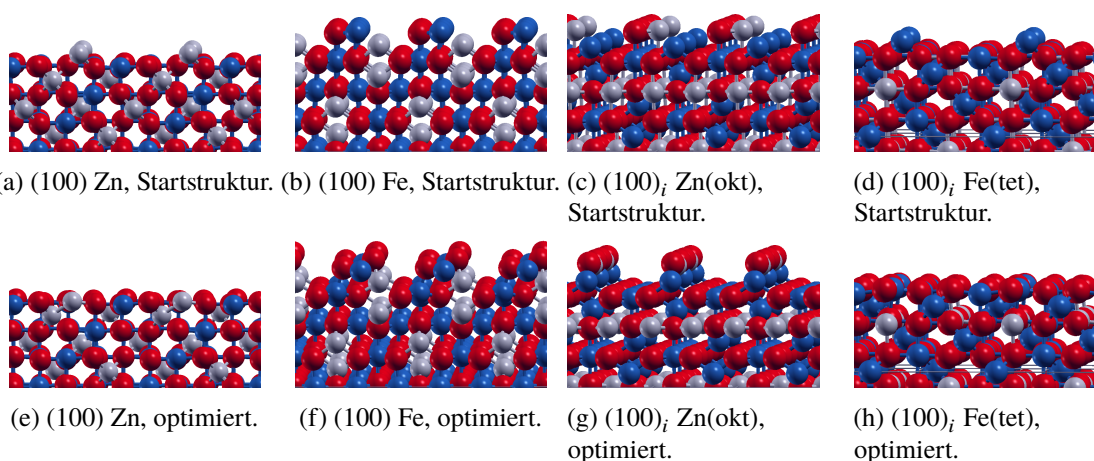


Abbildung 6.5: Oberste Schichten von symmetrischen, stöchiometrischen Defektmodellen der (100) -Oberfläche von normalem und inversem ZnFe_2O_4 . Sauerstoff in rot, Zn in grau und Fe in blau. Nachdruck mit Genehmigung aus [223]. Copyright 2020 American Chemical Society.

Für die normale (100) -Oberfläche mit Zn-Terminierung, Abb. 6.5(a) und Abb. 6.5(e), und die inverse $(100)_i$ Fe(tet)-Oberfläche, Abb. 6.5(d) und Abb. 6.5(d), wurden jeweils die atomaren Schichten 2–6, vgl. Abb. 6.3(a) und Abb. 6.4(a), ausgewählt. Um das symmetrische Modell in ein stöchiometrisches

umzuwandeln, wurde unter Erhaltung der quadratischen Grundfläche die Oberflächeneinheit in x - und y -Richtung verdoppelt und je ein Zn- (normal) bzw. Fe-Atom (invers) aus den Grenzschichten entfernt. Die unrelaxierten Oberflächen bestehen aus Ebenen gekappter MO_5 -Oktaeder, welche von gekappten MO_2 -Tetraedern gekrönt werden, vgl. Abb. 6.5(a) und Abb. 6.5(d). Das größte Modell der (100)-Zn-Oberfläche enthält 16 Formeleinheiten, das der $(100)_i$ Fe(tet)-Oberfläche 14. Für die Konstruktion der oktaedrisch terminierten (100)-Oberflächen sind keine Superzellen notwendig. Bei der normalen (100) Fe-Oberfläche, Abb. 6.5(b) und Abb. 6.5(f), werden die atomaren Schichten 4–8, vgl. Abb. 6.3(a), ausgewählt und je ein Fe-Atom aus den äußersten Schichten entfernt. Bei der inversen oktaedrisch terminierten (100)-Oberfläche, $(100)_i$ Zn(okt), Abb. 6.5(c) und Abb. 6.5(g), bilden die Schichten 8–17, vgl. Abb. 6.4(b), die Basis des Oberflächenmodells. Zur Herstellung der Stöchiometrie wird je ein Zn-Atom aus der jeweils äußersten Schicht entfernt. Die normale (inverse) unrelaxierte Oberfläche, Abb. 6.5(b) bzw. Abb. 6.5(c), besteht aus Reihen gekappter $\text{FeO}_3(\text{ZnO}_3)$ -Oktaederstümpfe, zwischen denen Täler aus gekappten $\text{ZnO}_2(\text{FeO}_2)$ -Tetraederstümpfen liegen. Das größte Modell enthält 8 bzw. 7 Formeleinheiten.

Die (110)-Oberfläche wird mit normaler Kationenverteilung und zwei unterschiedlichen Terminierungen untersucht. Auch hier sind keine Oberflächensuperzellen notwendig, um stöchiometrische Defektmodelle zu erstellen. Um Fe-Atome in der äußersten Schicht zu exponieren, (110) Fe, Abb. 6.6(a) und Abb. 6.6(c), werden die atomaren Schichten 4–8 (Abb. 6.3(b)) gewählt. Aus jeder Schicht wird je ein Fe-Atom entfernt, um die Stöchiometrie herzustellen. Ihre Topologie ist der (100) Fe-Oberfläche sehr ähnlich: Reihen dreifach koordinierter Fe-Kationen wechseln sich mit Tälern zweifach koordinierter Zn-Kationen ab, wie Abb. 6.6(a) zeigt. Allerdings gibt es pro Tal zwei zweifach koordinierte Zn-Kationen anstelle von einem.

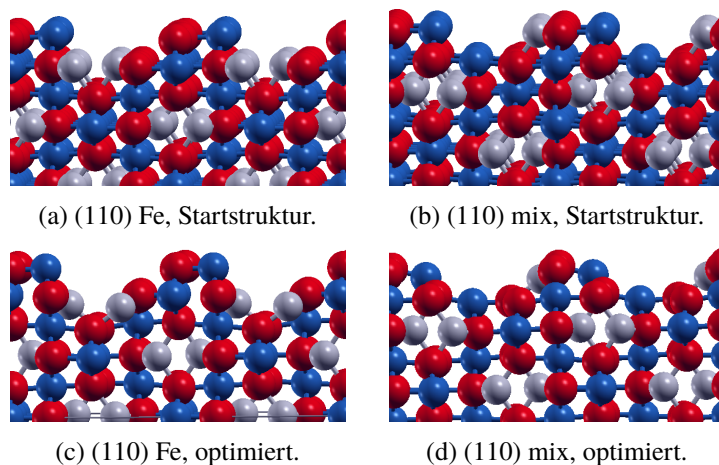


Abbildung 6.6: Oberste Schichten von symmetrischen, stöchiometrischen Defektmodellen der (110)-Oberfläche von normalem ZnFe_2O_4 . Sauerstoff in rot, Zn in grau und Fe in blau. Nachdruck mit Genehmigung aus [223]. Copyright 2020 American Chemical Society.

Neben der reinen Fe-Terminierung ist auch eine gemischte Terminierung mit Zn und Fe möglich, Abb. 6.6(b) und Abb. 6.6(d). Die Spitzen der Zn-Tetraeder in einer Schicht zeigen dabei in entgegengesetzte Richtungen. Für die gemischte Terminierung, (110) mix, wird das symmetrische Modell aus Schicht 2–6 konstruiert (Abb. 6.3(b)). Um die Stöchiometrie herzustellen, werden je ein Zn-Atom, ein Fe-Atom und zwei O-Atome aus Schicht 2 und 6 entfernt. Nun weist das Modell, wie in

Abb. 6.6 zu sehen ist, Reihen von fünffach koordinierten Fe-Kationen auf, zwischen denen Gräben mit zweifach koordinierten Zn-Kationen und dreifach koordinierten Fe-Kationen liegen. Die jeweils größten Modelle enthalten 14 Formeleinheiten.

Sowohl das normale als auch das inverse Modell der (111)-Oberfläche wird ebenfalls gemischt terminiert. Hierzu ist wieder eine Verdopplung der Oberflächeneinheit notwendig. Bei normaler Kationenverteilung ist es geometrisch nicht möglich, symmetrische stöchiometrische Defektmodelle mit Zn(O)-Terminierung darzustellen. Stattdessen wird mit Schicht 8–16, vgl. Abb. 6.3(c) bzw. Abb. 6.4(c), Fe(Zn) (Zn(Fe)) in die äußerste Schicht des normalen (inversen) (111)-Oberflächenmodells gesetzt. Zur Herstellung der Stöchiometrie wird je ein Fe- bzw. Zn-Atom aus den terminierenden Schichten entfernt. Auf den Außenseiten der normalen Oberfläche, (111) Fe(Zn), Abb. 6.7(a) und Abb. 6.7(c), liegen gekappte ZnO₃-Tetraeder und gekappte FeO₃-Oktaeder über Sauerstoffschichten, welche die FeO₆-Kagoméschicht abschließen. Bei der inversen Oberfläche, (111)_i Zn(Fe), Abb. 6.7(b) und Abb. 6.7(d), ist die MO₆-Kagoméschicht gemischt besetzt. Die terminierenden FeO₃-Einheiten sind nun tetradrisch angeordnet und ZnO₃-Einheiten sind in Oktaederstümpfen. Die größten Modelle bestehen aus je 16 Formeleinheiten.

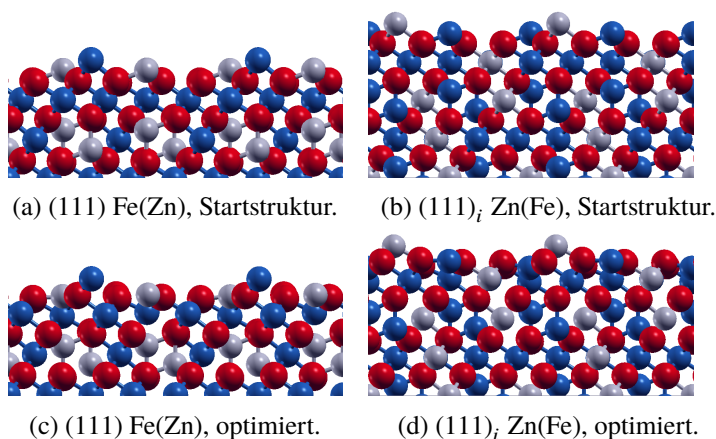


Abbildung 6.7: Oberste Schichten von symmetrischen, stöchiometrischen Defektmodellen der (111)-Oberfläche von normalem und inversem ZnFe₂O₄. Sauerstoff in rot, Zn in grau und Fe in blau. Nachdruck mit Genehmigung aus [223]. Copyright 2020 American Chemical Society.

6.4 Oberflächenstabilität von normalem und inversem Zinkferrit

Die Strukturen der beschriebenen Oberflächenmodelle werden optimiert und ihre Oberflächenenergien werden mittels Gleichung (6.1) berechnet. Dabei wird die Anzahl der stöchiometrischen Lagen so lange erhöht, bis die Differenz konsekutiver Oberflächenenergien weniger als 0,1 J/m² beträgt. Abb. 6.8 stellt die Konvergenz der Oberflächenenergien der normalen FM (100)-, (110)- und (111)-Oberflächenmodelle, (100) Zn und (111) Fe(Zn) AFM, sowie der inversen AFM (100)_i- und (111)_i-Oberflächenmodelle von ZnFe₂O₄ mit ddsc-PW1PW/ecp dar. Alle Oberflächenenergien mit normaler Kationenverteilung sind bei 4–5 stöchiometrischen Lagen konvergiert. Es lässt sich, anders als z. B. für Rutil- und Anatasoberflächen [316], keine Oszillation der Oberflächenenergien mit gerader/ungerader Anzahl an Lagen feststellen. Der Spinzustand hat keinen Einfluss auf die Konvergenz der normalen

Oberflächenenergien und ΔE_{surf} (FM/AFM) ist geringer als $0,1 \text{ J/m}^2$, also ebenfalls vernachlässigbar klein. Die Zn-terminierte (100)-Oberfläche ist mit Abstand die stabilste Oberfläche des normalen Festkörpers. Sie planarisiert, wie Abb. 6.5(e) zeigt, während der Strukturoptimierung.

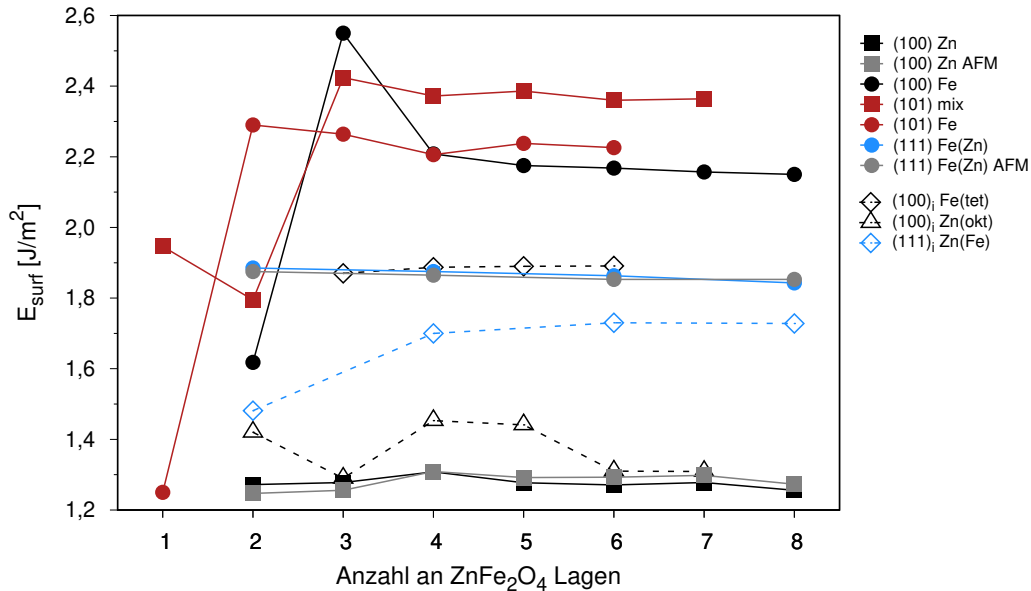


Abbildung 6.8: Oberflächenenergien defektiver, stöchiometrischer Modelle der normalen und inversen (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen von ZnFe_2O_4 mit sc-PW1PW/ecp.

Die optimierte Oberfläche wird von Sauerstoffatomen terminiert, während sowohl die Eisenatome als auch, noch ausgeprägter, das Zn-Atom in Richtung Festkörper relaxieren. Dadurch erhöht sich die Koordination der Zn- und Fe-Atome. Bei der Fe-terminierten (100)-Oberfläche bewegt sich die Hälfte der Sauerstoffatome der FeO_3 -Oktaederstümpfe in y -Richtung (vgl. Abb. 6.5(f)). Dadurch nehmen sie eine verzerrt-tetraedrische Position zwischen den obersten Fe- und Zn-Atomen ein. Während die Fe-Koordination unverändert bleibt, wird die Anzahl der Zn-O-Bindungen erhöht. Die zweitstabilste Oberfläche, (111) Fe(Zn), planarisiert ebenfalls, vgl. Abb. 6.7(c). Die dreifach koordinierten Zink- und Eisenatome relaxieren in Richtung des Festkörpers. Vergleichsweise gering ist die Relaxation der beiden (110)-Oberflächenterminierungen, vgl. Abb. 6.6.

Insgesamt ist zu beobachten, dass die Fe-Koordinationszahl der Oberfläche ein wichtiger Deskriptor für die Oberflächenstabilität ist. Mit ddsc-PW1PW/ecp ist die Stabilitätsreihenfolge der Oberflächen $(100) \text{ Zn} < (111) \text{ Fe(Zn)} < (100) \text{ Fe} < (110) \text{ Fe} < (110) \text{ mix}$. Um den Effekt des kleinen Basissatzes auszugleichen, wurden Einzelpunktrechnungen der größten Modellen mit ddsc-PW1PW/rev2 und BSSE-Korrektur, rev2* durchgeführt, siehe Abschnitt 6.3.1. Auch wurden E_{surf} der beiden stabilsten Oberflächen, (100) Zn und (111), mit PW-Basissatz mit $E_{cut} = 450 \text{ eV}$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Die Stabilitätsreihenfolge der Oberflächen bleibt basissatzunabhängig erhalten. Während der Unterschied zwischen ecp- und rev2-Oberflächenenergien ohne BSSE-Korrektur mit maximal $0,05 \text{ J/m}^2$ sehr gering ist, ändert die BSSE-Korrektur die rev2-Ergebnisse um bis zu $0,2 \text{ J/m}^2$. Die Oberflächenenergien mit ebenen Wellen fallen ebenfalls in die Größenordnung der LCAO-Ergebnisse. Für die

(100)-Oberfläche beträgt die Differenz $0,06 - 0,13 \text{ J/m}^2$. Die größte Übereinstimmung liegt für den BSSE-korrigierten Wert vor. Bei der (111)-Oberfläche ist der Unterschied der Oberflächenenergie mit PW-Basissatz und BSSE-korrigiertem LCAO-Basissatz $0,25 \text{ J/m}^2$, mit dem ecp-Basissatz stimmt die PW-Oberflächenenergie perfekt überein. Zusammenfassend gibt es eine gute Übereinstimmung der PW- und LCAO-Ergebnisse und einer deutlich stabileren (100) Zn-Oberfläche.

Tabelle 6.1: Berechnete Oberflächenenergien für optimierte (ddsc-PW1PW/ecp) (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen von normalem ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW in J/m^2 . CRYSTAL-Ergebnisse FM, VASP AFM, rev2- und PW-Ergebnisse mit $\alpha = 21,4 \%$, ecp-Ergebnisse mit $\alpha = 23,1 \%$.

	CRYSTAL			VASP
	ecp	rev2	rev2*	450 eV
(100) Zn	1,26	1,28	1,21	1,15
(100) Fe	2,15	2,13	2,00	
(110) mix	2,36	2,34	2,13	
(110) Fe	2,22	2,21	2,01	
(111) Fe(Zn)	1,84	1,79	1,59	1,84

Auch bei der Untersuchung symmetrischer (100)-Oberflächen mit DFT+ U von Salcedo Rodríguez *et al.* [313] mittels chemischer Potentiale nach [317] ist die Zn-terminierte (100)-Oberfläche die stabilste. Die Oberflächenenergien reichen von $-1,92 \text{ J/m}^2$ bis $3,26 \text{ J/m}^2$. In der Arbeit De Oliveiras *et al.* [247] werden mit einem Hybridfunktional ebenfalls symmetrische Modelle der Zn-terminierten (100)-, gemischten (110)- und Zn(O)-terminierten (111)-Oberfläche sowie der (311)-Oberfläche verwendet. Die Oberflächenenergie hängt hier vom chemischen Potential von Fe und O ab. In Fe- und O-armer Umgebung ($\mu(\text{Fe}) = \mu(\text{O}) = -6 \text{ eV}$) ist die Stabilitätsreihenfolge $(100) < (110) < (311) < (111)$. In Fe- und O-reicher Umgebung ($\mu(\text{Fe}) = \mu(\text{O}) = 0 \text{ eV}$) ist $(311) < (111) < (110) < (100)$. Dies widerspricht den Aussagen dieser Arbeit und den Ergebnissen anderer theoretischer Studien. Auch Guo *et al.* [312] untersuchten die Stabilitäten der (100)-, (110)-, (111)- und (311)-Oberfläche als Funktion des chemischen Potentials von Fe, O und Zn und mittels symmetrischer Modelle jedoch mit DFT+ U . (100)- und (311)-Terminierungen erwiesen sich in diesem Modell nicht als stabil. Den größten Stabilitätsbereich wiesen O-terminierte (111)-Oberflächen, Schicht 3 in Abb. 6.3(c), und gemischt terminierte (110)-Oberflächen, Schicht 2 in Abb. 6.3(b), auf. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen der stöchiometrischen Modelle dieser Arbeit. Guo *et al.*s stabilstes Oberflächenmodell der (100)-Oberfläche mit FeO_5 -Terminierung widerspricht den Untersuchungen von Salcedo Rodríguez *et al.* mit derselben Art des Modellierens. Salcedo Rodríguez *et al.* untersuchten neben der Autorin als einzige den Effekt von Kationeninversion in Form von *antisite*-Defekten in der (100)-Oberfläche. Auch bei einzelner Kationeninversion ist die tetraedrisch terminierte (100)-Oberfläche am stabilsten. Dies gilt auch für die Ergebnisse dieser Arbeit mit vollständiger Inversion, wie Abb. 6.8 und Tabelle 6.2 zeigen.

Die tetraedrisch terminierte (100)-Oberfläche ist mit $1,16 \text{ J/m}^2$ stabiler als die $(111)_i \text{ Zn(Fe)}$ - und $(100)_i \text{ Zn(oct)}$ -Oberfläche. Auch sie planarisiert während der Optimierung, vgl. Abb. 6.5(h). Wegen des stärkeren Effekts der BSSE-Korrektur auf die inversen Oberflächen ($0,07 \text{ J/m}^2$ normal, $0,15 \text{ J/m}^2$ invers) ist sie mit $1,16 \text{ J/m}^2$ stärker stabilisiert als ihr normales Analogon mit $1,21 \text{ J/m}^2$. Die Stabilitätsreihenfolge der untersuchten Oberflächen, $(100) (\text{tet}) < (111) < (100)$, ist bei normalem und inversem Zinkferrit gleich. Jedoch ist die Energiedifferenz zwischen der tetraedrisch und oktaedrisch

Tabelle 6.2: Berechnete (ddsc-PW1PW/rev2) Oberflächenenergien E_{surf} [J/m^2] für die $(100)_i$ - und $(111)_i$ -Oberflächen von inversem ZnFe_2O_4 in Abhängigkeit vom Spinzustand sowie die Energiedifferenz ΔE (FM-AFM) der Spinzustände pro Formeleinheit [kJ/mol]. BSSE-korrigierte Werte in Klammern.

Terminierung	$E_{\text{surf}}(\text{FM})$	$E_{\text{surf}}(\text{AFM})$	ΔE (FM-AFM)/FE
$(100)_i$ Fe(tet)	1,22 (1,11)	1,31 (1,16)	49(37)
$(100)_i$ Zn(oct)	1,90 (1,54)	1,97 (1,60)	38(38)
$(111)_i$ Zn(Fe)	1,62 (1,49)	1,72 (1,54)	58(38)

terminierten (100) -Oberfläche ($0,44 \text{ J}/\text{m}^2$) im Vergleich zu den normalen Oberflächen ($0,79 \text{ J}/\text{m}^2$) signifikant kleiner. Auch die Energiedifferenz zwischen der $(111)_i$ - und $(100)_i$ -Zn(oct)-Oberfläche ist deutlich geringer, sie beträgt nur $0,06 \text{ J}/\text{m}^2$. Wie bei den tetraedrischen (100) -Oberflächen ist die inverse $(111)_i$ -Oberfläche ($1,54 \text{ J}/\text{m}^2$) gegenüber der normalen (111) -Oberfläche ($1,59 \text{ J}/\text{m}^2$) leicht stabilisiert. Ein möglicher Grund ist die geringere Anzahl gebrochener Fe-O-Bindungen. Ebenfalls könnten der kürzere Gitterparameter des inversen Festkörpers durch die stärkere Koordinierung der Fe-Atome zu einer Stabilisierung gegenüber dem normalen Festkörper führen.

Bei der $(100)_i$ Zn(oct)-Oberfläche ist die treibende Kraft der Stabilisierung gegenüber ihrem normalen Pendant jedoch die Rekonstruktion während der Optimierung, welche die Veränderung von Abb. 6.5(c) zu Abb. 6.5(g) verdeutlicht. Die obersten Sauerstoffatome, ursprünglich Teil der ZnO_3 -Oktaederstümpfe, bewegen sich um mehr als 1 \AA in y -Richtung, um die abgestumpften FeO_2 -Tetraeder der ursprünglichen Oberfläche zu vervollständigen. Die Zinkatome der ZnO_3 -Oktaederstümpfe nehmen in der rekonstruierten Struktur Zwischengitterplätze zwischen den obersten Sauerstoffatomen der rekonstruierten FeO_4 -Tetraeder ein. Somit besteht die optimierte, rekonstruierte $(100)_i$ Zn(oct) Oberfläche aus Tälern abgestumpfter FeO_5 -Oktaeder, die sich mit Reihen aus FeO_4 -Tetraedern abwechseln. Zwischen den Sauerstoffatomen benachbarter FeO_4 -Tetraeder befinden sich Zn-Atome, welche zuoberst ZnO_2 -Reihen bilden.

Um zu prüfen, ob diese Energiedifferenz nicht auf unterschiedliche Spinzustände zurückzuführen ist, wurden FM-Oberflächenenergien für die inversen Modelle berechnet (siehe Tabelle 6.2). Die FM-Oberflächenmodelle sind energetisch ungünstiger sind als die AFM-Oberflächenmodelle, wie die letzte Spalte in Tabelle 6.2 zeigt. Wenn die entsprechende Festkörperreferenz, der optimierte i-AFM Festkörper mit FM Spin, gewählt wird, sind die resultierenden FM-Oberflächenenergien jedoch kleiner als die AFM-Oberflächenenergien. Geringe Energieunterschiede wurden auch für *antisite*-Defekte in symmetrischen Modellen der (100) -Oberfläche von ZnFe_2O_4 gefunden, die sich gut mit den vorliegenden Ergebnissen decken [313]. Trotz der geringeren Oberflächenenergie sind die inversen FM-Oberflächenmodelle weniger stabil als die AFM-Modelle. Die geringfügig niedrigere Oberflächenenergie der inversen AFM-Oberflächenmodelle im Vergleich zu den normalen FM-Modellen ist nicht groß genug, um eine allgemeine Kationeninversion zu unterstützen. Insgesamt ist inverses ZnFe_2O_4 sowohl im Festkörper als auch in den Oberflächenmodellen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, energetisch weniger vorteilhaft.

6.5 Wasseradsorption

Da sich die Stabilitätsreihenfolge der (100)- und (111)-Oberflächen von NiFe_2O_4 bei Adsorption von molekularem Wasser ändert [240], wurde abschließend der Einfluss expliziter Wasseradsorption auf die Stabilität der normalen (100)- und (111)-Oberfläche von ZnFe_2O_4 untersucht. Da die Oberflächenenergien der mit ddsc-PW1PW/ecp-optimierten (100)- und (111)-Oberfläche mit ddsc-PW1PW in VASP sinnvolle Ergebnisse liefern, wurden auf diesen Oberflächen Wassermoleküle adsorbiert, mit PBE+ U ($U_{eff} = 4,5$ eV, $E_{cut} = 450$ eV,) optimiert und dann ddsc-PW1PW-Einzelpunktrechnungen durchgeführt. Dazu wurde eine PBE+ U -Einzelpunktrechnung als Startwellenfunktion verwendet. Kenngrößen bei der Wasseradsorption sind die Adsorptionsenergie E_{ads} und die Adsorptionskorrektur zur Oberflächenenergie $E_{surf,ads}$. E_{ads} wird mit der Energie des optimierten Moleküls E_{mol} , der Anzahl m der adsorbierten Moleküle, der Energie des optimierten freien Oberflächenmodells E_{slab} und der Energie der Oberfläche mit adsorbierten Molekülen $E_{slab+mole}$ berechnet:

$$E_{ads} = \frac{1}{m}(E_{slab+mole} - E_{slab} - mE_{mol}) . \quad (6.2)$$

Die Oberflächenenergie E_{surf} aus Gleichung (6.1) kann um eine Adsorptionskorrektur $E_{s,ads}$ erweitert werden. Für $E_{s,ads}$ gilt mit n , A und E_{surf} aus Gleichung (6.1)

$$E_{s,ads} = E_{surf} + \frac{(E_{slab+mole} - E_{slab} - mE_{mol})}{2A} . \quad (6.3)$$

Zur Modellierung der Wasseradsorption wurde ein fünflagiges Modell der (100) Zn- und ein vierlagiges Modell der (111) Fe(Zn)-Oberfläche betrachtet (Abb. 6.9 und Abb. 6.10).

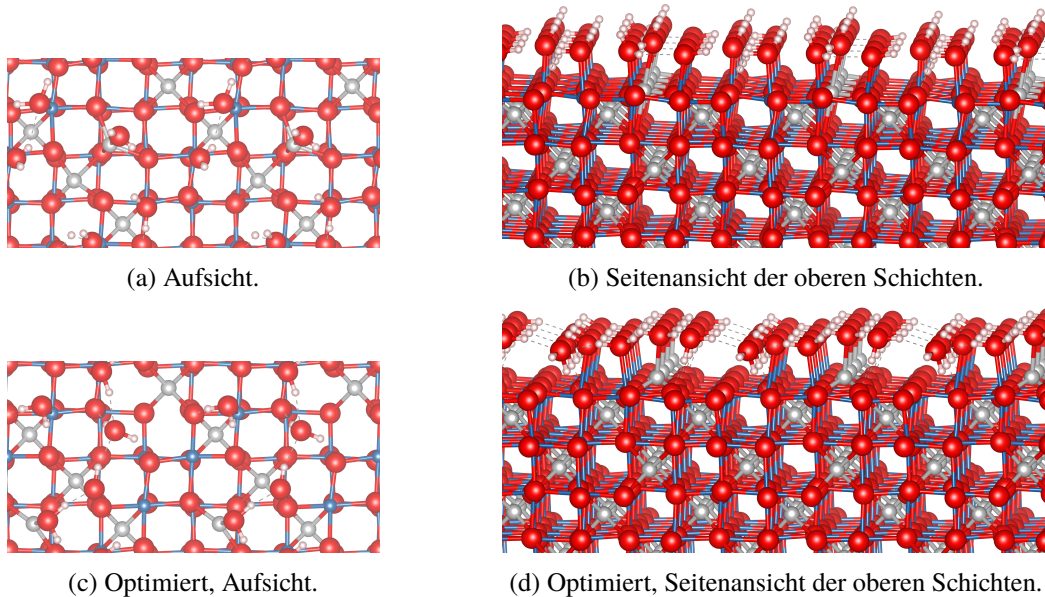


Abbildung 6.9: Oberste Schichten symmetrischer, stöchiometrischer Defektmodelle der (100)-Oberfläche von normalem ZnFe_2O_4 mit Wasseradsorption, obere Reihe vor der Optimierung, untere Reihe optimiert. O in rot, H in rosa, Zn in grau und Fe in blau.

Auf der (100)-Oberfläche wurde auf jedem unterkoordinierten Metallatom, Zn(2c) und vier Fe(5c), ein Wassermolekül adsorbiert. Pro Seite des Oberflächenmodells wurden fünf Wassermoleküle adsorbiert, vgl. Abb. 6.9. Insgesamt wurden 10 Wassermoleküle adsorbiert. Die Startstruktur ist in Abb. 6.9(a) und Abb. 6.9(b) dargestellt, die optimierte Struktur in Abb. 6.9(c) und Abb. 6.9(d). Während der Optimierung entfernen sich zwei Wassermoleküle von zwei Fe-Atomen und die Planarisierung der Oberfläche im Vakuum wird aufgehoben, das Zn-Atom bewegt sich nach oben. Die Fe-O-Bindungslängen verlängern sich von 2,18 Å auf 2,20 Å. Die Zn-O-Bindungslänge verkürzt sich von 2,08 Å auf 1,80 Å.

Auf der normalen (111)-Oberfläche befinden sich drei dreifach koordinierte Metalle, ein Fe-Atom und zwei Zn-Atome, auf welchen ebenfalls je ein Wassermolekül adsorbiert wurde, wie Abb. 6.10 zeigt. Die Startstruktur ist in Abb. 6.10(a) und Abb. 6.10(b) dargestellt, die optimierte Struktur in Abb. 6.10(c) und Abb. 6.10(d). Während der Optimierung dissoziiert ein Wassermolekül. Ein H-Atom des Fe-Wassermoleküls verschiebt sich zu Zn-H₂O, welches ein H-Atom an ein Oberflächensauerstoffatom abgibt.

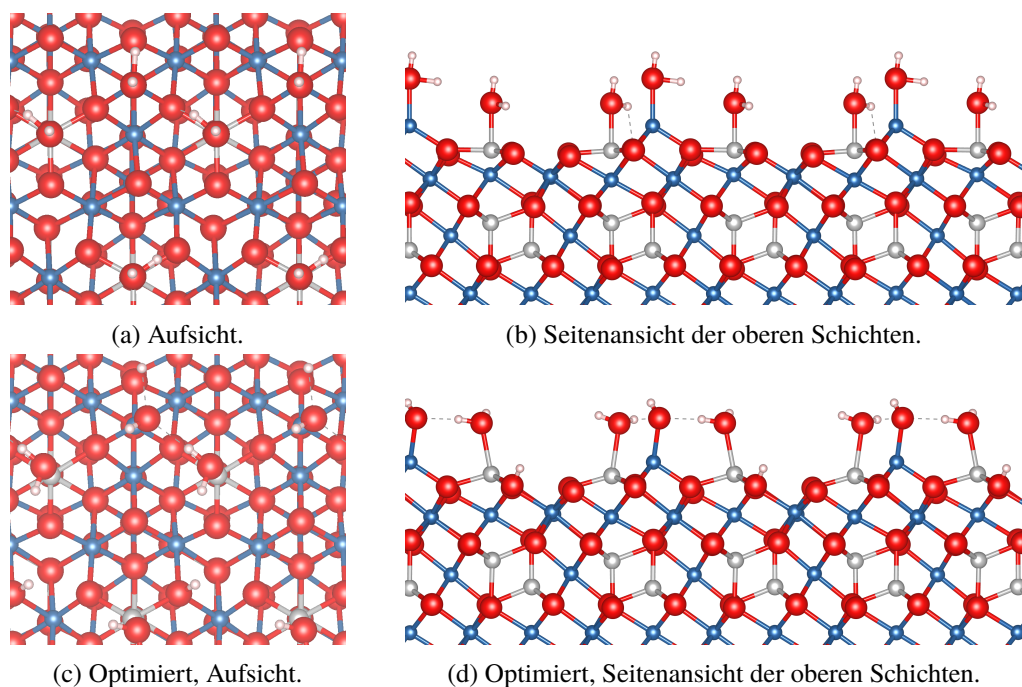


Abbildung 6.10: Oberste Schichten symmetrischer, stöchiometrischer Defektmodelle der (111)-Oberfläche von normalem ZnFe₂O₄ mit Wasseradsorption, obere Reihe vor der Optimierung, untere Reihe optimiert. O in rot, H in rosa, Zn in grau und Fe in blau.

Wie Tabelle 6.3 zeigt, werden beide Oberflächen durch die Wasseradsorption stabilisiert. Da aus den ddsc-PW1PW-Einzelpunktrechnungen keine physikalisch plausiblen Adsorptionsenergien berechnet werden konnten, wurde die Stabilisierung durch PBE+*U*-Rechnungen approximiert. Damit ist sowohl die Adsorptionsenergie auf als auch die Korrektur zur Oberflächenenergie bei der (111)-Oberfläche ausgeprägter als auf der (100)-Oberfläche. Obwohl die Wasseradsorption die Oberflächenenergie der (111)-Oberfläche stärker absenkt als die der (100)-Oberfläche führt dies, wie Tabelle 6.4 zeigt, nicht

zu einer Umkehr der Stabilität der Oberflächenenergien.

Tabelle 6.3: Adsorptionsenergie pro Wassermolekül und Adsorptionskorrektur zur Oberflächenenergie bei der Adsorption von molekularem Wasser auf der (100) Zn- und (111)-Oberfläche von normalem ZnFe_2O_4 . Mit VASP, PBE+ U , $U_{eff} = 4,5$ eV, $E_{cut} = 450$ eV

		(100)	(111)
E_{ads}	[kJ/mol]	-71,2	-138,5
$E_{s,ads}$	[J/m ²]	-0,83	-1,12

Tabelle 6.4: Berechnete Oberflächenenergien für optimierte (ddsc-PW1PW/ecp) (100)- und (111)-Oberflächen von normalem ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW in J/m² mit und ohne Wasseradsorption. CRYSTAL-Ergebnisse FM, VASP AFM, rev2- und PW-Ergebnisse mit $\alpha = 21,4$ %, ecp-Ergebnisse mit $\alpha = 23,1$ %.

		ecp	rev2	rev2*
	(100) Zn	1,26	1,28	1,21
	(111) Fe(Zn)	1,84	1,79	1,59
+H ₂ O	(100) Zn	0,50	0,52	0,45
	(111) Fe(Zn)	0,72	0,67	0,47

6.6 Wulff-Konstruktionen von Zinkferrit

Mittels des Gibbs-Wulff-Theorems, siehe Abschnitt 2.5, lässt sich die makroskopische Gestalt eines Kristalls aus den berechneten Oberflächenenergien vorhersagen. Zur Vorhersage der Morphologie werden die mit LCAO-Basissätzen berechneten Oberflächenenergien verwendet (vgl. Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2). Im Vakuum ergibt sich unabhängig von Basissatz und Kationeninversion ein Würfel mit gekappten Ecken, wie Abb. 6.11 zeigt. Die (100)-Oberfläche weist mit 82,2 – 94,8 % den größten Anteil an der Einkristalloberfläche auf (vgl. Tabelle 6.5). Im Gegensatz dazu trägt die (110)-Oberfläche nach den berechneten Oberflächenenergien nicht zur Gestalt des Zinkferrit-Kristalls im Vakuum bei. Entsprechend des jeweiligen Anteils der (100)-Oberfläche hat die (111)-Oberfläche 5,2 – 17,8 % Anteil an der Kristallform. Dabei zeigt sich ein Basissatzeffekt. Je größer und vollständiger der Basissatz, desto größer der Anteil an (111)-Facetten. Auch ist der Unterschied zwischen der Morphologie des normalen und inversen Festkörpers für die BSSE-korrigierten rev2-Rechnungen (rev2*) am geringsten.

Werden die Oberflächenenergien mit expliziter Wasseradsorption korrigiert, nimmt der Anteil der (111)-Oberfläche signifikant zu (Abb. 6.11(d),- 6.11(f)). Bei den BSSE-korrigierten Oberflächenenergien wird die (111)-Oberfläche mit 53,6 % dominierend für die Morphologie, welche nun einen gekappter Oktaeder bilden.

Mittels der symmetrischen, nicht stöchiometrischen Oberflächenmodelle aus der Arbeit de Oliveiras *et al.* [247] dominiert die (311)-Oberfläche die Wulff-Konstruktion. In Abhängigkeit vom chemischen Potential tragen auch größere Beiträge der (111)- und kleinere Beiträge der (110)-Oberflächen zur Morphologie bei. Die Autoren beschreiben dies als gute Übereinstimmung mit den Nanokristallen aus ihrem Experiment, welche der Autorin jedoch amorph erscheinen. Auch die ZnFe_2O_4 -Nanopartikel

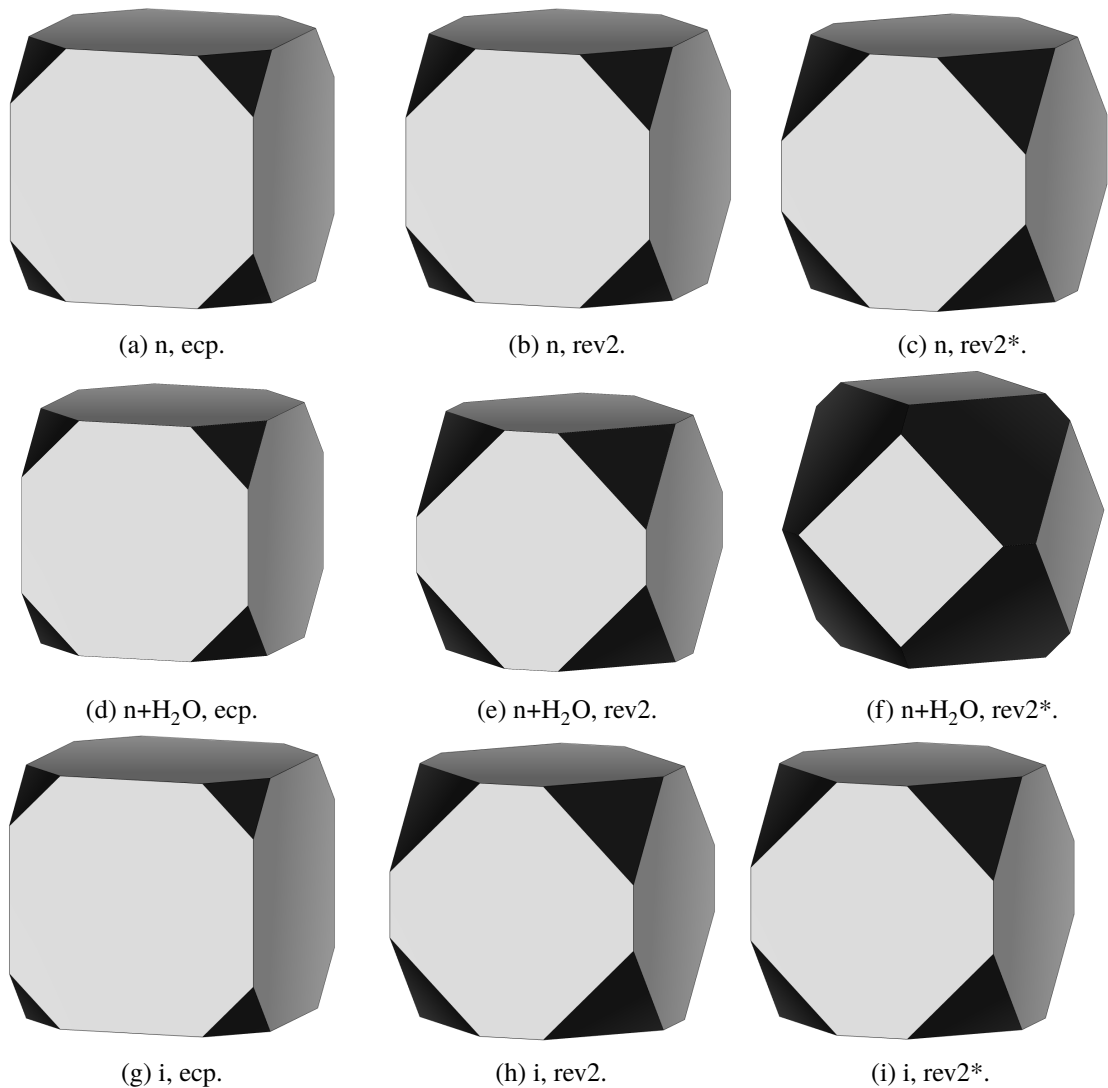


Abbildung 6.11: Wulff-Konstruktionen von normalem, n, und inversem, i, Zinkferrit beruhend auf ddsc-PW1PW Oberflächenenergien mit DFT+*U*-Wasseradsorption. {100} Oberflächen in grau, {111} in schwarz, Bild mit VESTA [318].

mit und ohne Kohlenstoffbeschichtung in der Arbeit von Bresser und Koautoren [319] lassen auf kein definiertes Polyeder schließen und wirken sphärisch. Xing *et al.* [259] stellten (gekappte) ZnFe₂O₄-Oktaeder mittels nasschemischer Synthese her. Auch die Hydrothermalsynthese Huerta-Aguilar *et al.*s [320] führte zu gekappt oktaedrischen Kristallen. Jedoch liegt ein leichter Fe-Überschuss (Fe:Zn Verhältnis von 2,13) vor, welcher die Stabilisierung der {111}-Oberflächen unterstützen könnte. Zhong *et al.* [321] beobachteten ebenfalls oktaedrische Kristalle, jedoch konnten in Abhängigkeit von der Kalzinierungsdauer auch gekappte Oktaeder bzw. gekappte Würfel und Würfel hergestellt werden. Dabei wandeln sich die Würfel in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer in Oktaeder um. Die Autoren führen die Zunahme der {111}-Oberflächen auf die Anwesenheit von F⁻-Ionen zurück, welche das Wachstum der {100}-Oberflächen unterdrücken. Nach den Ergebnissen in dieser Arbeit könnte die

Zunahme an (111)-Oberfläche auch auf zunehmende Hydratisierung zurückzuführen sein. Auch bei Magnetit, Fe_3O_4 , können in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen kubische und oktaedrische Kristalle hergestellt werden, obwohl *in silico*-Untersuchungen eine (100)-Terminierung bevorzugen [294].

Tabelle 6.5: Prozentuale Anteile der {100}- und {111}-Oberflächen an der Wulff-Konstruktion von ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW-Oberflächenenergien.

	ecp		rev2		rev2*	
	{100}	{111}	{100}	{111}	{100}	{111}
normal	93,7	6,3	89,9	10,1	83,1	16,9
normal+H ₂ O	92,2	7,8	80,5	19,5	46,4	53,6
invers	94,8	5,2	82,2	17,8	83,7	16,3

Da auch mit expliziter Wasseradsorption die (100)-Oberfläche die stabilste ZnFe_2O_4 -Oberfläche ist, werden im folgenden Kapitel die elektronischen Eigenschaften der (100)-Oberfläche im Vakuum und mit impliziter Solvation untersucht. Auch der Einfluss von Kationenverteilung und Adsorption auf die Eignung von ZnFe_2O_4 für photoelektrochemische Wasserspaltung wird ermittelt.

Elektronische Eigenschaften der (100)-Oberfläche von Zinkferrit

Mit den defektiven stöchiometrischen Oberflächenmodellen des letzten Kapitels hat sich die Zn-terminierte (100)-Oberfläche von normalem Zinkferrit als stabilste Oberfläche erwiesen. In diesem Kapitel sollen nun die Effekte von Kationenverteilung, Adsorption und impliziter Solvatation auf ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden.

Die elektronischen Eigenschaften des Festkörpers, vgl. Abschnitt 5.3, können Aussagen darüber liefern, ob die Bandlücke eines Materials für photokatalytische Wasserspaltung geeignet ist. Dabei muss die Bandlücke hinreichend groß sein, um sowohl die thermodynamische Barriere zum Spalten von Wasser, 1,23 V, als auch die zur Wasserreduktions- und -oxidationsreaktion zugehörigen Überpotentiale sowie Potentialverluste durch Reflektion oder Widerstand zu überwinden [38, 322–324]. Die maximal erreichbaren Photospannungen von optimierten Halbleitern sind typischerweise ungefähr 0,4 V kleiner als ihre Bandlücken [325]. Da die Photospannung zur Wasserspaltung 1,23 V überschreiten muss, resultiert dies in geeigneten Bandlücken von 1,6 eV bis zu 2,4 eV, um Wasser zu spalten [322, 326, 327]. Eine Redoxreaktion wie die Wasserspaltung findet jedoch nur dann statt, wenn die Potentiale des jeweiligen Donor-Akzeptor-Paares energetisch günstig liegen. Daher sind auch die Positionen der Valenz- und Leitungsbandkanten des Halbleiters in Relation zum Vakuumniveau (oder einer Referenzelektrode) entscheidend. In einem Festkörper sind Bandpositionen keine physikalischen Observablen, da bei der Ewald-Summation der Einteilchenpotentiale im Dreidimensionalen eine undefinierte Potentialdifferenz auftritt [48]. Dieses Problem besteht bei zweidimensionalen Oberflächenmodellen nicht.

In den letzten beiden Kapiteln wurde etabliert, dass ZnFe_2O_4 sowohl im Festkörper als auch in der Oberfläche bei normaler Kationenverteilung stabiler ist als bei vollständiger Inversion. Auch MgAl_2O_4 ist als normaler Spinell deutlich stabiler als bei vollständiger Inversion [223]. Jedoch konnte sowohl experimentell als auch quantenchemisch gezeigt werden, dass an der (100)-Oberfläche von Spinell *antisite*-Defekte auftreten [284]. Einzelne Mg-Atome, normalerweise auf $8a$ -Tetraederpositionen, tauschen dabei die Plätze mit einigen Al-Atomen, normalerweise auf $16d$ -Oktaederpositionen. Bei ZnFe_2O_4 -Oberflächen wurden experimentell tiefenabhängige variierende Zn:Fe-Verhältnisse festgestellt [268], was ebenfalls auf *antisite*-Defektbildung an der Oberfläche hinweist. Ein Kationenaustausch an der Oberfläche wurde auch bei dünnen ZnFe_2O_4 -Filmen [328] und -Nanoröhren [329] beobachtet. Daher wird in diesem Kapitel der Austausch einzelner Kationen und dessen Auswirkungen auf die Bandlücke

und Bandlagen untersucht. Auch wird das Ausheilen von Defekten mittels formaler Addition von Zn(OH)_2 und Fe(OH)_2 simuliert. Einerseits werden damit die tiefenabhängigen Zn:Fe-Verhältnisse sowie andererseits die basische Anodenhalbzelle der PEC modelliert, in welcher ZnFe_2O_4 als n-Halbleiter eingesetzt wird [38]. Mittels impliziter Solvation im Rahmen der VASPsol-Erweiterung nach Hennig *et al.* [104, 105, 330] wird der Effekt von Wasser auf die Bandlücken der betrachteten Oberflächenmodelle untersucht. Wie in Abschnitt 2.6 dargelegt, wird die Solvation über die relative Permittivität des Lösungsmittels betrachtet. Wasser an Grenzflächen weist gegenüber Wasser im Bulk eine signifikant verringerte Permittivität [331] auf, daher werden beide Fälle im Vergleich zur Oberfläche im Vakuum untersucht. Teilweise wurden die Ergebnisse dieses Kapitels in [235] veröffentlicht. Zunächst erfolgt ein Konvergenztest der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche in Abschnitt 7.1. In Abschnitt 7.2 wird der Effekt der Kationeninversion und Solvation untersucht und in Abschnitt 7.3 der Vergleich mit experimentellen Flachbandpotentialen. Die genauen Programmeinstellungen sind in Abschnitt 7.4 angegeben.

7.1 Konvergenz der Bandlagen der freien (100)-Oberfläche

Wie bei jeder Eigenschaft, die an Oberflächenmodellen untersucht wird, müssen die berechneten Bandpositionen und Bandlagen mit der Schichtzahl des Oberflächenmodells auskonvergiert werden.

Dafür wird das symmetrische, stöchiometrische (100) Zn-terminierte Modell der (100)-Oberfläche aus Kapitel 6 verwendet. Im Folgenden wird es als „freie“ Oberfläche bezeichnet, um es von den Modellen mit Zn/Fe(OH)_2 -Adsorption zu unterscheiden. Für die freie Oberfläche stehen drei Sätze von LCAO-Rechnungen, bei denen die Oberflächen mit der jeweiligen Methode optimiert wurden, zur Verfügung:

- (a) ddsc-PW1PW/ecp mit ecp-Basissätzen
- (b) ddsc-PW1PW/rev2
- (c) ddsc-PW1PW/rev2*.

Bei diesem rev2*-Modell wurde eine vollständige Schicht an Ghost-Atomen mit dem kompletten rev2-Basissatz verwendet. Zur aussagekräftigen Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wird ein AFM-Spinzustand angesetzt. In CRYSTAL werden dazu symmetrieäquivalente Fe-Atome mit demselben Spin versehen und abwechselnd so angeordnet, dass jede Schicht mit Fe-Atomen in Summe ladungsneutral ist. Der Gesamtspin ist Null. Alle Oberflächenstrukturen werden mit den jeweiligen Festkörperringitterparametern, vgl. Tabelle 5.2, und der entsprechenden Basissatz-Fockaustausch-Kombination optimiert. Abb. 7.1 zeigt die Konvergenz der Oberflächen-Bandlücken mit Anzahl der ZnFe_2O_4 -Lagen. Mit allen verwendeten Basissätzen ist die Bandlücke der Oberflächenmodelle geringer als die der entsprechenden Festkörper. Ein Grund dafür ist die geringere Koordination der Atome im Vergleich zum Festkörper. Sie resultiert in einem reduzierten Ligandenfeld und einer geringeren HOCO-LUCO-Aufspaltung [332]. Ab vier Lagen sind alle Oberflächenbandlücken kleiner als die zugehörige Festkörperbandlücke. Dabei variieren die rev2-Bandlücken deutlich weniger als die ecp-Bandlücken. Die Verbesserung von ecp- auf rev2-Basissatz ist deutlich größer als der Einfluss der BSSE-Korrektur auf die rev2-Bandlücken. Trotzdem stellt die BSSE-Korrektur eine zusätzliche Verbesserung der Konvergenz dar.

7.1 Konvergenz der Bandlagen der freien (100)-Oberfläche

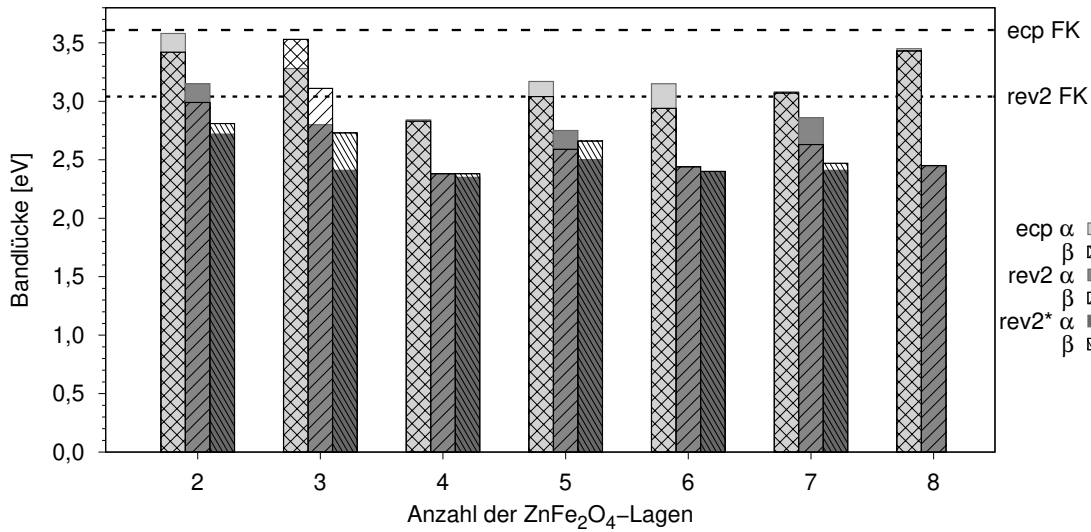


Abbildung 7.1: Bandlücken der AFM (100) Zn-Oberfläche sowie des Festkörpers von ZnFe₂O₄ mit ddsc-PW1PW in CRYSTAL und unterschiedlichen Basissätzen.

Werden die in Abb. 7.2 dargestellten Bandpositionen betrachtet, sticht der rev2*-Basissatz sofort positiv hervor. Die LUCO/CBM-Positionen liegen dem Variationsprinzip folgend tiefer und energetisch günstiger, je vollständiger der Basissatz ist. Mit dem rev2*-Basissatz ist nicht nur die energetische Lage die günstigste, die Bandpositionen konvergieren auch signifikant schneller.

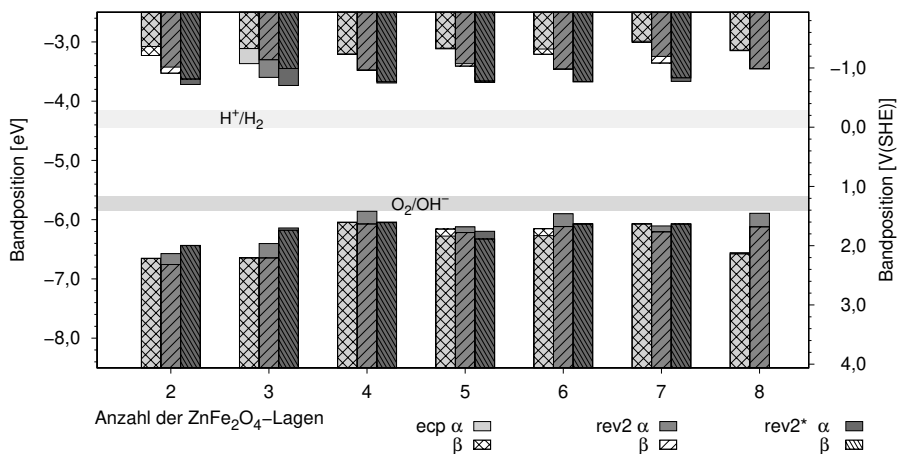
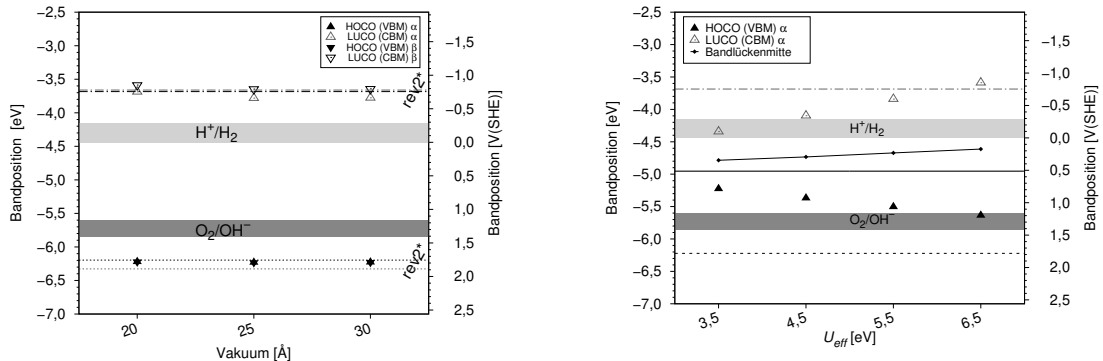


Abbildung 7.2: Bandpositionen der (100) Zn-Oberfläche von ZnFe₂O₄ mit ddsc-PW1PW mit verschiedenen Basissätzen sowie der (Über)Potentiale zur Wasserspaltung nach [326, 327].

Beginnend beim Modell mit vier ZnFe₂O₄-Lagen weichen die LUCO/CBM-Positionen sowohl in α und β als auch in unterschiedlich großen Modellen um weniger als 0,1 eV von einander ab. Die Konvergenz der LUCO/CBM-Positionen ist beim ecp- und rev2-Basissatz mit ungefähr 0,25 eV ähnlich, die rev2-Werte liegen jedoch tiefer. Die HOCO/VBM-Positionen verhalten sich anders als

die LUCO/CBM-Positionen. Bei den vier- bis siebenlagigen Modellen ist die Abweichung zwischen den unterschiedlichen Basissätze für das jeweilige Modell mit 0,2 eV – 0,4 eV relativ gering. Beim achtlagigen Modell ist die Abweichung zwischen dem ecp- und rev2-Wert jedoch mit 0,8 eV sehr groß. Dadurch betragen die Abweichung der ecp-HOCO/VBM-Positionen ab vier Lagen ZnFe_2O_4 bis zu 0,5 eV, bei den rev2-Werten 0,4 eV und bei den BSSE-korrigierten HOCO/VBM-Positionen 0,3 eV. Auch treten mit dem rev2*-Basissatz die geringsten Abweichungen zwischen α - und β -HOCO/VBM-Positionen, 0,2 eV, auf. Bei allen verwendeten Basissätzen sind die Bandpositionen mit vier ZnFe_2O_4 -Lagen konvergiert, die Konvergenz der rev2*-Bandpositionen ist am schnellsten. Um eine größere Anzahl von Atomen zu betrachten wird im Folgenden jedoch das fünfzügige Modell verwendet. Alle folgenden Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit diesem Modell durchgeführt. Da eine Betrachtung impliziter Solvataion mit CRYSTAL nicht möglich ist, muss als nächstes überprüft werden, wie gut die Übereinstimmung der Bandpositionen zwischen CRYSTAL und VASP ist. In VASP wird die in Abschnitt 5.4 bzw. Abschnitt 6.3.1 beschriebene Methodik verwendet: die Atompositionen der Oberflächenmodelle, basierend auf dem PBE+ U -Festkörper, werden mit $U_{\text{eff}} = 4,5$ eV, $E_{\text{cut}} = 450$ eV und $4 \times 4 \times 1$ κ -Punkten optimiert. Für die elektronische Struktur wurde der optimierte Anteil an Fockaustausch der rev2-Rechnungen verwendet (21,4 %). Symmetrieäquivalente Fe-Atome werden mit entgegengesetztem Spin versehen, um AFM-Spinkopplung zu modellieren. Der Gesamtspin ist Null. Wie in Abschnitt 6.3.1 beschrieben wurde NKRED nur in x - und y -Richtung verwendet. Bei Oberflächenrechnungen muss in VASP zusätzlich auch der Vakuumabstand als weitere Variable auskonvergiert werden.

Die Konvergenz der Bandpositionen des fünfzügigen Modells mit Vakuumabständen von 20, 25 und 30 Å und den entsprechenden rev2*-Bandpositionen ist in Abb. 7.3(a) dargestellt.



(a) rev2*-LCAO-Bandpositionen (gestrichelt) im Vergleich mit PW, $E_{\text{cut}}=450$ eV und variierendem Vakuumabstand.

(b) ddsc-PW1PW-Bandpositionen (durchgezogene Linien) im Vergleich mit PBE+ U (Punkte), $E_{\text{cut}}=450$ eV und 20 Å Vakuum.

Abbildung 7.3: Konvergenztests der HOCO/LUCO-Positionen des ZnFe_2O_4 (100)-Modells und (Über)Potentialen zur Wasserspaltung nach [326, 327]. VASP mit $E_{\text{cut}} = 450$ eV und $4 \times 4 \times 1$ κ -Punkten.

Bei den α -Spins beträgt die Abweichung zwischen VASP- und CRYSTAL-Ergebnissen weniger als 0,1 eV. Mit ebenen Wellen stimmen die α - und β -HOCO/VBM-Positionen überein und liegen somit in β leicht über den rev2*-Bandpositionen. Die LUCO/CBM-Bandpositionen mit rev2* sind hingegen gleich. Bei Verwendung von ebenen Wellen weichen die jeweiligen α - und β -Bandpositionen um 0,1 – 0,15 eV voneinander ab. Die Abweichung der α - und β -Bandpositionen bei Erhöhung

Aufgrund des hohen Rechenaufwands der Strukturoptimierungen konnten nicht alle Modelle mit Kationeninversion behandelt werden, daher stellt diese Untersuchung nur eine kleine Teilmenge aller möglichen Fe/Zn-Konfigurationen dar. Abb. A.1–A.3 im Anhang zeigen die weiteren optimierten Oberflächenmodelle. Alle Strukturen wurden mit VESTA [318] visualisiert.

Im AFM-Festkörper ist ein *antisite*-Defekt um 13 kJ/mol pro Formeleinheit weniger stabil als die normale Kationenverteilung. Um die Inversion im Festkörper und an der Oberfläche zu vergleichen, wurde die relative Stabilität ΔE_{anti} der Oberflächenmodelle mit Kationenaustausch, *anti*, in Relation zum entsprechenden normalen Modell

$$\Delta E_{anti} = E_{normal} - E_{anti} \quad (7.1)$$

berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Dabei wurde keine Solvatationskorrektur angewendet. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Stöchiometrie ist es nicht möglich, die Stabilitätsreihenfolge zwischen Zn-reichen ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) und Fe-reichen ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) Oberflächenmodellen zu vergleichen. Für das $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -anti2-Modell wurde ein Zn-Atom in der obersten Schicht mit einem fünffach koordinierten Fe^{3+} in der obersten Fe-haltigen Schicht ausgetauscht. Überraschenderweise ist dieser *antisite*-Defekt im Vergleich zur normalen Kationenverteilung um 2 kJ/mol begünstigt. Während der Relaxation bewegt sich das tetraedrische Fe^{3+} aus seiner Ausgangsposition, um die Koordinationszahl von 3 auf 4 zu erhöhen. Fe^{3+} relaxiert zudem auch in Richtung der Oberfläche, vgl. Abb. 7.4(b). Beim Austausch desselben fünffach koordinierten Fe^{3+} gegen ein tiefer liegendes vierfach koordiniertes Zn, Modell $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -anti1, ist der Austausch um 16 kJ/mol ungünstiger. Dies entspricht in etwa der relativen Stabilität des normalen und inversen Festkörpers, 13 kJ/mol.

Tabelle 7.2: Relative Stabilität, ΔE_{anti} , [kJ/mol] von ZnFe_2O_4 (100)-Modellen und adsorbiertem Fe/Zn(OH)₂ mit *antisite*-Defekten im Vakuum.

ΔE_{anti}	+ Zn(OH) ₂	+ Fe(OH) ₂
anti1	15,6	46,2
anti2	-2,5	66,4
anti3	-	98,8

Bei den konvergierten Fe-reichen Modellen mit Kationenaustausch sind *antisite*-Defekte energetisch deutlich ungünstiger als eine normale Kationenverteilung. Wird ein vierfach koordiniertes Zn^{2+} aus einer inneren, festkörperähnlichen Schicht mit dem dreifach koordinierten, adsorbierten Fe^{2+} ausgetauscht, ist dies um 46 kJ/mol instabiler als die ursprüngliche, normale Kationenverteilung ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti1, Abb. A.2(b)). Im $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti2-Modell, Abb. A.3(a), werden zusätzlich noch ein Fe^{3+} und ein Zn^{2+} in einer unteren Schicht ausgetauscht, was zu einer weiteren Destabilisierung von $\Delta E = 66$ kJ/mol führt. Das mit $\Delta E = 99$ kJ/mol instabilste der untersuchten Modelle entsteht jedoch durch Austausch eines oktaedrisch koordinierten, tiefer liegenden Fe-Atoms mit dem terminierenden Zn-Atom im $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti3-Modell, Abb. A.3(b).

Bei den Bandlücken und Bandkantenpositionen der soeben diskutierten Oberflächenmodelle wird auch die Lösungsmittelwechselwirkung betrachtet. Als Lösungsmittel wurde Wasser verwendet. Im Bulk weist es eine relative Permittivität von $\epsilon_{BK} = 78,4$ auf. Wasser an Grenzflächen weist mit

$\epsilon_{GF} = 2,0$ eine deutlich reduzierte Permittivität gegenüber Wasser im Bulk auf [331]. Da die ZnFe_2O_4 (100)-Oberfläche eine solche Grenzfläche darstellt, wurde auch die Solvatation mit $\epsilon_{GF}=2$ simuliert. Tabelle 7.3 zeigt die Bandlücken, Abb. 7.6 und Tabelle A.8 zeigen die Bandkantenpositionen mit und ohne Lösungsmittelwechselwirkung.

Tabelle 7.3: Bandlücken, E_g , von ZnFe_2O_4 (100)-Oberflächenmodellen in eV im Vakuum, mit impliziter Solvatation für Bulk-Wasser, $\text{H}_2\text{O}_{\text{Bulk}}$, $\epsilon_{BK} = 78,4$, und Wasser an Grenzflächen, $\text{H}_2\text{O}_{\text{GF}}$, $\epsilon_{GF} = 2,0$. VASP, ddsc-PW1PW, $E_{cut} = 450$ eV und 20 Å Vakuum.

Modell E_g	Vakuum		$\text{H}_2\text{O}_{\text{Bulk}}$		$\text{H}_2\text{O}_{\text{GF}}$	
	α	β	α	β	α	β
frei	2,5	2,6	2,6	2,7	2,5	2,6
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	2,8	2,8	2,9	2,9	2,8	2,8
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ anti1	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	2,9
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ anti2	2,9	2,9	2,9	3,0	2,9	3,0
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1,8	1,8	2,2	2,2	1,9	1,9
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ anti1	1,8	1,7	1,9	1,8	1,8	1,7
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ anti2	2,0	1,8	2,0	1,8	2,0	1,8
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ anti3	1,5	1,5	2,1	2,2	1,6	1,6

Im Allgemeinen vergrößert eine Erhöhung des Zn-Gehalts die Bandlücke, während eine Erhöhung des Fe-Gehalts die Bandlücke relativ zu einem stöchiometrisches Modell verringert. Dieser Trend wurde auch in den experimentellen Arbeiten von Warfsmann *et al.* festgestellt [268]. Mit einem geschätzten Fehler von $\pm 0,1$ eV gleichen sich die Bandlücken im Vakuum und mit Grenzflächenwasser. Auch die Solvatationskorrektur mit Bulk-Wasser hat einen geringen Einfluss auf alle untersuchten Oberflächenmodelle außer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti3. Das anti3-Modell ist mit Bandlücken von 1,5 eV im Vakuum ein klarer Ausreißer unter den Bandlücken der Fe-reichen Modelle. Sie betragen 1,5–2,0 eV im Vakuum und mit Grenzflächenwasser und 1,9–2,2 eV mit Lösungsmittelkorrektur für Bulk-Wasser.

Diese Verringerung der Bandlücke der Fe-reichen Modelle kann durch den Vergleich der projizierten Zustandsdichten erklärt werden, welche exemplarisch in Abb. 7.5 sowie Abb. A.5-A.4 im Anhang dargestellt sind. Die Adsorption von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ führt zu Fe-Zuständen in der Mitte der Bandlücke, welche diese unabhängig von der Kationenverteilung verringern. Bei allen in dieser Arbeit betrachteten Oberflächenmodellen wird das LUCO/CBM wie beim normalen AFM Festkörper von Fe-Zuständen dominiert.

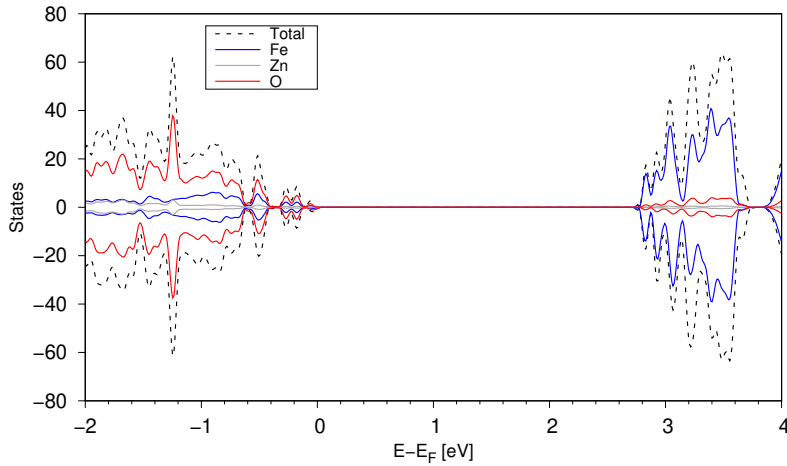
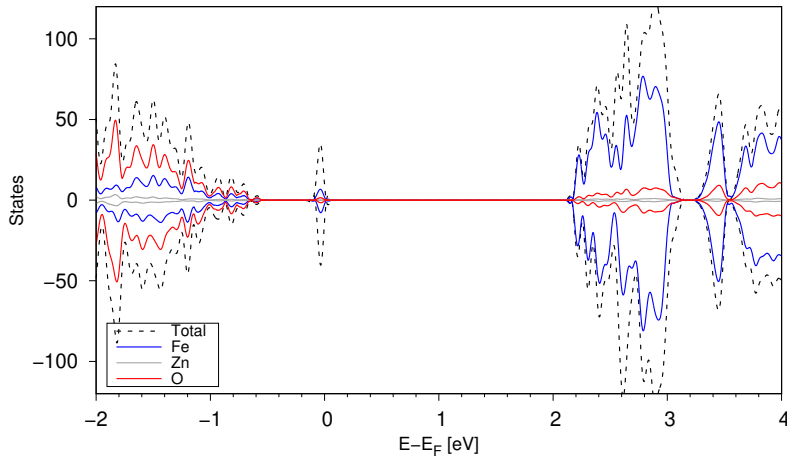
(a) Zn(OH)_2 normal.(b) Fe(OH)_2 normal.

Abbildung 7.5: Projizierte Zustandsdichten der freien (100)-Oberfläche von ZnFe_2O_4 und bei Adsorption von $\text{Zn(OH)}_2/\text{Fe(OH)}_2$ mit VASP, ddsc-PW1PW, $E_{\text{cut}} = 450$ eV, 20 \AA Vakuum, $\epsilon_{BK} = 78,4$.

Beim freien Modell und den Zn-reichen Modellen besteht das HOCO/VBM überwiegend aus O-Zuständen. Der untersuchte Kationenaustausch der Zn-reichen Modelle hat einen geringen Einfluss auf die Bandlücken und einen moderaten Einfluss auf die Bandpositionen. Mit $0,1$ eV ist der Lösungsmittelleffekt auf die Bandlücken der Zn-reichen Modelle vernachlässigbar klein. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von Granone *et al.* [258], welche besagen, dass Inversionsgrade bis $0,20$ und damit Kationenaustausch in moderatem Umfang keinen Einfluss auf die Bandlücke hat.

Im Gegensatz dazu werden die Bandkantenpositionen stark beeinflusst. Der größte Unterschied tritt zwischen den Bandpositionen des Zn(OH)_2 -anti1-Modells im Vakuum und mit Bulk-Wasser auf, siehe Abbildung 7.6. Die zu Abb. 7.6 gehörenden Bandpositionen der LUCOs/VBMs sind im Anhang in Tabelle A.8 aufgeführt.

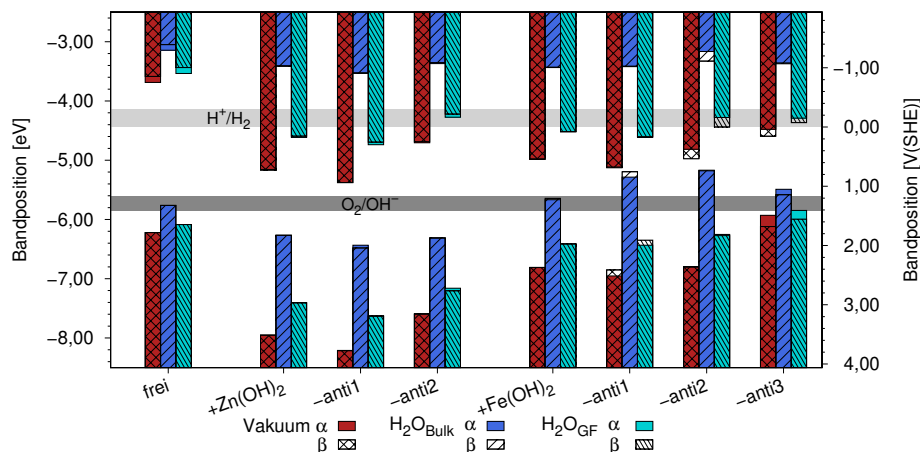


Abbildung 7.6: Berechnete Bandpositionen von ZnFe_2O_4 (100) im Vakuum, mit impliziter Solvationskorrektur für Wasser im Bulk (Wasser), $\epsilon_{BK} = 78,4$, und als Grenzflächenwasser, $\epsilon_{GF} = 2$, LUCO/CBM-Werte in der oberen Bildhälfte, HOCO/VBM-Werte in der unteren. VASP, sc-PW1PW, 450 eV Cutoff und 20 Å Vakuumbstand.

Durch die Lösungsmittelkorrektur mit Bulk-Wasser werden die Bandpositionen des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -anti1-Modells um 1,9 eV angehoben. Generell lässt sich feststellen, dass die Solvatisierung, wie in theoretischen Studien zu anderen Halbleiteroberflächen festgestellt [332], zu einer positiven Verschiebung der Bandpositionen führt. Der Shift für Bulk-Wasser ist dabei stets größer als für Grenzflächenwasser. Die Bandpositionen mit Grenzflächenwasser liegen stets zwischen den Vakuum- und Bulk-Wasser-Positionen. Ebenfalls verringert die Lösungsmittelkorrektur den Unterschied der Bandpositionen der verschiedenen Zn-reichen Modelle, von 0,7 eV im Vakuum auf 0,5 eV bzw. 0,2 eV in Grenzflächen- und Bulk-Wasser. Bei den Fe-reichen Modellen nimmt die Differenz der HOCO/VBM-Positionen von 0,6 eV im Vakuum auf 0,3 eV ab, wenn Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden. Dabei macht es keinen Unterschied, ob Wasser an der Grenzfläche oder im Bulk angenommen wird. Auch der starke Unterschied der Vakuum-LUCO/CBM-Positionen von 1,0 eV wird auf 0,6 eV bzw. 0,5 eV reduziert, wenn Grenzflächen- bzw. Bulk-Wasser modelliert wird. Die Verschiebung der HOCO-Positionen durch Bulk-Wasser ist jedoch beim anti1-Modell mit 1,7 eV am stärksten ausgeprägt. Auch bei den Bandpositionen der anderen Zn- und Fe-reichen Modelle ist die Auswirkung der Lösungsmittelkorrekturen im Vergleich zum freien Modell viel stärker ausgeprägt. Dies lässt sich auf die endständigen polaren OH-Gruppen zurückführen, die dem Lösungsmittel direkt ausgesetzt sind.

Als Zwischenfazit lässt sich feststellen, dass auch die Bandpositionen der ZnFe_2O_4 -(100)-Oberfläche stark von der Kationenverteilung abhängen. In Bezug auf die Wasserspaltung liegen alle berechneten HOCO/VBM-Positionen relativ zur Vakuumreferenz zu niedrig (SHE: zu hoch) für die alkalische anodische OER, die LUCO/CBM-Positionen liegen deutlich zu hoch (SHE: zu niedrig). Somit ist der n-Halbleiter ZnFe_2O_4 nicht als PEC-Anode geeignet. Auch zum Einsatz als PEC-Kathode für die HER, welche jedoch einen p-Halbleiter benötigt, sind die Bandpositionen nicht geeignet. Diese Schlussfolgerungen ändern sich auch nicht beim folgenden Vergleich mit experimentell bestimmten Bandpositionen.

7.3 Vergleich mit experimentellen Bandpotentialen

Für ZnFe_2O_4 existieren nur wenige experimentelle Studien zu den Lagen der Valenz- oder Leitungsbandpositionen. Nach besten Wissen der Autorin liegen nur Daten zu Valenzbandpositionen vor, in welchen die Leitungsbandpositionen durch Addieren der optischen Bandlücke erhalten werden. Sie sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst.

Tabelle 7.4: Experimentelle Valenz(VB)- und Leitungsband(CB)potentiale, ε_B , aus experimenteller Literatur.

Quelle	Band	ε_B in eV	Referenz- elektrode	ε_B V gegen SHE
[333]	VB	1,8	RHE (pH=14)	0,97
		2,0		1,17
		2,5		1,67
[334]	VB		NHE	1,36
	CB ¹			-0,64
[270]	VB	-6,94	eV gegen Vakuum	2,50
	CB ¹	-4,72		0,28

¹ aus VB-Position berechnet

Dabei zeigt sich eine große Varianz der gemessenen Valenzbandpositionen, welche in in Abb. 7.7 mit den hier berechneten Bandpositionen verglichen werden. Eine mögliche Erklärung für die große Abweichung der ε_{VB} könnte in der Struktur der gemessenen ZnFe_2O_4 -Spezies liegen. Jeong Hun Kim *et al.* [270] untersuchten ZnFe_2O_4 -Nanostäbchen auf SnO_2 -Helixstrukturen, welche mit einem fokussierten Ionenstrahl geschnitten wurden. Ju Hun Kim *et al.* [333] untersuchten ebenfalls ZnFe_2O_4 -Nanostäbchen und in der Studie von Wang *et al.* [334] liegen die ZnFe_2O_4 -Nanopartikel als Kern-Schale-Struktur auf schwarzem Phosphor vor. In keiner der Studien wurde mittels Raman-Messungen untersucht, ob als unerwünschtes Nebenprodukt Hämatit vorliegt. Zu den Nachteilen von Hämatit in photokatalytischen Anwendungen zählen eine niedrige Beweglichkeit der Ladungsträger [335, 336], sehr kurze Diffusionswege und Lebensdauern [337], starkes Fermi-Niveau Pinning und Passivierung der Oberflächenzustände in Kombination mit ungünstiger Lochakkumulation [338, 339]. Hämatitfreie Proben ermöglichen daher einen besseren Einblick in die photokatalytischen und elektronischen Eigenschaften von Zinkferrit.

Deutlich häufiger als Messungen des Valenz- oder Leitungsbands liegen Messungen des Flachbandpotentials, ε_{FB} , von ZnFe_2O_4 vor. ε_{FB} eines Halbleiters wird als CBM oder VBM interpretiert, je nachdem, ob es sich um einen *n*- oder *p*-Halbleiter handelt. ZnFe_2O_4 ist ein *n*-Halbleiter [340]. Bei *n*-Halbleitern wird oft angenommen, dass das Flachbandpotential 0,01 – 0,2 eV unterhalb des Leitungsbandes liegt [341]. Dies ist eine Vereinfachung, da die Differenz zwischen der Leitungsbandkante und dem Flachbandpotential von der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse der Elektronen im Material abhängt [342]. Dementsprechend hängt sie auch von der Leitfähigkeit des Materials ab. Bei Materialien mit geringer Leitfähigkeit ist der Unterschied zwischen dem Flachbandpotential und dem Leitungsband beträchtlich [37], bei dotierten oder hochleitenden Materialien ist er jedoch

vernachlässigbar. Beim Vergleich der berechneten LUCO/CBM-Positionen mit den experimentellen Flachbandpotentialen, die in Tabelle 7.5 aufgelistet sind, wird der Ansatz von Arimi *et al.* [266] mit $\varepsilon_{FB} \approx E_{CB}$ angenommen. Wird die gemessene optische Bandlücke in der Veröffentlichung von Ju Hun Kim *et al.* [333] auf die gemessenen VB-Positionen addiert, wird erkennbar, dass die Annahme, dass ε_{FB} ungefähr 0,2 eV unterhalb des Leitungsbandes liegt, zutrifft.

Für die Umrechnung der berechneten Bandenenergien bezüglich der Vakuumreferenz wird die von Trassati [343] veröffentlichte Energie der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) von 4,44 eV verwendet. Die SHE wird häufig auch als Normalwasserstoffelektrode (NHE) bezeichnet. Oft werden die Potentiale in Bezug auf die reversible Wasserstoff-Elektrode, RHE, angegeben, die über $\varepsilon_{NHE} = \varepsilon_{RHE} - 0,059 \cdot pH$ [344, 345] vom pH-Wert abhängig ist. Die daraus resultierende mögliche Abweichung zwischen SHE/NHE- und RHE-Werten beträgt bis zu 0,8 V, wenn sie unter alkalischen Bedingungen gemessen werden. Der Großteil der experimentellen Valenz- und Flachbandpotentiale in Tabelle 7.4 und Tabelle 7.5 wurden im alkalischen Medium gemessen.

Tabelle 7.5: Experimentelle Flachbandpotentiale, ε_{FB} , aus experimenteller Literatur und berechnete LUCO/VBM Positionen mit VASP, sc-PW1PW, 450 eV Cutoff und 20 Å Vakuum.

Quelle	Bezeichnung	ε_{FB} in V	Referenz- elektrode	ε_{FB} V gegen SHE
[266]	SN-1100	-0,15	NHE (pH=0)	-0,15
	SO-1100	-0,14		-0,14
	PC-1100	0,18		0,18
	RF-75	0,26		0,26
	commercial	0,54		0,54
[267]		0,5	RHE (pH=13.6)	
[346]		0,64	RHE (pH=13)	-0,13
[268]	Zn:Fe 0.52	0,75	RHE (pH=13.6)	-0,05
[340]		0,84	RHE (pH=13.3)	0,06
[347]		0,82	RHE (pH=13.3)	0,04
[269]		-0,72	NHE	-0,72
[348]	LB-ZFO-1	0,33	RHE (pH=13.6)	-0,47
	LB-ZFO-5	0,69		-0,11
	LB-ZFO-9	0,62		-0,18
Eigene Arbeiten	frei	Vakuum	H_2O_{Bulk}	H_2O_{GF}
[V gegen SHE]	Zn-reich	-0,9 bis -0,8	-1,4 bis -1,3	-1,0 bis -0,9
	Fe-reich	0,3 bis 0,9	-1,1 bis -0,9	-0,2 bis 0,3
		0,0 bis 0,7	-1,3 bis -1,0	-0,2 bis 0,2

Soweit es aus den angegebenen Daten nachvollziehbar war, wurden nur hämatitfreie Proben zum Vergleich herangezogen. Dies wurde in den Arbeiten von Arimi *et al.* [266], Kirchberg *et al.* [340], Hennig *et al.* [347] und Warfsmann *et al.* [268] überprüft. Obwohl in keiner der Proben aus [268] Hämatit nachgewiesen wurde, wurde zum Vergleich nur das Flachbandpotential der stöchiometrischen

Probe verwendet, da die Änderung des Fe:Zn-Verhältnisses in den Oberflächenmodellen konstant und gering ist.

Einen graphischen Vergleich der ε_{FB} und ε_{VB} liefert Abb. 7.7, die zugehörigen berechneten Bandpositionen sind in Tabelle A.8 sowie Tabelle A.9 im Anhang aufgeführt.

Bei der Umrechnung in die NHE/SHE-Skala mit den in den jeweiligen Veröffentlichungen angegebenen pH-Werten reichen die experimentellen Flachbandpotentiale von -0,72 V bis 0,54 V gegen NHE/SHE. Die Valenzbandpositionen, ebenfalls umgerechnet, liegen bei 0,97 V bis 2,42 V mit NHE/SHE als Referenz. Durch die große Streuung der ε_{VB} zeigen die Valenzbandpositionen der freien Oberfläche sowie der Fe-reichen Oberfläche eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Bei der freien Oberfläche liegen die Valenzbandpositionen im Vakuum, mit Bulk-Wasser und mit Grenzflächenwasser im Bereich der experimentellen Werte. Die Valenzbandkanten der Zn-reichen Oberflächenmodelle im Vakuum und mit Grenzflächenwasser liegen relativ zur Vakuumreferenz niedriger als die experimentellen Werte. Durch die starke Anhebung der Bandpositionen bei Verwendung der Lösungsmittelkorrektur für Bulk-Wasser liegen die Bandkanten der Zn-reichen Modelle nun im experimentell beobachteten Bereich.

Im Gegensatz dazu hebt die Lösungsmittelkorrektur für Bulk-Wasser die Valenzbandpositionen der Fe-reichen Modelle so stark an, dass die anti1- und anti2-Modelle die experimentellen Werte überschreiten. Die jeweiligen Vakuumbandpositionen liegen zu niedrig und unterschreiten die experimentellen Werte knapp. Für alle Fe-reichen Modelle liegen die Valenzbandpositionen mit Lösungsmittelkorrektur für Grenzflächenwasser im Bereich der experimentellen ε_{VB} .

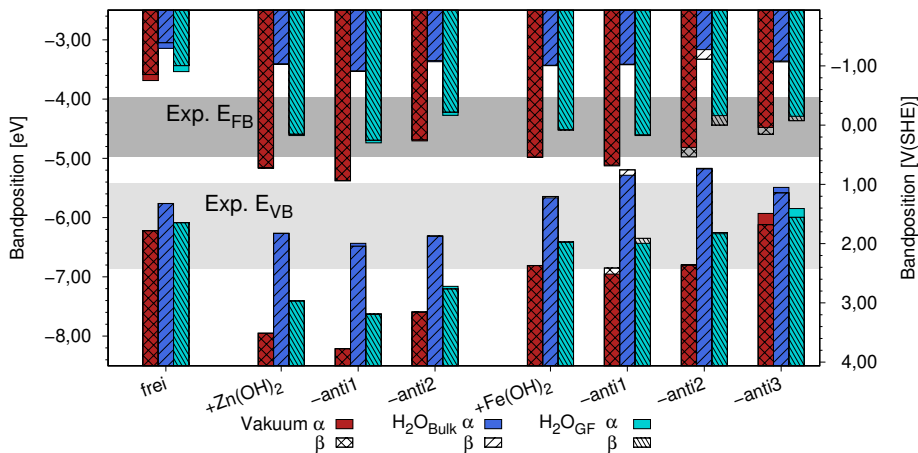


Abbildung 7.7: Berechnete Bandpositionen von ZnFe₂O₄ (100) mit 21 atomaren Schichten ohne Solvationskorrektur (Vakuum), mit impliziter Solvationskorrektur für Wasser im Bulk (Wasser), $\varepsilon_{BK} = 78,4$, und als Grenzflächenwasser, $\varepsilon_{GF} = 2$, mit VASP, sc-PW1PW, 450 eV Cutoff und 20 Å Vakuumabstand. LUCO/CBM-Werte werden durch von oben kommende Balken dargestellt und HOCO/VBM-Werte durch von unten kommende. Experimentell bestimmte ε_{VB} aus Tabelle 7.4, ε_{FB} aus Tabelle 7.5.

Auch bei den Leitungsbandpositionen liegen die H₂O_{GF}-Bandpositionen zwischen denen im Vakuum und mit H₂O_{Bulk}. Unabhängig von der Lösungsmittelkorrektur liegen alle Leitungsbandpositionen des freien Modells mit Referenz zum Vakuum oberhalb der experimentellen Flachbandpotentiale. Mit Lösungsmittelkorrektur für Wasser im Bulk liegen auch die LUCO/CBM-Positionen der Zn- und Fe-reichen Modelle oberhalb ε_{FB} . Hier verringert die Lösungsmittelkorrektur den Effekt des

Kationenaustauschs auf die LUCO/CBM-Positionen der Zn- und Fe-reichen Modelle stark. Ohne Lösungsmittelkorrektur liegen die LUCO/CBM des Zn(OH)_2 -anti1-Modells sowie der Fe(OH)_2 -anti2- und Fe(OH)_2 -anti3-Modelle im Bereich der experimentellen ϵ_{FB} . Die Leitungsbandpositionen der anderen Fe- und Zn-reichen Modelle sind relativ zur Vakuumreferenz zu niedrig. Die H_2O_{GF} -Bandpositionen aller Zn- und Fe-reichen Modelle zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Beim Vergleich mit den Bandpositionen für HER und OER in Abb. 7.6 ist ersichtlich, dass die Bandkantenpositionen von ZnFe_2O_4 nicht geeignet für die OER sind. Unabhängig von der Lösungsmittelkorrektur liegen die LUCO/CBM-Positionen aller Modelle zu niedrig für die OER. Diese Schlussfolgerung wurde auch aus experimentellen Ergebnissen gezogen [234]. Als n-Halbleiter wäre die OER an der Anode jedoch der Einsatzbereich von ZnFe_2O_4 in einer PEC-Zelle. Würde es jedoch als Kathode für die HER eingesetzt, ist ersichtlich, dass dies nur bei bestimmte Kationenverteilungen möglich ist. Es ist problematisch dies experimentell zu reproduzieren. Jedoch wurde auch experimentell berichtet, dass die photokatalytische Leistung von ZnFe_2O_4 *unter den Erwartungen* liegt [267, 349]. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die elektronischen Eigenschaften der (100)-Oberfläche von Zinkferrit von der genauen Kationenverteilung und der Solvatisierung abhängen. Nach den hier gewonnenen Erkenntnissen ist ZnFe_2O_4 nicht als Katalysator für die Anodenzelle einer PEC geeignet. Trotzdem geben die gewonnenen Ergebnisse eine Route zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften, insbesondere der Bandpositionen, von (Tasker Typ 3) Übergangsmetalloxidoberflächen vor: Für verlässliche Vorhersagen werden hinreichend dicke, defektfreie Oberflächen benötigt. Bei der Berechnung sollten ddsc-Hybridmethoden mit hinreichend auskonvergiertem Vakuumabstand sowie vor allem Lösungsmittelleffekte für das Lösungsmittel mit ϵ_{GF} verwendet werden.

7.4 Verwendete Programmeinstellungen

Die Atompositionen der Oberflächenmodelle wurden wie in Abschnitt 5.4 beschrieben mit VASP [45, 136], Version 5.4, PBE+U mit $U_{eff} = 4,5$ eV, $E_{cut} = 450$ eV und $4 \times 4 \times 1$ κ -Punkten optimiert. Alle Einstellungen, die analog zum Festkörper verwendet werden, werden nicht erneut beschrieben. Die Konvergenzkriterien für die SCF-Genauigkeit, EDIFF, und der Gradienten, EDIFFG, wurden genauer eingestellt. Der SCF wurde auf 10^{-6} eV/Å konvergiert. Mit EDIFFG=-0.01 wird die Optimierung beendet, wenn die Normen aller Kräfte kleiner als 0,01 eV sind. In allen Oberflächenrechnungen wird das lokale Potential ohne Austauschbeiträge LVHAR=T berechnet, um die relativen Bandpositionen mit dem mittleren elektrostatische Potential im Vakuumzentrum zu korrigieren. Elektronische Eigenschaften werden mit ddsc-PW1PW berechnet, dabei werden die Atomspins der Fe-Atome so gesetzt, dass symmetrieäquivalente Atome jeweils gegensätzliche Spins haben. Für die Einzelpunktrechnungen mit und ohne Solvationkorrektur ist eine Kaskade von Rechnungen notwendig. Zunächst wird eine Einzelpunktrechnung mit PWGGA+U mit $U_{eff} = 4,5$ eV durchgeführt. Für die Verwendung von PWGGA in VASP muss VOSKOWN=1 aktiviert werden. Mittels LWAVE=T und LCHARG=T werden die Wellenfunktion und die Ladungsdichte sowie Einzentrenbesetzungen gespeichert. In der sukzessiven Hybrid-Rechnung wird weiterhin ddsc-PW1PW mit $\alpha=21,4$ % verwendet. Die DFT+U-Wellenfunktion wird mit ISTART=2 eingelesen, die Ladungsdichten und Einzentrenbesetzungen via ICHARG=1. Zur Verwendung der Solvationkorrektur wird diese mit LSOL=T eingeschaltet. Als Lösungsmittel wird Wasser verwendet. Dabei werden zwei unterschiedliche relative Permittivitäten verwendet, welche über das Keyword EB_K angegeben werden. Wasser im Bulk mit $\epsilon_{BK} = 78,4$ und Grenzflächenwasser

mit $\varepsilon_{GF} = 2,0$. Weiterhin wird der Standardwert der Debye-Länge, $3,0 \text{ \AA}$, durch `LAMBDA_D_K=3.0` eingestellt.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden mittels quantenchemischer Methoden ternäre Übergangsmetalloxide, $M_xTi_{1-x}O_2$ und $ZnFe_2O_4$, auf ihre Eignung als Katalysatoren für die Wasserspaltung untersucht. Im ersten Teil der Arbeit liegt dabei der Fokus auf Rutil- TiO_2 basierten Mischoxiden als Katalysatorträgermaterial für die saure Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) in der Polymerelektrolytmembran(PEM)-Elektrolyse. *State-of-the-Art* PEM-Zellen benötigen Edelmetallkatalysatoren, welche eine Engstelle für wirtschaftlich konkurrenzfähigen grünen Wasserstoff sind. Eine Möglichkeit, den Edelmetallverbrauch zu verringern ist das Aufbringen der Katalysatoren auf leitende Trägermaterialien. TiO_2 ist unter den aggressiven Bedingungen der PEM-Elektrolyse stabil, intrinsisch aber nicht leitfähig. Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, Fremdmetalle M zu finden, welche ein energetisch günstiges Mischoxid $M_xTi_{1-x}O_2$ ohne elektronische Bandlücke bilden. Bei kleinen Partikeln wie den mesoporösen PEM-Katalysatoren liegen verschiedene TiO_2 -Polymorphe vor. Diese Arbeit beginnt mit einem Überblick über experimentelle und quantenchemische Untersuchungen der Phasenstabilität von Rutil, Anatas und Brookit. Mit quantenchemischen Methoden, insbesondere mit Standardmethoden der Dichtefunktionaltheorie, kann die experimentelle Phasenstabilität mit Rutil als stabilstem Polymorph gefolgt von Brookit und Anatas nicht zuverlässig beschrieben werden. In dieser Arbeit konnte durch Variation verschiedener Rechenparameter eine Methode gefunden werden, welche mit hochgenauen Einstellungen die experimentelle Phasenstabilität und Gitterparameter gut wiedergibt. Sie ist auch für die Berechnung thermodynamischer Beiträge der Gitterphononen äußerst zuverlässig. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für zukünftige quantenchemische Untersuchungen von Ti-O-Materialien, bei denen Energetik und Geometrie entscheidende Größen darstellen.

Zielphase für die Mischoxidkatalysatoren in dieser Arbeit ist Rutil, das thermodynamisch stabilste Polymorph von TiO_2 . Dazu wurde ein umfangreiches Pre-Screening der Stabilität und elektronischen Struktur von $M_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ und $M_{0,75}Ti_{0,75}O_2$ mit GGA und mGGA-Standardmethoden der DFT-durchgeführt. Aus den Oxiden MO_2 und TiO_2 in Rutilstruktur wird für $M = Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Pb$ und Bi untersucht, ob ein Mischoxid $M_xTi_{1-x}O_2$ entsteht oder sich Domänen der jeweiligen binären Oxide ausbilden. Zudem darf das Mischoxid keine Bandlücke aufweisen. Für die vielversprechenden Kandidaten Nb und Ta wurden tiefergehend die konzentrationsabhängige Substitution von Ti sowie die Rutil-Anatas-Phasenstabilität im Vergleich zum Experiment ermittelt.

Der hier entwickelte Ansatz zum quantenchemischen Pre-Screening der Mischoxidbildung und deren Stabilität lässt sich auf andere Materialien übertragen. Erste theoretische Literaturergebnisse für

Trirutil CoSb_2O_6 versprechen günstige Eigenschaften für den Einsatz als OER-Katalysator. Analog zu TiO_2 -Rutil wurde hier der Einfluss der Substitution von Co durch $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ru}$ und Sb durch $M' = \text{Nb}, \text{Ta}$ untersucht.

Im zweiten Teil dieser Arbeit lag der Fokus auf den elektronischen Eigenschaften von Zinkferrit-Oberflächen zur Verwendung von ZnFe_2O_4 als OER-Katalysator in der photoelektrochemischen (PEC) Wasserspaltung. Am Festkörper konnte eine geeignete Methode, dielektrizitätsabhängiges selbstkonsistentens Hybrid-DFT, etabliert werden, welche experimentelle elektronische Bandlücken mit hinreichender Genauigkeit vorhersagt. Bereits beim Festkörper zeigt sich eine große Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften vom magnetischen Zustand bei gleichzeitig geringen Stabilitätsunterschieden. Dies stellt eine mögliche Erklärung für die große Streuung der experimentellen optischen Bandlücken dar. Zur Bestimmung der Bandlagen im Vakuum wurden Schottky-Defekt-Modelle für die polaren, niedrigindizierten (100)-, (110)- und (111)- ZnFe_2O_4 -Oberflächen entwickelt. Bei normalem und vollständig inversem ZnFe_2O_4 ist die tetraedrisch terminierte (100)-Oberfläche am stabilsten, gefolgt von einer (111)-Terminierung. Bei der inversen oktaedrisch terminierten (100) Oberfläche konnte eine bisher in der Literatur nicht diskutierte Rekonstruktion gefunden werden. Erste Untersuchungen zur expliziten Wasseradsorption auf normalem ZnFe_2O_4 konnten zeigen, dass sich die Stabilitätsreihenfolge in wässriger Lösung nicht ändert. Jedoch ist ein Einfluss auf die Kristallformen nach dem Gibbs-Wulff-Theorem zu beobachten. Der Anteil der (111)-Oberfläche des Zinkferrit-Würfels mit gekappten Ecken nimmt sichtbar zu.

Somit wurde ein Pfad zur Untersuchung von Spinelloberflächen etabliert. Er wurde sowohl auf geschlossenschalige Systeme wie MgAl_2O_4 übertragen als auch in Teilen für andere offenschalige Übergangsmetallspinelle verwendet.

Anhand der (100)-Oberfläche von ZnFe_2O_4 wurde der Einfluss von Kationenverteilung, Ausheilen der Defekte und impliziter Solvation auf die Grenzbandlagen im Vakuum untersucht. Wieder hat die Kationenverteilung einen großen Effekt auf die elektronischen Eigenschaften. Auch hier weisen die experimentellen Bandpotentiale eine große Streuung auf. Diese Streuung wird von den berechneten Bandpositionen gut wiedergegeben. Jedoch sind weder die experimentellen noch die berechneten Bandlagen von Zinkferrit, sowohl stöchiometrisch als auch mit Zn- oder Fe-Überschuss, zur PEC-Wasserspaltung geeignet.

Auch dieser Teil der Arbeit liefert eine Vorgehensweise für die zukünftige Untersuchung der elektronischen Eigenschaften weiterer polarer (Übergangs-)Metalloxidoberflächen. Diese sind experimentell nur unter großem Kosten-, Material- und Geräteeinsatz zugänglich. Neben weiteren Spinellferriten, deren elektronische Eigenschaften nach bestem Wissen der Autorin bislang nur im Festkörper theoretisch untersucht wurden, bieten sich auch die OER-Katalysatoren $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ mit Übergangsmetall-M für analoge Untersuchungen an. Auch die Dotierung von Halbleitern mit größerer Bandlücke, analog zu TiO_2 , welche zu polaren Oberflächen führt kann mit den hier vorgestellten Methoden untersucht werden, um ihre Eignung für PEC-Wasserspaltung abzuschätzen. Neben der Untersuchung weiterer Materialien wird auch durch die Entwicklung verbesserter Modellierungsprogramme, wie z.B. CRYSTAL23, der quantenchemische Einblick in Materialien für die Energiewende vertieft.

Anhang

A.1 $M_xTi_{1-x}O_2$ -Metalloxide

Tabelle A.1: Gitterparameter in Å und Bandlücken von MO_2 -Oxiden in Rutilstruktur. BG = Bandlücke in eV, MO = Magnetische Ordnung: NM = diamagnetisch, FM(X) = ferromagnetisch (*Gesamtspindichte*), AFM(X) = antiferromagnetisch (*Spin des Atoms M*).

M		SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	exp
Sc	<i>a</i>	4,861	4,852	4,896	4,866	
	<i>c</i>	3,221	3,218	3,239	3,226	
	<i>x</i>	0,3013	0,3013	0,3014	0,3013	
	BG					
	MO	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	
Ti	<i>a</i>	4,586	4,571	4,641	4,617	4,58666(4)
	<i>c</i>	2,951	2,946	2,963	2,956	2,95407(3)
	<i>x</i>	0,3047	0,3043	0,3051	0,3046	0,30469(6)[122]
	BG	2,232	2,236	1,848	1,854	3,3–3,6
	MO	NM	NM	NM	NM	
V	<i>a</i>	4,532	4,525	4,584	4,561	4,5546(3)
	<i>c</i>	2,823	2,820	2,836	2,824	2,8514(2)
	<i>x</i>	0,3003	0,3001	0,2997	0,2992	0,3001(2)[198]
	BG					
	MO	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	
Cr	<i>a</i>	4,398	4,390	4,447	4,414	4,4219(3)
	<i>c</i>	2,904	2,902	2,919	2,907	2,9166(4)
	<i>x</i>	0,3028	0,3027	0,3035	0,3031	0,3024(8)[197]
	BG					
	MO	FM(4,0)	FM(4,0)	FM(4,0)	FM(4,0)	

Tabelle A.1 – Gitterparameter und Bandlücken von MO₂-Oxiden in Rutilstruktur.

M		SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	exp
Mn	<i>a</i>	4,380	4,373	4,425	4,388	4,3980(1)
	<i>c</i>	2,849	2,847	2,871	2,931	2,8726(1)
	<i>x</i>	0,3045	0,3044	0,3043	0,3053	0,3046(1)[197]
	BG					
	MO	AFM (±2,6)	AFM (±2,6)	AFM (±2,5)	AFM (±2,5)	
Fe	<i>a</i>	4,275	4,265	4,344	4,317	
	<i>c</i>	2,848	2,846	2,859	2,852	
	<i>x</i>	0,3038	0,3037	0,3045	0,3043	
	BG	0,382(i)	0,380(i)			
	MO	AFM (±1,6)	AFM (±1,6)	AFM (±1,6)	AFM (±1,6)	
Co	<i>a</i>	4,244	4,234	4,301	4,274	
	<i>c</i>	2,832	2,830	2,872	2,864	
	<i>x</i>	0,3044	0,3043	0,3055	0,3052	
	BG					
MO	FM(0,9)	FM(1,0)	FM(2,1)	FM(2,1)		
	Ni	<i>a</i>	4,245	4,225	4,333	4,300
<i>c</i>		2,850	2,848	2,929	2,920	
<i>x</i>		0,3063	0,3062	0,3059	0,3057	
BG						
MO		NM	NM	FM(1,3)	FM(1,3)	
Ga	<i>a</i>	4,547	4,541	4,623	4,583	
	<i>c</i>	3,011	3,005	3,049	3,036	
	<i>x</i>	0,3019	0,3017	0,3028	0,3022	
	BG					
MO	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)		
Ge	<i>a</i>	4,408	4,388	4,481	4,445	4,4066(1)
	<i>c</i>	2,872	2,866	2,901	2,894	2,8619(1)
	<i>x</i>	0,3064	0,3057	0,3072	0,3064	0,30604(6)[197]
	BG	1,253(d)	2,529(d)	1,253(d)	1,447(d)	
	MO	NM	NM	NM	NM	
Y	<i>a</i>	5,119	5,194	5,220	5,184	
	<i>c</i>	3,554	3,533	3,547	3,539	
	<i>x</i>	0,3071	0,3040	0,3048	0,3058	
	BG					
MO	NM	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)		
Zr	<i>a</i>	4,861	4,844	4,899	4,878	
	<i>c</i>	3,257	3,254	3,263	3,257	
	<i>x</i>	0,3059	0,3057	0,3058	0,3056	
	BG	3,565(i)	4,121(d)	3,565(i)	3,599(i)	
	MO	NM	NM	NM	NM	

Tabelle A.1 – Gitterparameter und Bandlücken von MO_2 -Oxiden in Rutilstruktur.

M		SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	exp
Nb	<i>a</i>	4,954	4,944	4,949	4,934	4,8463(1)
	<i>c</i>	2,864	2,855	2,938	2,926	3,0315(1)
	<i>x</i>	0,2825	0,2822	0,2904	0,2899	0,2924(2)[211]
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
Mo	<i>a</i>	4,917	4,907	4,946	4,923	4,8473(3)
	<i>c</i>	2,687	2,681	2,720	2,707	2,8136(3)
	<i>x</i>	0,2809	0,2806	0,2820	0,2818	0,3018(7)[199]
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
Ru	<i>a</i>	4,485	4,476	4,524	4,499	4,4968(2)
	<i>c</i>	3,107	3,106	3,177	3,218	3,1049(1)
	<i>x</i>	0,3045	0,3045	0,3055	0,3067	0,3053(1)[197]
	BG					
	MO	AFM (±0,9)	AFM (±0,9)	NM	NM	
Rh	<i>a</i>	4,476	4,458	4,527	4,493	4,487(1)
	<i>c</i>	3,081	3,078	3,109	3,098	3,089(1)
	<i>x</i>	0,3066	0,3068	0,3068	0,3068	0,3125(8)[200]
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
Pd	<i>a</i>	4,510	4,489	4,565	4,534	4,483
	<i>c</i>	3,115	3,112	3,193	3,181	3,101
	<i>x</i>	0,3080	0,3081	0,3087	0,3088	
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
In	<i>a</i>	4,870	4,836	4,989	4,942	
	<i>c</i>	3,341	3,340	3,403	3,393	
	<i>x</i>	0,3068	0,3066	0,3057	0,3058	
	BG					
	MO	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	
Sn	<i>a</i>	4,743	4,723	4,824	4,787	4,7374(1)
	<i>c</i>	3,197	3,193	3,238	3,229	3,1864(1)
	<i>x</i>	0,3058	0,3056	0,3066	0,3062	0,3056(1)[197]
	BG	1,760(d)	1,854(d)	0,683(d)	0,852(d)	
	MO	NM	NM	NM	NM	
Sb	<i>a</i>	4,916	4,723	4,983	4,938	
	<i>c</i>	3,369	3,193	3,391	3,383	
	<i>x</i>	0,3071	0,3066	0,3071	0,3068	
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	

Tabelle A.1 – Gitterparameter und Bandlücken von MO₂-Oxiden in Rutilstruktur.

M		SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	exp
Te	<i>a</i>	5,032	5,014	5,101	5,055	
	<i>c</i>	3,442	3,433	3,442	3,415	
	<i>x</i>	0,3037	0,3034	0,3025	0,3023	
	BG	0,450(i)	0,423(i)	0,545(d)	0,550(d)	
	MO	NM	NM	NM	NM	
Hf	<i>a</i>	4,820	4,803	4,877	4,860	
	<i>c</i>	3,207	3,202	3,237	3,230	
	<i>x</i>	0,3050	0,3048	0,3053	0,3051	
	BG	3,882(d)	4,395(d)	3,882(d)	3,907(d)	
	MO	NM	NM	NM	NM	
Ta	<i>a</i>	4,970	4,959	5,008	4,992	
	<i>c</i>	2,818	2,811	2,868	2,859	
	<i>x</i>	0,2815	0,2813	0,2841	0,2840	
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
W	<i>a</i>	4,968	4,958	5,004	4,985	
	<i>c</i>	2,641	2,636	2,688	2,674	
	<i>x</i>	0,2790	0,2788	0,2802	0,2800	
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
Re	<i>a</i>	4,878	4,870	4,909	4,898	4,79825(5)
	<i>c</i>	2,671	2,678	2,716	2,702	2,80770(4)
	<i>x</i>	0,2819	0,2821	0,2826	0,2826	0,2906(2)[201]
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
Os	<i>a</i>	4,453	4,438	4,510	4,486	4,5003(5)
	<i>c</i>	3,190	3,188	3,210	3,202	3,1839(4)
	<i>x</i>	0,3076	0,3078	0,3082	0,3083	0,3081(20)[202]
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
Ir	<i>a</i>	4,472	4,456	4,527	4,497	4,5051(3)
	<i>c</i>	3,155	3,153	3,181	3,173	3,1586(2)
	<i>x</i>	0,3087	0,3088	0,3086	0,3087	0,3077(3)[197]
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
Pt	<i>a</i>	4,527	4,509	4,581	4,550	4,485(1)
	<i>c</i>	3,157	3,155	3,217	3,206	3,130(2)
	<i>x</i>	0,3089	0,3090	0,3094	0,3095	-[203]
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	

Tabelle A.1 – Gitterparameter und Bandlücken von MO_2 -Oxiden in Rutilstruktur.

M		SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	exp
Ti	<i>a</i>	5,055	5,013	5,154	5,089	
	<i>c</i>	3,426	3,438	3,473	3,474	
	<i>x</i>	0,3134	0,3125	0,3126	0,3119	
	BG					
	MO	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	FM(2,0)	
Pb	<i>a</i>	4,972	4,930	5,075	5,018	4,9578(2)
	<i>c</i>	3,407	3,413	3,441	3,441	3,3878(2)
	<i>x</i>	0,3071	0,3068	0,3080	0,3074	0,3067(2)[204]
	BG	0,304(i)	0,888(i)	0,304(i)	0,404(i)	
	MO	NM	NM	NM	NM	
Bi	<i>a</i>	5,097	5,065	5,169	5,119	
	<i>c</i>	3,537	3,533	3,565	3,556	
	<i>x</i>	0,3081	0,3081	0,3081	0,3080	
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	
MAD %		0,35	0,45	0,70	0,66	
MUD %		-0,18	-0,34	0,54	0,39	
MAX %		1,84	1,82	1,83	1,83	
		(x Rh)	(x Rh)	(x Rh)	(x Rh)	

Tabelle A.2: Gitterparameter und Bandlücken von $M_xTi_{1-x}O_2$ in Rutilstruktur. BG=Bandlücke in eV, MO=Magnetische Ordnung: NM=diamagnetisch, FM(X)=ferromagnetisch(*Summierte Spindichte*), AFM(X)=antiferromagnetisch(*Atomspin von M*).

M		$M_{0,5}Ti_{0,5}O_2$				$M_{0,25}Ti_{0,75}O_2$
		SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	SCAN
Sc	<i>a</i>	4,722	4,713	4,767	4,471	4,635
	<i>c</i>	3,072	3,069	3,091	3,080	6,042
	<i>x</i>	0,3131	0,3129	0,3131	0,3126	0,3140
	BG					
	MO	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	NM
V	<i>a</i>	4,510	4,502	4,629	4,601	4,555
	<i>c</i>	2,962	2,960	2,884	2,892	5,893
	<i>x</i>	0,2993	0,2991	0,3000	0,3012	0,2978
	BG					
	MO	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)
Cr	<i>a</i>	4,527	4,516	4,567	4,538	4,542
	<i>c</i>	2,911	2,909	2,932	2,923	5,878
	<i>x</i>	0,3014	0,3011	0,3014	0,3008	0,2976
	BG					
	MO	FM(2,1)	FM(2,1)	FM(1,9)	FM(1,9)	
Mn	<i>a</i>	4,488	4,480	4,546	4,522	4,539
	<i>c</i>	2,904	2,902	5,938	5,825	5,851
	<i>x</i>	0,2995	0,2993	0,3003	0,3000	0,2987
	BG			0,497(d)		1,341(d)
	MO	FM(2,7)	FM(2,7)	AFM ($\pm 2,6$)	AFM ($\pm 2,6$)	FM(2,7)
Fe	<i>a</i>	4,446	4,434	4,549	4,515	4,515
	<i>c</i>	5,801	5,804	5,802	5,795	5,853
	<i>x</i>	0,2972	0,2969	0,3015	0,3004	0,2938
	BG	0,504(i)	0,525(i)			0,469(d)
	MO	AFM ($\pm 1,7$)	AFM ($\pm 1,7$)	AFM ($\pm 2,1$)	AFM ($\pm 2,0$)	FM(1,7)
Co	<i>a</i>	4,458	4,448	4,488	4,462	4,507
	<i>c</i>	2,874	2,873	2,912	2,904	5,858
	<i>x</i>	0,2985	0,2982	0,2986	0,2982	0,2941
	BG					
	MO	FM (0,5/Co)	FM (0,5/Co)	NM	NM	FM(0,7)
Ni	<i>a</i>	4,424	4,404	4,489	4,461	4,511
	<i>c</i>	2,902	2,898	2,930	2,923	5,854
	<i>x</i>	0,2973	0,2970	0,2999	0,2993	0,2959
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Ga	<i>a</i>	4,582	4,572	4,649	4,611	4,580
	<i>c</i>	2,958	2,955	2,989	2,977	5,912
	<i>x</i>	0,3053	0,3050	0,3073	0,3064	0,3050
	BG					
	MO	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	NM	NM

Tabelle A.2 – Gitterparameter und Bandlücken von $M_xTi_{1-x}O_2$ in Rutilstruktur.

M		$M_{0,5}Ti_{0,5}O_2$				$M_{0,25}Ti_{0,75}O_2$
		SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	SCAN
Ge	<i>a</i>	4,521	4,504	4,586	4,556	4,543
	<i>c</i>	2,892	2,887	2,914	2,908	5,872
	<i>x</i>	0,3001	0,2996	0,3018	0,3012	0,2994
	BG	1,702(d)	1,712(d)	1,217(d)	1,240(d)	1,952(d)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Y	<i>a</i>	4,901	4,893	4,939	4,915	4,702
	<i>c</i>	3,215	3,213	3,235	3,223	6,232
	<i>x</i>	0,3230	0,3230	0,3229	0,3225	0,3241
	BG					
	MO	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)
Zr	<i>a</i>	4,721	4,704	4,764	4,744	4,651
	<i>c</i>	3,116	3,112	3,129	3,121	6,069
	<i>x</i>	0,3145	0,3142	0,3142	0,3140	0,3148
	BG	2,552(i)	2,539(i)	2,085(d)	2,109(i)	2,337(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Nb	<i>a</i>	4,725	4,711	4,769	4,749	4,652
	<i>c</i>	2,973	2,967	2,991	2,982	5,952
	<i>x</i>	0,3045	0,3042	0,3043	0,3041	0,3054
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Mo	<i>a</i>	4,699	4,695	4,781	4,758	4,618
	<i>c</i>	2,947	2,936	2,873	2,861	5,957
	<i>x</i>	0,3063	0,3058	0,2988	0,2986	0,3048
	BG					
	MO	FM(1,3)	FM(1,2)	NM	NM	FM(1,3)
Ru	<i>a</i>	4,547	4,539	4,688	4,589	4,952
	<i>c</i>	6,091	6,087	2,964	6,064	5,938
	<i>x</i>	0,3059	0,3059	0,3053	0,3065	0,3022
	BG					
	MO	AFM ($\pm 1,3$)	AFM ($\pm 1,3$)	FM(1,3)	AFM ($\pm 1,0$)	FM(1,4)
Rh	<i>a</i>	4,549	4,532	4,596	4,567	4,592
	<i>c</i>	3,013	3,008	3,039	3,030	5,938
	<i>x</i>	0,3071	0,3069	0,3074	0,3072	0,3022
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Pd	<i>a</i>	4,549	4,532	4,607	4,582	4,583
	<i>c</i>	3,028	3,024	3,053	3,045	5,956
	<i>x</i>	0,3087	0,3085	0,3096	0,3094	0,3068
	BG	0,235(i)	0,242(i)			0,938(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM

Tabelle A.2 – Gitterparameter und Bandlücken von $M_xTi_{1-x}O_2$ in Rutilstruktur.

M	$M_{0,5}Ti_{0,5}O_2$				$M_{0,25}Ti_{0,75}O_2$	
	SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	SCAN	
In	<i>a</i>	4.789	4.778	4.853	4.823	4.664
	<i>c</i>	3.106	3.103	3.135	3.125	6.100
	<i>x</i>	0.3190	0.3187	0.3205	0.3198	0.3179
	BG					
	MO	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)
Sn	<i>a</i>	4,679	4,660	4,743	4,715	4,664
	<i>c</i>	3,068	3,064	3,092	3,084	6,035
	<i>x</i>	0,3130	0,3127	0,3144	0,3139	0,3122
	BG	2,204(d)	2,232(d)	1,640(d)	1,694(d)	2,147(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Sb	<i>a</i>	4,690	4,671	4,767	4,731	4,625
	<i>c</i>	3,125	3,118	3,161	3,150	6,061
	<i>x</i>	0,3084	0,3077	0,3130	0,3120	0,3082
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Te	<i>a</i>	4,814	4,796	4,861	4,828	4,670
	<i>c</i>	3,166	3,160	3,179	3,169	6,150
	<i>x</i>	0,3180	0,3175	0,3178	0,3172	0,3189
	BG	0,900(i)	0,867(i)	0,822(i)	0,776(i)	
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Hf	<i>a</i>	4,698	4,681	4,751	4,732	4,643
	<i>c</i>	3,091	3,087	3,116	3,108	6,041
	<i>x</i>	0,3127	0,3125	0,3132	0,3130	0,3130
	BG	2,532(i)	2,552(i)	2,095(i)	2,122(i)	2,350(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Ta	<i>a</i>	4,700	4,693	4,768	4,749	4,645
	<i>c</i>	3,021	3,016	3,008	2,999	5,969
	<i>x</i>	0,3028	0,3027	0,3018	0,3018	0,3043
	BG					
	MO	FM(0,8)	FM(0,8)	NM	NM	FM(0,7)
W	<i>a</i>	4,762	4,750	4,810	4,788	4,651
	<i>c</i>	2,832	2,824	2,857	2,846	5,879
	<i>x</i>	0,2942	0,2941	0,2946	0,2948	0,2992
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Re	<i>a</i>	4,692	4,680	4,800	4,776	4,614
	<i>c</i>	5,835	5,840	5,691	5,670	5,952
	<i>x</i>	0,3030	0,3033	0,2997	0,2995	0,3057
	BG	0,371(i)	0,371(i)			
	MO	AFM ($\pm 1,4$)	AFM ($\pm 1,4$)	AFM ($\pm 0,5$)	AFM ($\pm 0,5$)	FM(1,2)

Tabelle A.2 – Gitterparameter und Bandlücken von $M_xTi_{1-x}O_2$ in Rutilstruktur.

M		$M_{0,5}Ti_{0,5}O_2$			$M_{0,25}Ti_{0,75}O_2$	
		SCAN	SCAN /rVV10	PBE	PBE /D4	SCAN
Os	<i>a</i>	4,533	4,525	4,678	4,655	4,608
	<i>c</i>	6,193	6,192	2,992	2,983	5,924
	<i>x</i>	0,3055	0,3056	0,3041	0,3041	0,3015
	BG					
	MO	AFM ($\pm 1,1$)	AFM ($\pm 1,1$)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(1,2)
Ir	<i>a</i>	4,543	4,526	4,491	4,565	4,596
	<i>c</i>	3,059	3,056	3,086	3,077	5,935
	<i>x</i>	0,3072	0,3072	0,3073	0,3075	0,3037
	BG					
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Pt	<i>a</i>	4,556	4,540	4,611	4,585	4,596
	<i>c</i>	3,061	3,058	3,088	3,079	5,971
	<i>x</i>	0,3096	0,3095	0,3099	0,3099	0,3074
	BG					1,149(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Tl	<i>a</i>	4,894	4,913	4,973	4,932	4,698
	<i>c</i>	3,146	6,410	3,169	3,161	6,186
	<i>x</i>	0,3268	0,3267	0,3268	0,3275	0,3235
	BG					
	MO	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)	FM(0,9)
Pb	<i>a</i>	4,802	4,780	4,871	4,839	4,676
	<i>c</i>	3,149	3,144	3,178	3,168	6,144
	<i>x</i>	0,3212	0,3207	0,3228	0,3222	0,3206
	BG	1,184(d)	1,243(d)			1,391(d)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM
Bi	<i>a</i>	4,852	4,829	4,912	4,877	4,697
	<i>c</i>	3,229	3,223	3,253	3,242	6,222
	<i>x</i>	0,3241	0,3236	0,3249	0,3243	0,3260
	BG					0,363(i)
	MO	NM	NM	NM	NM	NM

Tabelle A.3: Initiale Atompositionen der Metallatome $M_xTi_{1-x}O_2$ $M=Nb, Ta$ Rutil $2 \times 2 \times 3$ -Superzelle in Einheiten der Gitterparameter $a = b = 9,17332 \text{ \AA}$ und $c = 8,88521 \text{ \AA}$ und CRYSTAL-Konvention $[-0,5,0,5]$.

Atomindex	Rutil			Anatas		
	$x [a]$	$x [b]$	$x [c]$	$x [a]$	$x [b]$	$x [c]$
1	0,000	0,000	0,000	-0,250	-0,167	0,000
2	0,000	0,000	0,333	0,000	0,000	-0,500
3	0,000	0,000	-0,333	0,250	0,167	0,000
4	0,000	-0,500	0,000	-0,500	0,333	-0,500
5	0,000	-0,500	0,333	-0,250	-0,500	0,000
6	0,000	-0,500	-0,333	0,000	-0,333	-0,500
7	-0,500	0,000	0,000	0,250	-0,167	0,000
8	-0,500	0,000	0,333	-0,500	0,000	-0,500
9	-0,500	0,000	-0,333	-0,250	0,167	0,000
10	-0,500	-0,500	0,000	0,000	0,333	-0,500
11	-0,500	-0,500	0,333	0,250	-0,500	0,000
12	-0,500	-0,500	-0,333	-0,500	-0,333	-0,500
13	-0,250	-0,250	-0,167	0,000	-0,167	-0,250
14	-0,250	-0,250	0,167	0,250	0,000	0,250
15	-0,250	-0,250	-0,500	-0,500	0,167	-0,250
16	-0,250	0,250	-0,167	-0,250	0,333	0,250
17	-0,250	0,250	0,167	0,000	-0,500	-0,250
18	-0,250	0,250	-0,500	0,250	-0,333	0,250
19	0,250	-0,250	-0,167	-0,500	-0,167	-0,250
20	0,250	-0,250	0,167	-0,250	0,000	0,250
21	0,250	-0,250	-0,500	0,000	0,167	-0,250
22	0,250	0,250	-0,167	0,250	0,333	0,250
23	0,250	0,250	0,167	-0,500	-0,500	-0,250
24	0,250	0,250	-0,500	-0,250	-0,333	0,250

Tabelle A.4: Anzahl der ersetzten Atome $y(M)$ in $M_yTi_{24-y}O_{32}$ mit Bezug auf die Atome in A.3 in Rutil und Anatas $M_xTi_{1-x}O_2$.

$y(M)$	$x(M)$	Atomindex (Rutil)	Atomindex (Anatas)
1	0,042	1	1
2	0,083	15, 22	1, 10
4	0,167	15, 16, 19, 24	1, 8, 15, 16
6	0,250	8, 11, 15, 18, 19, 22	1, 2, 3, 15, 20, 22
8	0,333	3, 6, 9, 12, 14, 17, 20, 23	2, 7, 9, 12, 15, 17, 20, 22
10	0,417	1, 4, 8, 9, 11, 13, 16, 18, 20, 23	1, 2, 7, 9, 12, 15, 17, 19, 20, 22
12	0,500	1, 4, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 20, 23	1, 2, 3, 7, 9, 12, 15, 17, 19, 20, 22, 24

A.2 Zinkferrit

Tabelle A.5: Details zur Oberflächenkonstruktion: Anzahl an atomaren Schichten in Abb. 6.3/6.4, resultierende Besetzung, eventuell benötigte Matrix zur Erweiterung des Modells in xy -Richtung, Art und Anzahl der entfernten Atome sowie resultierende Anzahl an Formeleinheiten, FE, pro Lage.

Name	Atomare Schichten	Atome	Superzelle	Entfernte Atome	FE pro Lage
(100) Zn	2–6	Zn/ O O / Fe Fe/ O O / Zn	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	2 Zn	2
(100) Fe	4–8	Fe Fe / O O Zn / O O / Fe Fe/	keine	2 Fe	1
(110) mix	2–6	O Zn O Fe O Zn O Fe/ O O / Fe Fe / O O O Zn O Fe O Zn O Fe	keine	2 Zn, 2 Fe, 4 O	2
(110) Fe	4–8	Fe Fe / O O O Zn O Fe O Zn O Fe O O / Fe Fe	keine	2 Fe	2
(111) Zn(Fe)	8–17	Fe / Zn/ O O O/ O/ Fe Fe Fe/ O/ O O O/ Zn/ Fe	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	2 Fe	2
(100) _i Zn(oct)	2–6	Fe/ O O/Zn Fe/ O O /Fe / O O Zn Fe/ O O/ Fe	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	2Fe	2
(100) _i Fe(tet)	8–17	Zn Zn/ O O/ Fe O O/ Fe Fe/ O O/ Fe / O O/ Zn Zn	keine	2 Zn	1
(111) _i Fe(Zn)	8–17	Zn/ Fe/ O O O / O Fe Zn Fe/ O/ O O O/ Fe/ Zn	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$	2 Zn	2

Tabelle A.6: Konvergierte Oberflächenmodelle der ZnFe_2O_4 -Oberflächen für ddsc-PW1PW/rev2(*) Einzel-punkrechnungen mit Anzahl (n) der ZnFe_2O_4 -Lagen und Atome.

Name	n(Lagen)	n(Atome)	z_{unrlx} [Å]	z_{rlx} [Å]
(100) Zn	8	112	16,890	15,121
(100) Fe	8	56	16,890	17,439
(110) mix	7	98	20,900	21,183
(110) Fe	7	98	20,900	20,814
(111) Zn(Fe)	8	112	19,502	19,145
(100) _i Zn(okt)	5	70	21,015	21,533
(100) _i Fe(tet)	7	98	14,710	12,897
(111) _i Fe(Zn)	8	112	19,412	19,019

Tabelle A.7: Initiale Atompositionen der Metalle der ZnFe_2O_4 -(100)-Oberflächenmodelle zur Untersuchung der Bandpositionen in Einheiten des Gitterparameters a und CRYSTAL-Konvention $[-0,5,0,5]$.

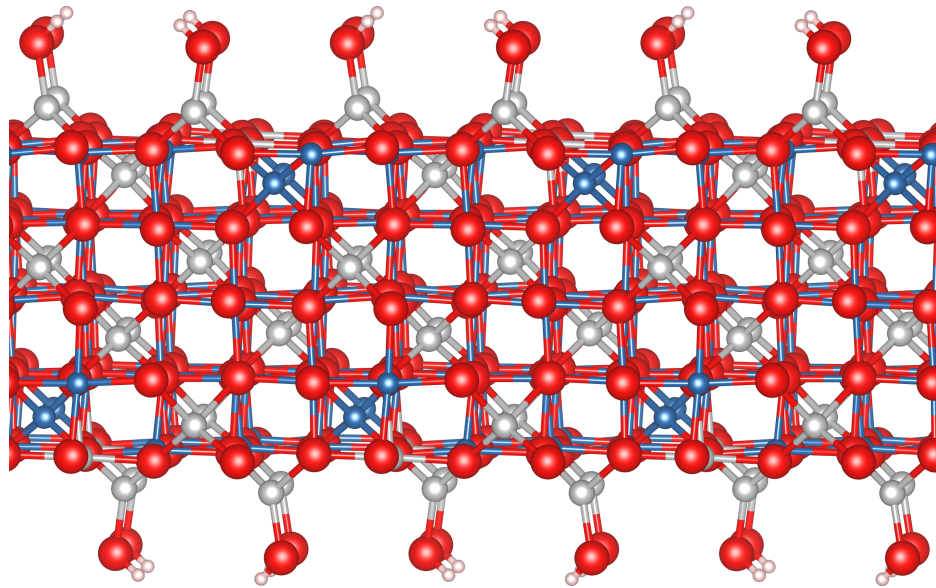
Atomindex	$x [a]$	$y [a]$	$z [a]$	Symmetrieäquivalentes Atom
1	-0,125	-0,125	0,625	31
2	0,375	0,375	0,625	32
3	-0,375	-0,375	0,500	28
4	0,125	0,125	0,500	27
5	0,375	-0,125	0,500	30
6	-0,125	0,375	0,500	29
7	-0,375	0,125	0,375	25
8	0,125	-0,375	0,375	26
9	0,375	0,375	0,250	21
10	-0,125	-0,125	0,250	22
11	-0,375	-0,375	0,250	23
12	0,125	0,125	0,250	24
13	-0,250	0,250	0,125	19
14	0,250	-0,250	0,125	20
15	0,000	-0,500	0,000	16
16	-0,500	0,000	0,000	15
17	-0,500	0,250	0,000	-
18	0,000	-0,250	0,000	-
19	0,250	-0,500	-0,125	13
20	-0,250	0,000	-0,125	14
21	-0,250	-0,250	-0,250	9
22	0,250	0,250	-0,250	10
23	-0,500	-0,500	-0,250	11
24	0,000	0,000	-0,250	12
25	-0,500	-0,250	-0,375	7
26	0,000	0,250	-0,375	8
27	-0,250	-0,500	-0,500	4
28	0,250	0,000	-0,500	3
29	-0,250	0,250	-0,500	6
30	0,250	-0,250	-0,500	5
31	-0,500	0,000	-0,625	1
32	0,000	-0,500	-0,625	2

Tabelle A.8: LUCO/CBM-Positionen von ZnFe_2O_4 -(100)-Oberflächenmodellen in eV und V(SHE) mit einem geschätzten Fehler von $\pm 0,1$ eV im Vakuum, mit impliziter Solvation für Bulk-Wasser, $\text{H}_2\text{O}_{\text{Bulk}}$, und Wasser an Grenzflächen, $\text{H}_2\text{O}_{\text{GF}}$. VASP-sc-PW1PW, 450 eV Cutoff und 20 Å Vakuum.

	LUCO/CBM in eV						LUCO/CBM in V(SHE)					
	Vakuum		$\text{H}_2\text{O}_{\text{Bulk}}$		$\text{H}_2\text{O}_{\text{GF}}$		Vakuum		$\text{H}_2\text{O}_{\text{Bulk}}$		$\text{H}_2\text{O}_{\text{GF}}$	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
frei	-3,7	-3,6	-3,1	-3,1	-3,5	-3,4	-0,8	-0,9	-1,3	-1,4	-0,9	-1,0
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	-5,2	-5,2	-3,4	-3,4	-4,6	-4,6	0,7	0,7	-1,0	-1,0	0,2	0,2
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ -anti1	-5,4	-5,4	-3,5	-3,5	-4,7	-4,7	0,9	0,9	-0,9	-0,9	0,3	0,3
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ -anti2	-4,7	-4,7	-3,4	-3,4	-4,3	-4,2	0,3	0,3	-1,1	-1,1	-0,2	-0,2
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-5,0	-5,0	-3,6	-3,6	-4,5	-4,5	0,5	0,5	-0,9	-0,9	0,1	0,1
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti1	-5,1	-5,1	-3,4	-3,4	-4,6	-4,6	0,7	0,7	-1,0	-1,0	0,2	0,2
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti2	-4,8	-5,0	-3,1	-3,3	-4,3	-4,4	0,4	0,5	-1,3	-1,1	-0,2	0,0
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti3	-4,5	-4,6	-3,4	-3,4	-4,3	-4,4	0,0	0,2	-1,1	-1,1	-0,2	-0,1

Tabelle A.9: HOCO/VBM-Positionen von ZnFe_2O_4 -(100)-Oberflächenmodellen in eV und V(SHE) mit einem geschätzten Fehler von $\pm 0,1$ eV im Vakuum, mit impliziter Solvation für Bulk-Wasser, $\text{H}_2\text{O}_{\text{Bulk}}$, und Wasser an Grenzflächen, $\text{H}_2\text{O}_{\text{GF}}$. VASP-sc-PW1PW, 450 eV Cutoff und 20 Å Vakuum.

	HOCO/VBM in eV						HOCO/VBM in V(SHE)					
	Vakuum		$\text{H}_2\text{O}_{\text{Bulk}}$		$\text{H}_2\text{O}_{\text{GF}}$		Vakuum		$\text{H}_2\text{O}_{\text{Bulk}}$		$\text{H}_2\text{O}_{\text{GF}}$	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
frei	-6,2	-6,2	-5,8	-5,8	-6,1	-6,1	1,8	1,8	1,3	1,3	1,6	1,6
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	-8,0	-8,0	-6,3	-6,3	-7,4	-7,4	3,5	3,5	1,8	1,8	3,0	3,0
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ -anti1	-8,2	-8,2	-6,5	-6,5	-7,6	-7,6	3,8	3,8	2,0	2,0	3,2	3,2
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ -anti2	-7,6	-7,6	-6,3	-6,3	-7,2	-7,2	3,2	3,2	1,9	1,9	2,7	2,8
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-6,8	-6,8	-5,6	-5,6	-6,4	-6,4	2,4	2,4	1,2	1,2	2,0	2,0
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti1	-7,0	-6,9	-5,2	-5,2	-6,4	-6,3	2,5	2,4	0,8	0,8	2,0	1,9
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti2	-6,8	-6,8	-5,2	-5,2	-6,3	-6,3	2,4	2,4	0,7	0,7	1,8	1,8
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ -anti3	-5,9	-6,1	-5,6	-5,6	-5,8	-6,0	1,5	1,7	1,1	1,1	1,4	1,6



(a) Zn(OH)_2 -anti1

Abbildung A.1: Optimierte Strukturen der ZnFe_2O_4 -(100)-Oberfläche mit adsorbiertem Zn(OH)_2 . O in rot, H in rosa, Zn in grau und Fe in blau. Bild aus Bauerfeind, Bredow[235], doi:10.1007/s43630-022-00201-7 unter CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

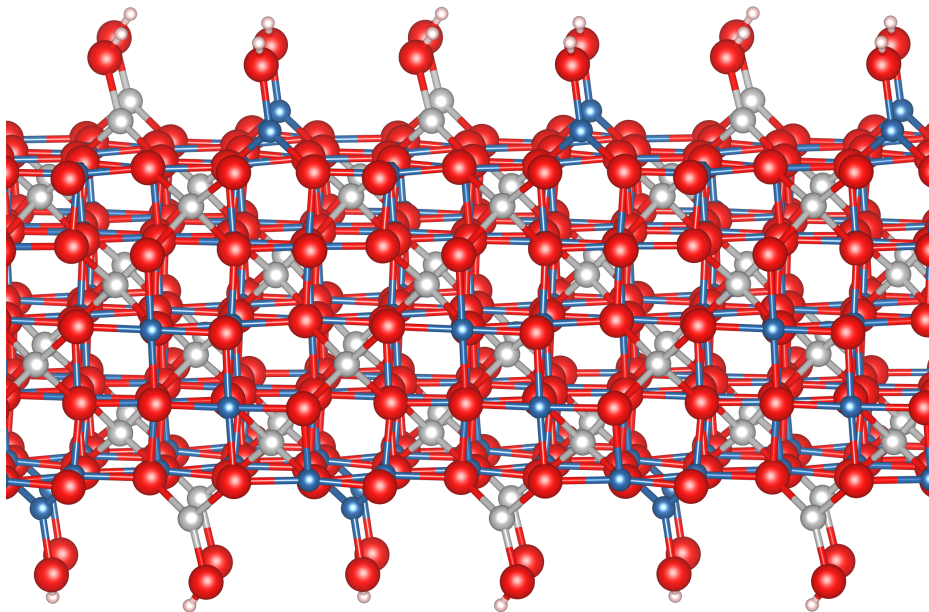
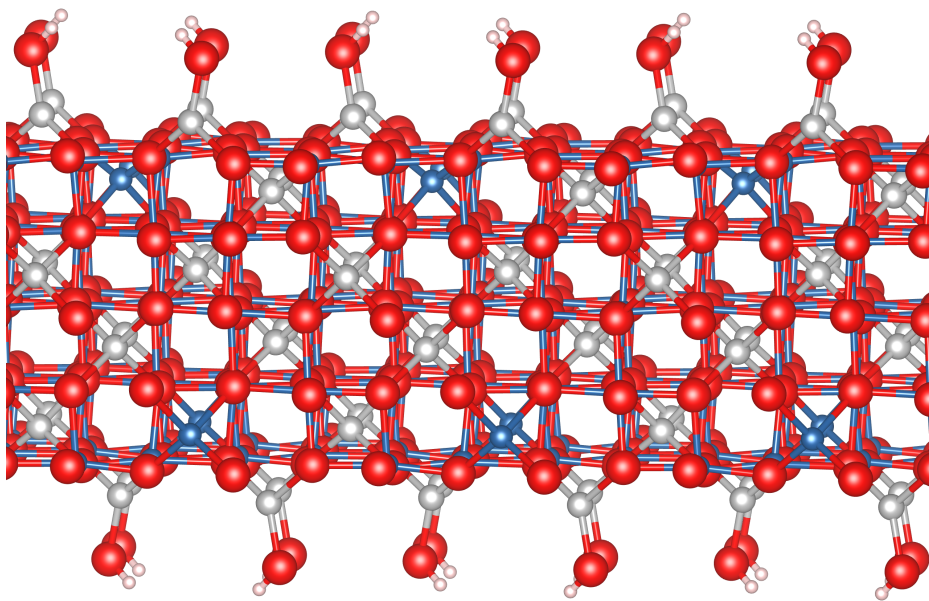
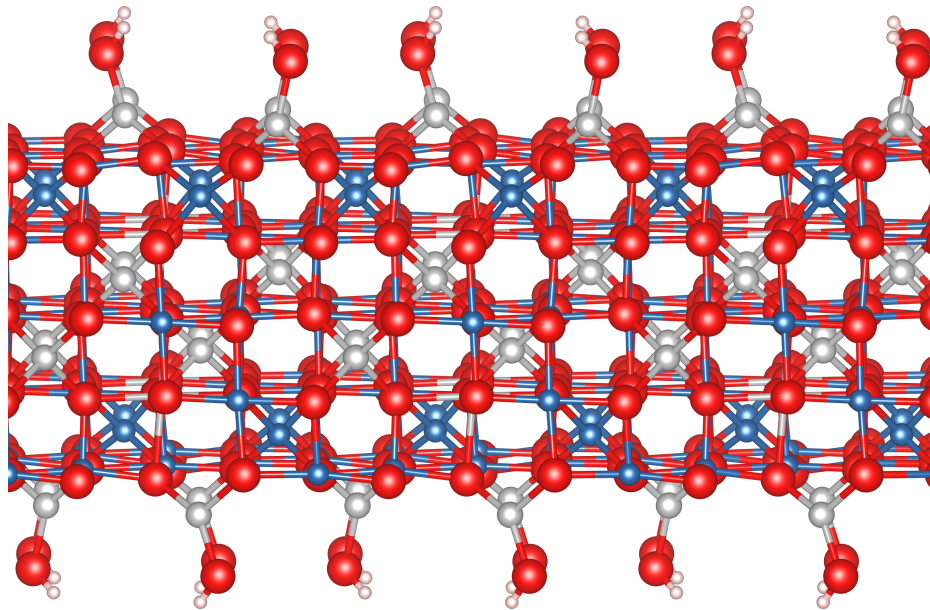
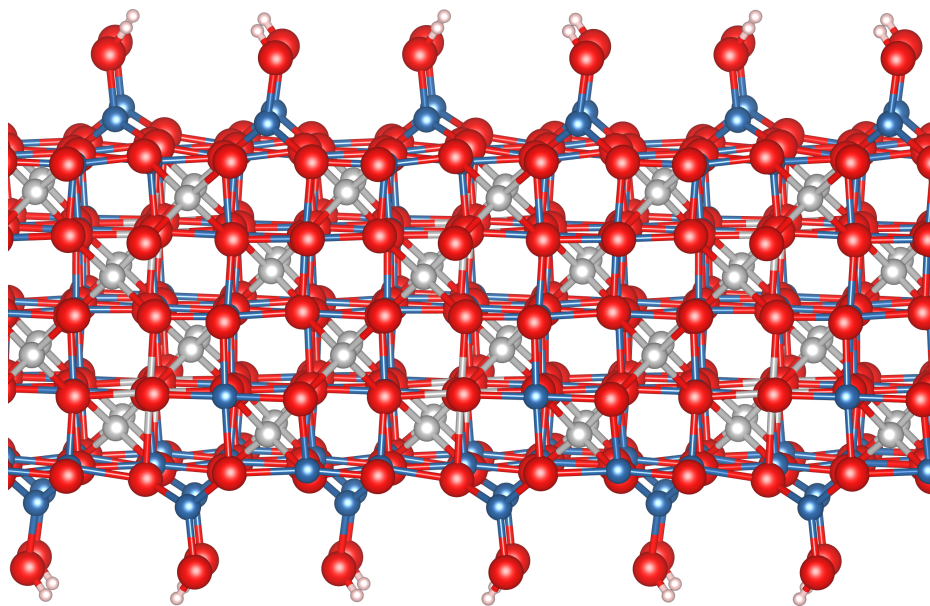
(a) Fe(OH)_2 (b) $\text{Fe(OH)}_2\text{-anti1}$

Abbildung A.2: Optimierte Strukturen der ZnFe_2O_4 -(100)-Oberfläche mit adsorbiertem Fe(OH)_2 . O in rot, H in rosa, Zn in grau und Fe in blau. Bild aus Bauerfeind, Bredow[235], doi:10.1007/s43630-022-00201-7 unter CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.



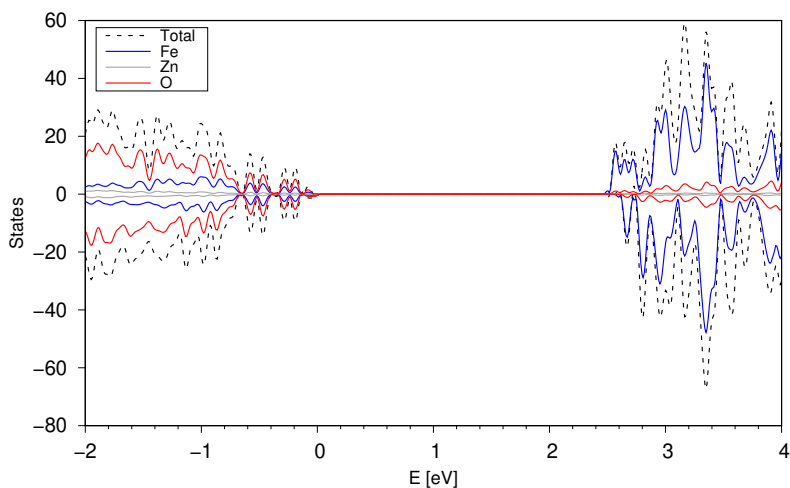
(a) Fe(OH)₂-anti2



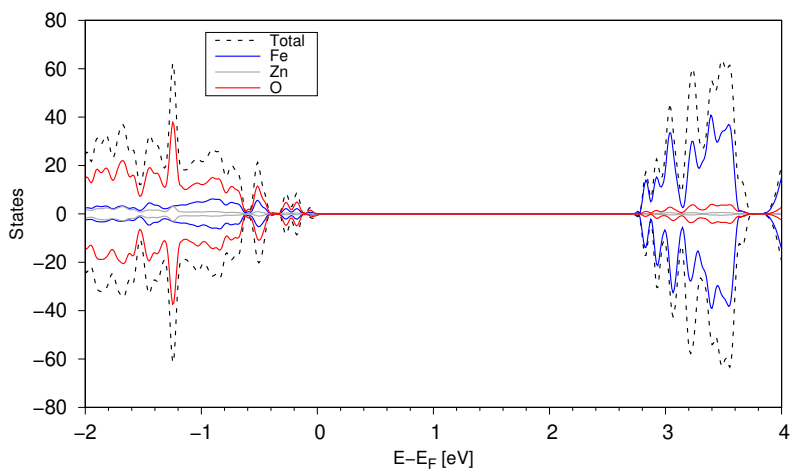
(b) Zn(OH)₂-anti3

Abbildung A.3: Optimierte Strukturen der ZnFe₂O₄-(100)-Oberfläche mit adsorbiertem Fe(OH)₂. O in rot, H in rosa, Zn in grau und Fe in blau. Bilder aus Bauerfeind, Bredow[235], doi:10.1007/s43630-022-00201-7 unter CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

A.3 Projizierte Zustandsdichten mit Solvatationskorrektur für Bulk-Wasser

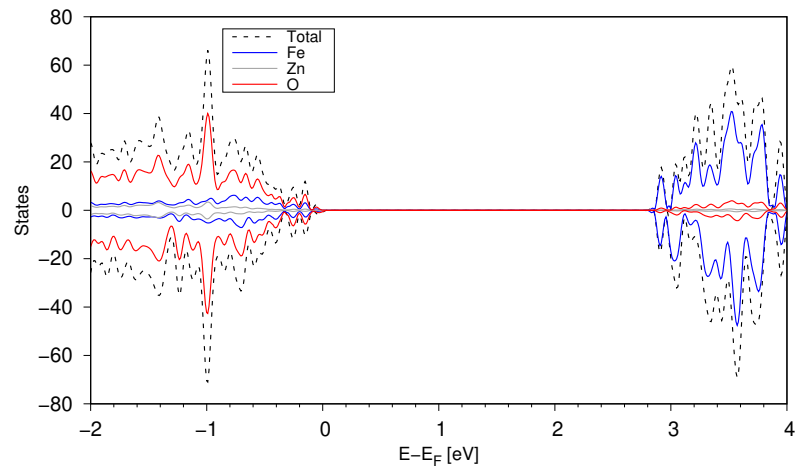


(a) Freie Oberfläche.

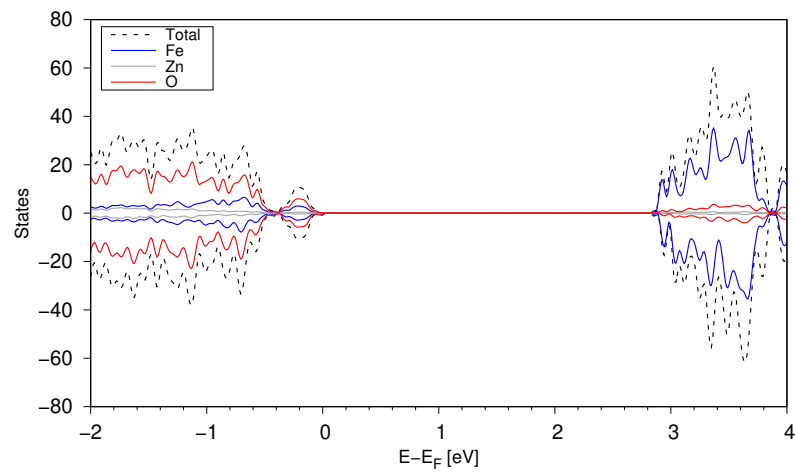


(b) Zn(OH)_2 .

Abbildung A.4: Projizierte Zustandsdichten der freien (100)-Oberfläche von ZnFe_2O_4 und bei Adsorption von Zn(OH)_2 mit VASP, ddsc-PW1PW , $E_{\text{cut}}=450$ eV, 20 \AA Vakuum, $\epsilon_{BK}=78,4$. Bilder aus Bauerfeind, Bredow[235], doi:10.1007/s43630-022-00201-7 unter CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

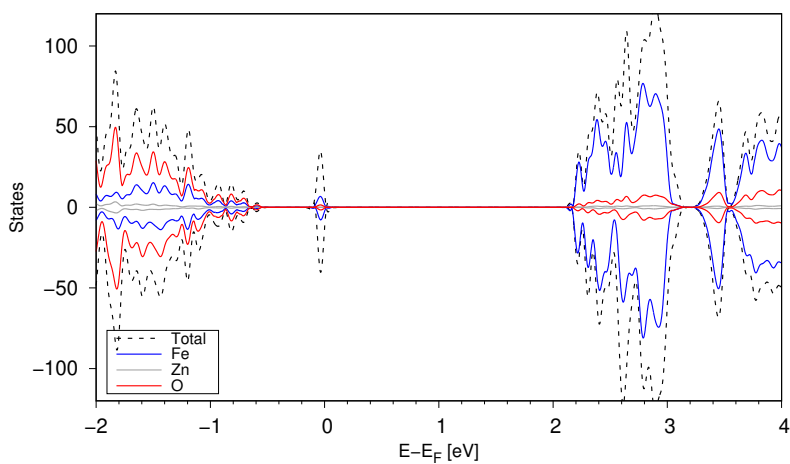


(a) Zn(OH)_2 -anti1.

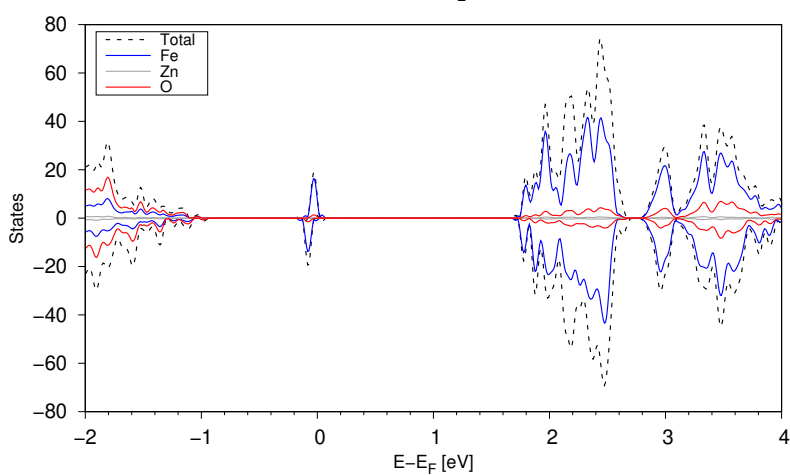


(b) Zn(OH)_2 -anti2.

Abbildung A.5: Projizierte Zustandsdichten der (100)-Oberfläche von ZnFe_2O_4 bei Adsorption von Zn(OH)_2 mit VASP, ddsc-PW1PW, $E_{cut}=450$ eV, 20 \AA Vakuum, $\epsilon_{BK}=78,4$. Bilder aus Bauerfeind, Bredow[235], doi:10.1007/s43630-022-00201-7 unter CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

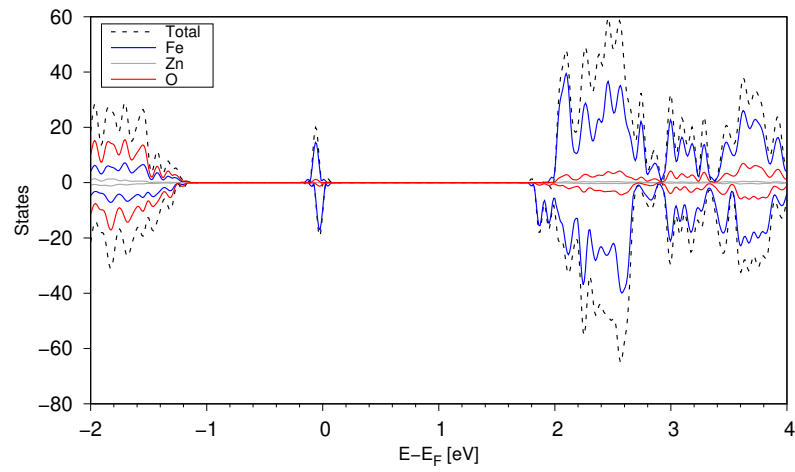


(a) Fe(OH)_2 .

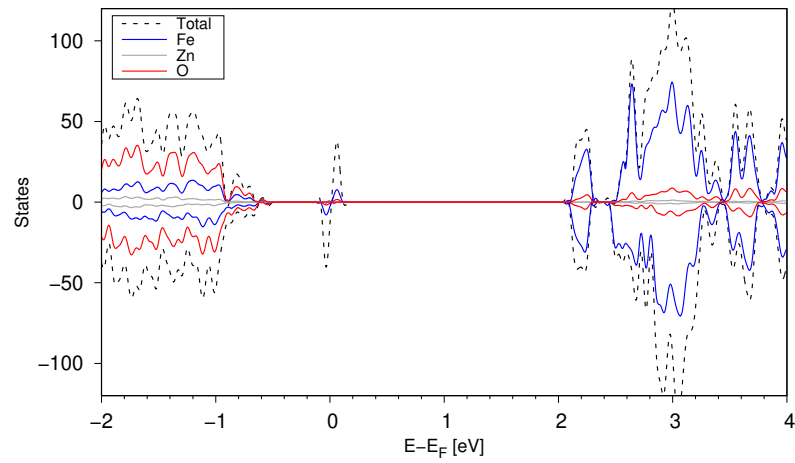


(b) $\text{Fe(OH)}_2\text{-anti1}$.

Abbildung A.6: Projizierte Zustandsdichten der (100)-Oberfläche von ZnFe_2O_4 bei Adsorption von Fe(OH)_2 mit VASP, sddsc-PW1PW, $E_{cut}=450$ eV, 20 \AA Vakuum, $\epsilon_{BK}=78,4$. Bilder aus Bauerfeind, Bredow[235], doi:10.1007/s43630-022-00201-7 unter CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.



(a) Fe(OH)_2 -anti2.



(b) Fe(OH)_2 -anti3.

Abbildung A.7: Projizierte Zustandsdichten der (100)-Oberfläche von ZnFe_2O_4 bei Adsorption von Fe(OH)_2 mit VASP, ddsc-PW1PW, $E_{\text{cut}}=450$ eV, 20 \AA Vakuum, $\epsilon_{BK}=78,4$. Bilder aus Bauerfeind, Bredow[235], doi:10.1007/s43630-022-00201-7 unter CC BY 4.0-Lizenz, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Literatur

- [1] J. M. M. Arcos und D. M. F. Santos, *The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production*, *Gases* **3** (2023) 25.
- [2] D. Franke, M. Blumenberg und M. Pein, *Wasserstoffvorkommen im geologischen Untergrund*, *Commodity Top News* **63** (2020) 1.
- [3] D. Bastian, M. Liedtke, M. Schmidt, M. Schmitz und V. Tremareva, *Mineralische Rohstoffe für die Wasserelektrolyse*, 2022.
- [4] E. Drobner, H. Huber, G. Wächtershäuser, D. Rose und K. O. Stetter, *Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions*, *Nature* **346** (1990) 742.
- [5] A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A. B. Hansen, J. B. Hansen, B. V. Mathiesen und M. B. Mogensen, *Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis*, *Sci.* **370** (2020) eaba6118.
- [6] D. Henkensmeier, M. Najibah, C. Harms, J. Žitka, J. Hnát und K. Bouzek, *Overview: State-of-the art commercial membranes for anion exchange membrane water electrolysis*, *J. Electrochem. En. Conv. Stor.* **18** (2021).
- [7] J. Song, C. Wei, Z.-F. Huang, C. Liu, L. Zeng, X. Wang und Z. J. Xu, *A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts*, *Chem. Soc. Rev.* **49** (7 2020) 2196.
- [8] N.-T. Suen, S.-F. Hung, Q. Quan, N. Zhang, Y.-J. Xu und H. M. Chen, *Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives*, *Chem. Soc. Rev.* **46** (2 2017) 337.
- [9] G. Zhao, M. R. Kraglund, H. L. Frandsen, A. C. Wulff, S. H. Jensen, M. Chen und C. R. Graves, *Life cycle assessment of H₂O electrolysis technologies*, *Int. J. Hydrog. Energy* **45** (2020) 23765, ISSN: 0360-3199.
- [10] J. Brauns und T. Turek, *Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review*, *Processes* **8** (2020).
- [11] B. You und Y. Sun, *Chalcogenide and Phosphide Solid-State Electrocatalysts for Hydrogen Generation*, *ChemPlusChem* **81** (2016) 1045.
- [12] G. C. Anderson, B. S. Pivovar und S. M. Alia, *Establishing Performance Baselines for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Electrolytes*, *J. Electrochem. Soc.* **167** (2020) 044503.
- [13] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel und D. Stolten, *A comprehensive review on PEM water electrolysis*, *Int. J. Hydrog. Energy* **38** (2013) 4901.

- [14] M. S. Cha, J. E. Park, S. Kim, S.-H. Han, S.-H. Shin, S. H. Yang, T.-H. Kim, D. M. Yu, S. So, Y. T. Hong, S. J. Yoon, S.-G. Oh, S. Y. Kang, O.-H. Kim, H. S. Park, B. Bae, Y.-E. Sung, Y.-H. Cho und J. Y. Lee, *Poly(carbazole)-based anion-conducting materials with high performance and durability for energy conversion devices*, Energy Environ. Sci. **13** (10 2020) 3633.
- [15] D. Li, E. J. Park, W. Zhu, Q. Shi, Y. Zhou, H. Tian, Y. Lin, A. Serov, B. Zulevi, E. D. Baca u. a., *Highly quaternized polystyrene ionomers for high performance anion exchange membrane water electrolyzers*, Na. Energy **5** (2020) 378.
- [16] D. Li, A. R. Motz, C. Bae, C. Fujimoto, G. Yang, F.-Y. Zhang, K. E. Ayers und Y. S. Kim, *Durability of anion exchange membrane water electrolyzers*, Energy Environ. Sci. **14** (6 2021) 3393.
- [17] A. Eftekhari, *Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*, Int. J. Hydrog. Energy **42** (2017) 11053.
- [18] G. M. Mudd, *Key trends in the resource sustainability of platinum group elements*, Ore Geol. Rev. **46** (2012) 106, ISSN: 0169-1368.
- [19] M. Bernt, A. Siebel und H. A. Gasteiger, *Analysis of voltage losses in PEM water electrolyzers with low platinum group metal loadings*, J. Electrochem. Soc. **165** (2018) F305.
- [20] T. Reier, H. N. Nong, D. Teschner, R. Schlögl und P. Strasser, *Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environments – Reaction Mechanisms and Catalysts*, Adv. Energy Mater. **7** (2017) 1601275.
- [21] L. Hunt, *A history of iridium*, Platin. Met. Rev. **31** (1987) 32.
- [22] R. H. Mitchell und R. R. Keays, *Abundance and distribution of gold, palladium and iridium in some spinel and garnet lherzolites: implications for the nature and origin of precious metal-rich intergranular components in the upper mantle*, Geochim. Cosmochim. Acta **45** (1981) 2425.
- [23] S. J. Parry, *Abundance and distribution of palladium, platinum, iridium and gold in some oxide minerals*, Chem. Geol. **43** (1984) 115.
- [24] *Die Nationale Wasserstoffstrategie*, 2020.
- [25] F. Marscheider-Weidemann, S. Langkau, S.-J. Baur, M. Billaud, O. Deubzer, E. Eberling, L. Erdmann, M. Haendel, M. Krail, A. Loibl, F. Maisel, M. Marwede, C. Neef, M. Neuwirth, L. Rostek, J. Rückschloss, S. Shirinzadeh, D. Stijepic, L. Tercero Espinoza und M. Tippner, *Rohstoffe für Zukunftstechnologien 2021*, 2021.
- [26] L. Castanheira, W. O. Silva, F. H. Lima, A. Crisci, L. Dubau und F. Maillard, *Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere*, ACS Catal. **5** (2015) 2184.
- [27] E. Antolini und E. Gonzalez, *Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts*, Solid State Ionics **180** (2009) 746, ISSN: 0167-2738.

- [28] Y. Cao, J. Romero, J. P. Olson, M. Degroote, P. D. Johnson, M. Kieferová, I. D. Kivlichan, T. Menke, B. Peropadre, N. P. D. Sawaya, S. Sim, L. Veis und A. Aspuru-Guzik, *Quantum Chemistry in the Age of Quantum Computing*, Chem. Rev. **119** (2019) 10856.
- [29] B. Bauer, S. Bravyi, M. Motta und G. K.-L. Chan, *Quantum Algorithms for Quantum Chemistry and Quantum Materials Science*, Chem. Rev. **120** (2020) 12685.
- [30] M. Frisch, J. Laun, J. Marquardt, A. Arinchtin, K. Bauerfeind, D. Bernsmeier, M. Bernicke, T. Bredow und R. Kraehnert, *Bridging experiment and theory: enhancing the electrical conductivities of soft-templated niobium-doped mesoporous titania films*, Phys. Chem. Chem. Phys. **23** (5 2021) 3219.
- [31] J. Laun, *Quantenchemische Untersuchung von Katalysator-Trägermaterialien*, PhD: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2023.
- [32] A. Gomer und T. Bredow, *Effect of Doping on Rutile TiO₂ Surface Stability and Crystal Shapes*, ChemistryOpen **11** (2022) e202200077.
- [33] A. Fujishima und K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, nature **238** (1972) 37.
- [34] H. M. Chen, C. K. Chen, R.-S. Liu, L. Zhang, J. Zhang und D. P. Wilkinson, *Nano-architecture and material designs for water splitting photoelectrodes*, Chem. Soc. Rev. **41** (17 2012) 5654.
- [35] F. E. Osterloh, *Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting*, Chem. Soc. Rev. **42** (6 2013) 2294.
- [36] C. Lohaus, A. Klein und W. Jaegermann, *Limitation of Fermi level shifts by polaron defect states in hematite photoelectrodes*, Nat. Commun. **9** (2018) 4309.
- [37] Y. Matsumoto, *Energy Positions of Oxide Semiconductors and Photocatalysis with Iron Complex Oxides*, J. Solid State Chem. **126** (1996) 227, ISSN: 0022-4596.
- [38] D. H. Taffa, R. Dillert, A. C. Ulpe, K. C. Bauerfeind, T. Bredow, D. W. Bahnemann und M. Wark, *Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites (M_xFe_{3-x}O₄) for water splitting: a mini-review*, J. Photonics Energy **7** (2016) 012009.
- [39] E. J. Baerends, O. V. Gritsenko und R. van Meer, *The Kohn–Sham gap, the fundamental gap and the optical gap: the physical meaning of occupied and virtual Kohn–Sham orbital energies*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (39 2013) 16408.
- [40] E. J. Baerends, *Density functional approximations for orbital energies and total energies of molecules and solids*, J. Chem. Phys. **149** (2018) 054105.
- [41] A. Erba, *Self-consistent hybrid functionals for solids: A fully-automated implementation*, J. Condens. Matter Phys. **29** (2017) 314001.

- [42] A. C. Ulpe, K. C. Bauerfeind und T. Bredow, *Influence of spin state and cation distribution on stability and electronic properties of ternary transition-metal oxides*, ACS Omega **4** (2019) 4138.
- [43] A. C. Ulpe, *Quantenchemische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Ferriten*, PhD: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2021, URL: <https://hdl.handle.net/20.500.11811/9173>.
- [44] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro u. a., *Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL*, WIREs Comput. Mol. Sci. **8** (2018) e1360.
- [45] G. Kresse und J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Phys. Rev. B **54** (1996) 11169.
- [46] P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953.
- [47] G. Kresse und D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B **59** (1999) 1758.
- [48] L. Kantorovich, *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*, 1. Aufl., Fundamental Theories of Physics Nr 136, Dordrecht: Springer, 2004.
- [49] H. J. Monkhorst und J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13** (12 1976) 5188.
- [50] W. Kohn, *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*, Rev. Mod. Phys. **71** (5 1999) 1253.
- [51] P. Hohenberg und W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136** (3B 1964) B864.
- [52] W. Kohn und L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140** (4A 1965) A1133.
- [53] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, New York: Dover Publications, Inc, 1996.
- [54] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Aufl., Chichester: John Wiley & Sons, 2007.
- [55] J. Sun, A. Ruzsinszky und J. P. Perdew, *Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional*, Phys. Rev. Lett. **115** (2015) 036402.
- [56] J. P. Perdew und K. Schmidt, *Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy*, AIP Conference Proceedings **577** (2001) 1.

- [57] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- [58] J. P. Perdew und Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244.
- [59] Y. Zhao und D. G. Truhlar, *A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions*, J. Chem. Phys. **125** (2006) 194101.
- [60] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov und G. E. Scuseria, *Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids*, Phys. Rev. Lett. **91** (14 2003) 146401.
- [61] J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew und J. Sun, *Accurate and Numerically Efficient r2SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation*, J. Phys. Chem. Lett. **11** (2020) 8208.
- [62] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. **98** (1993) 5648.
- [63] C. Adamo und V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*, J. Chem. Phys. **110** (1999) 6158.
- [64] C. Adamo und V. Barone, *Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPWIPW models*, J. Chem. Phys. **108** (1998) 664.
- [65] T. Bredow und A. R. Gerson, *Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO*, Phys. Rev. B **61** (2000) 5194.
- [66] J. H. Skone, M. Govoni und G. Galli, *Self-consistent hybrid functional for condensed systems*, Phys. Rev. B **89** (2014) 195112.
- [67] J. H. Skone, M. Govoni und G. Galli, *Nonempirical range-separated hybrid functionals for solids and molecules*, Phys. Rev. B **93** (23 2016) 235106.
- [68] S. Grimme, *Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation*, J. Chem. Phys. **124** (2006) 034108.
- [69] J. P. Perdew, *Climbing the ladder of density functional approximations*, MRS Bulletin **38** (2013) 743.
- [70] J. Paier, *Hybrid Density Functionals Applied to Complex Solid Catalysts: Successes, Limitations, and Prospects*, Catal. Lett. **146** (2016) 861.
- [71] Y. M. Niquet, M. Fuchs und X. Gonze, *Exchange-correlation potentials in the adiabatic connection fluctuation-dissipation framework*, Phys. Rev. A **68** (3 2003) 032507.

- [72] J. F. Dobson und T. Gould, *Calculation of dispersion energies*, J. Phys. Cond. Mat. **24** (2012) 073201.
- [73] M. Cococcioni,
„The LDA+U Approach: A Simple Hubbard Correction for Correlated Ground States“,
E. Koch, F. Anders und M. Jarrell, *Correlated Electrons: From Models to Materials*,
hrsg. von E. Pavarini, Bd. 2,
Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zenralbibliothek, Verlag.
- [74] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli und M. Cococcioni,
Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems,
International Journal of Quantum Chemistry **114** (2014) 14.
- [75] J. Hubbard und B. H. Flowers, *Electron correlations in narrow energy bands*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **276** (1963) 238.
- [76] J. Hubbard und B. H. Flowers,
Electron correlations in narrow energy bands. II. The degenerate band case, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **277** (1964) 237.
- [77] J. Hubbard und B. H. Flowers,
Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **281** (1964) 401.
- [78] J. Hubbard und B. H. Flowers,
Electron correlations in narrow energy bands - IV. The atomic representation, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **285** (1965) 542.
- [79] J. Hubbard und B. H. Flowers, *Electron correlations in narrow energy bands V. A perturbation expansion about the atomic limit*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **296** (1967) 82.
- [80] I. G. Austin und N. F. Mott, *Metallic and Nonmetallic Behavior in Transition Metal Oxides*, Science **168** (1970) 71.
- [81] V. I. Anisimov, J. Zaanen und O. K. Andersen,
Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, Phys. Rev. B **44** (3 1991) 943.
- [82] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov und J. Zaanen, *Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*, Phys. Rev. B **52** (8 1995) R5467.
- [83] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys und A. P. Sutton,
Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study, Phys. Rev. B **57** (3 1998) 1505.
- [84] M. Cococcioni und S. de Gironcoli, *Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method*, Phys. Rev. B **71** (3 2005) 035105.
- [85] A. Jain, G. Hautier, S. P. Ong, C. J. Moore, C. C. Fischer, K. A. Persson und G. Ceder,
Formation enthalpies by mixing GGA and GGA + U calculations, Phys. Rev. B **84** (4 2011) 045115.

- [86] L. Wang, T. Maxisch und G. Ceder, *Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA + U framework*, Phys. Rev. B **73** (19 2006) 195107.
- [87] G. Sai Gautam und E. A. Carter, *Evaluating transition metal oxides within DFT-SCAN and SCAN + U frameworks for solar thermochemical applications*, Phys. Rev. Materials **2** (9 2018) 095401.
- [88] O. Y. Long, G. Sai Gautam und E. A. Carter, *Evaluating optimal U for 3d transition-metal oxides within the SCAN+U framework*, Phys. Rev. Materials **4** (4 2020) 045401.
- [89] E. Caldeweyher, C. Bannwarth und S. Grimme, *Extension of the D3 dispersion coefficient model*, J. Chem. Phys. **147** (2017) 034112.
- [90] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth und S. Grimme, *A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction*, J. Chem. Phys. **150** (2019) 154122.
- [91] E. Caldeweyher, J.-M. Mewes, S. Ehlert und S. Grimme, *Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems*, Phys. Chem. Chem. Phys. **22** (2020) 8499.
- [92] J. Klimeš, D. R. Bowler und A. Michaelides, *Chemical accuracy for the van der Waals density functional*, J. Phys. Cond. Mat. **22** (2009) 022201.
- [93] J. Klimeš, D. R. Bowler und A. Michaelides, *Van der Waals density functionals applied to solids*, Phys. Rev. B **83** (2011) 195131.
- [94] H. Peng, Z.-H. Yang, J. P. Perdew und J. Sun, *Versatile van der Waals density functional based on a meta-generalized gradient approximation*, Phys. Rev. X **6** (2016) 041005.
- [95] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, J. Chem. Phys. **132** (2010) 154104.
- [96] S. Grimme, S. Ehrlich und L. Goerigk, *Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory*, J. Computat. Chem. **32** (2011) 1456.
- [97] O. A. Vydrov und T. Van Voorhis, *Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better*, J. Chem. Phys. **133** (2010) 244103.
- [98] M. A. Marques, N. T. Maitra, F. M. Nogueira, E. K. Gross und A. Rubio, *Fundamentals of time-dependent density functional theory*, Bd. 837, Berlin, Heidelberg: Springer, 2012.
- [99] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando und R. Dovesi, *The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code*, J. Computat. Chem. **25** (2004) 888.

- [100] J. Hafner, *Vibrational spectroscopy using ab initio density-functional techniques*, J. Mol. Struct. **651-653** (2003) 3, Molecular Spectroscopy and Molecular Structure 2002. Proceedings of the XXVIth European Congress on Molecular Spectroscopy, Villeneuve d'Ascq, France, September 1-6, 2002.
- [101] J. Gibbs, *The Collected Works of J. Willard Gibbs, Volume I: Thermodynamics*, New York, London, Toronto: Longmans, Green und Co., 1928.
- [102] M. v. Laue, *Der Wulffsche Satz für die Gleichgewichtsform von Kristallen*, Z. Kristallogr. -Cryst. Mater. **105** (1943) 124.
- [103] G. Wulff,
XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen, Z. Kristallogr. -Cryst. Mater. **34** (1901) 449.
- [104] K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias und R. G. Hennig, *Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways.*, J. Chem. Phys. **140** (2014) 084106.
- [105] K. Mathew, V. S. C. Kolluru, S. Mula, S. N. Steinmann und R. G. Hennig, *Implicit self-consistent electrolyte model in plane-wave density-functional theory.*, J. Chem. Phys. **151** (2019) 234101.
- [106] E. Wiberg, N. Wiberg und A. Holleman,
Anorganische Chemie - Grundlagen und Hauptgruppenelemente, 103. Aufl., Bd. 1, Berlin/Boston: De Gruyter, 2016, ISBN: 9783110495850.
- [107] A. R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, 2. Aufl., Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2014.
- [108] P. Y. Simons und F. Dacheille, *The structure of TiO₂II, a high-pressure phase of TiO₂*, Acta Cryst. **23** (1967) 334.
- [109] M. Lacroche, L. Brohan, R. Marchand und M. Tournoux,
New hollandite oxides: TiO₂(H) and K_{0.06}TiO₂, J. Solid State Chem. **81** (1989) 78, ISSN: 0022-4596.
- [110] H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura und K. Kusaba,
Baddeleyite-Type High-Pressure Phase of TiO₂, Science **251** (1991) 786.
- [111] T. P. Feist und P. K. Davies, *The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates*, J. Solid State Chem. **101** (1992) 275, ISSN: 0022-4596.
- [112] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki und H. Takei, *Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li_{0.5}TiO₂, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO₂(R)*, J. Solid State Chem. **113** (1994) 27, ISSN: 0022-4596.
- [113] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm und B. Johansson, *The hardest known oxide*, Nature **410** (2001) 653.
- [114] N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V. B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J. M. Osorio-Guillen und B. Johansson,
Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure TiO₂ Polymorph, Phys. Rev. Lett. **87** (27 2001) 275501.

- [115] M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson und R. Ahuja, *High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO₂ polymorph*, Phys. Rev. B **70** (21 2004) 212101.
- [116] A. El Goresy, L. Dubrovinsky, P. Gillet, G. Graup und M. Chen, *Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO₂ with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater, Germany*, American Mineralogist **95** (2010) 892.
- [117] O. Tschauner, C. Ma, A. Lanzirotti und M. G. Newville, *Riesite, a New High Pressure Polymorph of TiO₂ from the Ries Impact Structure*, Minerals **10** (2020).
- [118] E. Wiberg, N. Wiberg und A. Holleman, *Anorganische Chemie - Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, 103. Aufl., Bd. 2, Berlin/Boston: De Gruyter, 2016.
- [119] D. Hanaor und C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci. **46** (4 2010) 855.
- [120] J. Westbrook, H. Yang, Z. Feng und H. Berman, *International Tables for Crystallography*, hrsg. von T. Hahn, 5. Aufl., Bd. A - Space-Group Symmetry, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2005.
- [121] E. P. Meagher und G. A. Lager, *Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature*, Can. Mineral. **17** (1979) 77.
- [122] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson Jr und J. V. Smith, *Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K*, J. Am. Chem. Soc. **109** (1987) 3639.
- [123] A. Kremenović, M. Grujić-Brojčin, N. Tomić, V. Lazović, D. Bajuk-Bogdanović, J. Krstić und M. Šćepanović, *Size-strain line-broadening analysis of anatase/brookite (TiO₂)-based nanocomposites with carbon (C): XRPD and Raman spectroscopic analysis*, Acta Cryst. B **78** (2022) 214.
- [124] Y. Tezuka, S. Shin, T. Ishii, T. Ejima, S. Suzuki und S. Sato, *Photoemission and bremsstrahlung isochromat spectroscopy studies of TiO₂ (rutile) and SrTiO₃*, J. Phys. Soc. Japan **63** (1994) 347.
- [125] S. Rangan, S. Katalinic, R. Thorpe, R. A. Bartynski, J. Rochford und E. Galoppini, *Energy Level Alignment of a Zinc(II) Tetraphenylporphyrin Dye Adsorbed onto TiO₂(110) and ZnO(1120) Surfaces*, J. Phys. Chem. C **114** (2010) 1139.
- [126] J. Pascual, J. Camassel und H. Mathieu, *Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂*, Phys. Rev. B **18** (10 1978) 5606.
- [127] A. Amtout und R. Leonelli, *Optical properties of rutile near its fundamental band gap*, Phys. Rev. B **51** (11 1995) 6842.
- [128] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz und H. J. Scheel, *Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase*, J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 6716.

- [129] E. Baldini, L. Chiodo, A. Dominguez, M. Palummo, S. Moser, M. Yazdi-Rizi, G. Auböck, B. P. Mallett, H. Berger, A. Magrez u. a., *Strongly bound excitons in anatase TiO₂ single crystals and nanoparticles*, Nat. Commun. **8** (2017) 1.
- [130] J. Xie, X. Lü, J. Liu und H. Shu, *Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications*, Pure Appl. Chem. **81** (2009) 2407.
- [131] J.-G. Li, T. Ishigaki und X. Sun, *Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties*, J. Phys. Chem. C **111** (2007) 4969.
- [132] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss und G. Oskam, *Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile*, Nanotechnology **19** (2008) 145605.
- [133] A. Mattsson und L. Österlund, *Adsorption and Photoinduced Decomposition of Acetone and Acetic Acid on Anatase, Brookite, and Rutile TiO₂ Nanoparticles*, J. Phys. Chem. C **114** (2010) 14121.
- [134] M. Koelsch, S. Cassaignon, J. Guillemoles und J. Jolivet, *Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol-gel method*, Thin Solid Films **403-404** (2002) 312, Proceedings of Symposium P on Thin Film Materials for Photovoltaics.
- [135] A. Di Paola, M. Bellardita und L. Palmisano, *Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst*, Catalysts **3** (2013) 36.
- [136] G. Kresse und J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*, Comput. Mater. Sci. **6** (1996) 15.
- [137] G. Kresse und J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, Phys. Rev. B **47** (1993) 558.
- [138] J. Paier, R. Hirschl, M. Marsman und G. Kresse, *The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set*, J. Chem. Phys. **122** (2005) 234102.
- [139] S. J. Smith, R. Stevens, S. Liu, G. Li, A. Navrotsky, J. Boerio-Goates und B. F. Woodfield, *Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability*, Amer. Mineral. **94** (2009) 236.
- [140] D. Dambournet, I. Belharouak und K. Amine, *Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties*, Chem. Mater. **22** (2010) 1173.
- [141] A. Navrotsky, *Nanoscale Effects on Thermodynamics and Phase Equilibria in Oxide Systems*, ChemPhysChem **12** (2011) 2207.
- [142] M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran und H. J. Whitfield, *Energetics of nanocrystalline TiO₂*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **99** (2002) 6476.

- [143] A. A. Levchenko, G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield und A. Navrotsky, *TiO₂ Stability Landscape: Polymorphism, Surface Energy, and Bound Water Energetics*, Chem. Mater. **4** (2006) 6324.
- [144] H. Zhang und J. F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂*, J. Phys. Chem. B **104** (2000) 3481.
- [145] A. Navrotsky und O. J. Kleppa, *Enthalpy of the Anatase-Rutile Transformation*, J. Am. Ceram. Soc. **50** (1967) 626.
- [146] R. A. Robie und D. R. Waldbaum, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K (25.0 C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures*, Techn. Ber., Report, 1968.
- [147] F. Vahldiek, *Phase transition of titanium dioxide under various pressures*, J. Less Common Met. **11** (1966) 99.
- [148] T. Mitsuhashi und O. J. Kleppa, *Transformation Enthalpies of the TiO₂ Polymorphs*, J. Am. Ceram. Soc. **62** (1979) 356.
- [149] Y. Luo, A. Benali, L. Shulenburger, J. T. Krogel, O. Heinonen und P. R. Kent, *Phase stability of TiO₂ polymorphs from diffusion quantum Monte Carlo*, New J. Phys. **18** (2016) 113049.
- [150] J. Trail, B. Monserrat, P. López Ríos, R. Maezono und R. J. Needs, *Quantum Monte Carlo study of the energetics of the rutile, anatase, brookite, and columbite TiO₂ polymorphs*, Phys. Rev. B **95** (12 2017) 121108.
- [151] J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner und S. Grimme, *A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications*, J. Phys. Condens. Matter **24** (2012) 424206.
- [152] Y. Zhang, J. W. Furness, B. Xiao und J. Sun, *Subtlety of TiO₂ phase stability: Reliability of the density functional theory predictions and persistence of the self-interaction error*, J. Phys. Chem. **150** (2019) 014105.
- [153] C. E. Patrick und K. S. Thygesen, *Hubbard-U corrected Hamiltonians for non-self-consistent random-phase approximation total-energy calculations: A study of ZnS, TiO₂, and NiO*, Phys. Rev. B **93** (3 2016) 035133.
- [154] Z.-H. Cui, F. Wu und H. Jiang, *First-principles study of relative stability of rutile and anatase TiO₂ using the random phase approximation*, Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (43 2016) 29914.
- [155] Y. Wang, Y. Li, J. Chen, I. Y. Zhang und X. Xu, *Doubly Hybrid Functionals Close to Chemical Accuracy for Both Finite and Extended Systems: Implementation and Test of XYG3 and XYGJ-OS*, JACS Au **1** (2021) 543.
- [156] S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow und S. Grimme, *System-Dependent Dispersion Coefficients for the DFT-D3 Treatment of Adsorption Processes on Ionic Surfaces*, ChemPhysChem **12** (2011) 3414.
- [157] Y. Zhang, X. Xu und W. A. Goddard, *Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics*, Proc. Natl. Acad. Sci. **106** (2009) 4963.

- [158] I. Y. Zhang, X. Xu, Y. Jung und W. A. Goddard, *A fast doubly hybrid density functional method close to chemical accuracy using a local opposite spin ansatz*, Proc. Natl. Acad. Sci. **108** (2011) 19896.
- [159] VASp-deleopers, *Available PAW potentials*, VASP-wiki (2022).
- [160] S. Ehlert, U. Huniar, J. Ning, J. W. Furness, J. Sun, A. D. Kaplan, J. P. Perdew und J. G. Brandenburg, *r2SCAN-D4: Dispersion corrected meta-generalized gradient approximation for general chemical applications*, J. Chem. Phys. **154** (2021) 061101.
- [161] B. Montanari und N. M. Harrison, *Lattice dynamics of TiO₂ rutile: influence of gradient corrections in density functional calculations*, Chem. Phys. Lett. **364** (2002) 528, ISSN: 0009-2614.
- [162] P. R. Varadwaj, V. A. Dinh, Y. Morikawa und R. Asahi, *Polymorphs of Titanium Dioxide: An Assessment of the Variants of Projector Augmented Wave Potential of Titanium on Their Geometric and Dielectric Properties*, ACS Omega **0** (2023) null.
- [163] E. F. Heald und C. W. Weiss, *Kinetics and mechanism of the anatase/rutile transformation, as catalyzed by ferric oxide and reducing conditions*, Am. Mineral. **57** (1972) 10, eprint: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-pdf/57/1-2/10/4256257/am-1972-10.pdf>.
- [164] A. A. Gribb und J. F. Banfield, *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂*, Am. Mineral. **82** (1997) 717.
- [165] T. B. Ghosh, S. Dhabal und A. K. Datta, *On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂*, J. Appl. Phys. **94** (2003) 4577.
- [166] F. Barbir, *PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources*, Solar Energy **78** (2005) 661, Solar Hydrogen.
- [167] S. Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jousset, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin u. a., *A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water*, Nature Mater. **11** (2012) 802.
- [168] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson und S. Few, *Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study*, Int. J. Hydrog. Energy **42** (2017) 30470.
- [169] U. Babic, M. Suermann, F. N. Büchi, L. Gubler und T. J. Schmidt, *Critical Review—Identifying Critical Gaps for Polymer Electrolyte Water Electrolysis Development*, J. Electrochem. Soc. **164** (2017) F387.
- [170] J. B. Goodenough, *Metallic oxides*, Prog. Solid State Chem. **5** (1971) 145.

- [171] C. Daiane Ferreira da Silva, F. Claudel, V. Martin, R. Chattot, S. Abbou, K. Kumar, I. Jiménez-Morales, S. Cavaliere, D. Jones, J. Rozière, L. Solá-Hernandez, C. Beauger, M. Faustini, J. Peron, B. Gilles, T. Encinas, L. Piccolo, F. H. Barros de Lima, L. Dubau und F. Maillard, *Oxygen Evolution Reaction Activity and Stability Benchmarks for Supported and Unsupported IrOx Electrocatalysts*, ACS Catalysis **11** (2021) 4107.
- [172] V. V. Panić, A. B. Dekanski, M. Mitrić, S. K. Milonjić, V. B. Mišković-Stanković und B. Ž. Nikolić, *The effect of the addition of colloidal iridium oxide into sol-gel obtained titanium and ruthenium oxide coatings on titanium on their electrochemical properties*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12** (2010) 7521.
- [173] Z.-X. Lu, Y. Shi, C.-F. Yan, C.-Q. Guo und Z.-D. Wang, *Investigation on IrO₂ supported on hydrogenated TiO₂ nanotube array as OER electro-catalyst for water electrolysis*, Int. J. Hydrog. Energy **42** (2017) 3572, The 7th International Conference on Hydrogen Production (ICH2P-2016), 8-11 May 2016, Hangzhou, China.
- [174] W. Hu, S. Chen und Q. Xia, *IrO₂/Nb-TiO₂ electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium*, Int. J. Hydrog. Energy **39** (2014) 6967.
- [175] D. Bernsmeier, M. Bernicke, R. Schmack, R. Sachse, B. Paul, A. Bergmann, P. Strasser, E. Ortel und R. Kraehnert, *Oxygen Evolution Catalysts Based on Ir-Ti Mixed Oxides with Templated Mesopore Structure: Impact of Ir on Activity and Conductivity*, ChemSusChem **11** (2018) 2367.
- [176] K. C. L. Bauerfeind, J. Laun, M. Frisch, R. Kraehnert und T. Bredow, *Metal Substitution in Rutile TiO₂: Segregation Energy and Conductivity*, J. Electron. Mater. **51** (2022) 609.
- [177] T. L. Thompson und J. T. Yates, *Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes*, Chem. Rev. **106** (2006) 4428.
- [178] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.-S. Liu, A. Hagfeldt und J. Guo, *Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications*, Chem. Rev. **114** (2014) 9662.
- [179] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo und D. W. Bahnemann, *Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials*, Chem. Rev. **114** (2014) 9919.
- [180] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett und S. C. Pillai, *Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances*, Appl. Catal. B. **244** (2019) 1021, ISSN: 0926-3373.
- [181] G. Meinhold, *Rutile and its applications in earth sciences*, Earth-Sci. Rev. **102** (2010) 1.
- [182] T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh und K. Asai, *Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations*, J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 1909.
- [183] G. Shao, *Electronic structures of manganese-doped rutile TiO₂ from first principles*, J. Phys. Chem. C **112** (2008) 18677.

- [184] A. Stashans und J. Escobar, *Effects of vanadium impurity on TiO₂ properties*, Int. J. Mod. Phys. B **29** (2015) 1550094.
- [185] M. Saini, M. Kumar und T. Som, *ab initio study of 3d transition metal-doping effects in rutile-TiO₂: Role of bandgap tunability in conductivity behaviour*, Appl. Surf. Sci. **418** (2017) 302.
- [186] D. Xia, Q. Hou, Y. Guan, Z. Xu und M. Chen, *First-principle study on the magnetic and optical properties of TiO₂ doped with different valence Fe*, Chem. Phys. **539** (2020) 110949.
- [187] A. Iwazuk und M. Nolan, *Electronic structure and reactivity of Ce- and Zr-doped TiO₂: assessing the reliability of density functional theory approaches*, J. Phys. Chem. C **115** (2011) 12995.
- [188] K. K. Ghuman und C. V. Singh, *A DFT+ U study of (Rh, Nb)-codoped rutile TiO₂*, J. Phys. Condens. Matter **25** (2013) 085501.
- [189] K. Song, X. Han und G. Shao, *Electronic properties of rutile TiO₂ doped with 4d transition metals: First-principles study*, J. Alloys Compd. **551** (2013) 118.
- [190] X. Lu, T. Zhao, X. Gao, J. Ren, X. Yan und P. La, *Investigation of Mo-, Pt-, and Rh-doped rutile TiO₂ based on first-principles calculations*, AIP Adv. **8** (2018) 075014.
- [191] J. Belošević-Čavor, V. Koteski, A. Umićević und V. Ivanovski, *Effect of 5d transition metals doping on the photocatalytic properties of rutile TiO₂*, Comput. Mater. Sci. **151** (2018) 328.
- [192] P. K. Jha, S. K. Gupta und I. Lukačević, *Electronic structure, photocatalytic properties and phonon dispersions of X-doped (X= N, B and Pt) rutile TiO₂ from density functional theory*, Solid State Sci. **22** (2013) 8.
- [193] A. Iwazuk und M. Nolan, *Charge compensation in trivalent cation doped bulk rutile TiO₂*, J. Phys. Cond. Mat. **23** (2011) 334207.
- [194] M. O. Atambo, D. Varsano, A. Ferretti, S. S. Ataei, M. J. Caldas, E. Molinari und A. Selloni, *Electronic and optical properties of doped TiO₂ by many-body perturbation theory*, Phys. Rev. Mater. **3** (4 2019) 045401.
- [195] F. Tran, J. Stelzl und P. Blaha, *Rungs 1 to 4 of DFT Jacob's ladder: Extensive test on the lattice constant, bulk modulus, and cohesive energy of solids*, J. Chem. Phys. **144** (2016).
- [196] J. E. Post, *Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A **96** (1999) 3447.
- [197] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy und C. J. Howard, *Structural studies of rutile-type metal dioxides*, Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. **53** (1997) 373.
- [198] D. McWhan, M. Marezio, J. Remeika und P. Dernier, *X-ray diffraction study of metallic VO₂*, Phys. Rev. B **10** (1974) 490.

- [199] G. A. Seisenbaeva, M. Sundberg, M. Nygren, L. Dubrovinsky und V. G. Kessler, *Thermal decomposition of the methoxide complexes $MoO(OMe)_4$, $Re_4O_6(OMe)_{12}$ and $(Re_{1-x}Mo_x)O_6(OMe)_{12}$ ($0.24 \leq x \leq 0.55$)*, Mater. Chem. Phys. **87** (2004) 142.
- [200] G. Demazeau, A. Baranov, R. Poettgen, L. Kienle, M. H. Moeller, R.-D. Hoffmann und M. Valldor, *An anhydrous high-pressure synthesis route to rutile type RhO_2* , Z. Naturforsch. B **61** (2006) 1500.
- [201] A. Ivanovskii, T. Chupakhina, V. Zubkov, A. Tyutyunnik, V. Krasilnikov, G. Bazuev, S. Okatov und A. Lichtenstein, *Structure and electronic properties of new rutile-like rhenium (IV) dioxide ReO_2* , Phys. Let. A **348** (2005) 66.
- [202] C.-E. Boman, *Precision determination of the crystal structure of osmium dioxide*, Acta Chem. Scand. **24** (1970) 123.
- [203] M. H. Fernandez und B. Chamberland, *A new high pressure form of PtO_2* , J. Less Common Metals **99** (1984) 99.
- [204] P. D'Antonio und A. Santoro, *Powder neutron diffraction study of chemically prepared β -lead dioxide*, Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **36** (1980) 2394.
- [205] G. Bergerhoff, I. Brown, F. Allen u. a., *Crystallographic databases*, International Union of Crystallography, Chester **360** (1987) 77.
- [206] J. Riga, C. Tenret-Noël, J. J. Pireaux, R. Caudano, J. J. Verbist und Y. Gobillon, *Electronic Structure of Rutile Oxides TiO_2 , RuO_2 and IrO_2 Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Phys. Scr. **16** (1977) 351.
- [207] D. Payne, G. Paolicelli, F. Offi, G. Panaccione, P. Lacovig, G. Beamson, A. Fondacaro, G. Monaco, G. Vanko und R. Egdell, *A study of core and valence levels in β - PbO_2 by hard X-ray photoemission*, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **169** (2009) 26.
- [208] M. Stapelbroek und B. Evans, *Exciton structure in the u.v.-absorption edge of tetragonal GeO_2* , Solid State Commun. **25** (1978) 959.
- [209] F. Arlinghaus, *Energy bands in stannic oxide (SnO_2)*, J. Phys. Chem. Solids **35** (1974) 931.
- [210] H. Sato, T. Enoki, M. Isobe und Y. Ueda, *Transport properties and magnetism of a helically Hund-coupled conductor: β - MnO_2* , Phys. Rev. B **61** (5 2000) 3563.
- [211] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy und C. J. Howard, *A powder neutron diffraction study of semiconducting and metallic niobium dioxide*, J. Solid State Chem. **113** (1994) 9.
- [212] K. Jacob, V. Saji, J. Gopalakrishnan und Y. Waseda, *Thermodynamic evidence for phase transition in $MoO_{2-\delta}$* , J. Chem. Thermodyn. **39** (2007) 1539.

- [213] S. Shibata, Y. Hirose, A. Chikamatsu, E. Ikenaga und T. Hasegawa, *Strain-induced structural transition of rutile type ReO_2 epitaxial thin films*, Appl. Phys. Let. **117** (2020) 111903.
- [214] E. Ortel, T. Reier, P. Strasser und R. Kraehnert, *Mesoporous IrO_2 Films Templated by PEO-PB-PEO Block-Copolymers: Self-Assembly, Crystallization Behavior, and Electrocatalytic Performance*, Chem. Mater. **23** (2011) 3201.
- [215] E. Ortel, J. Polte, D. Bernsmeier, B. Eckhardt, B. Paul, A. Bergmann, P. Strasser, F. Emmerling und R. Kraehnert, *Pd/TiO_2 coatings with template-controlled mesopore structure as highly active hydrogenation catalyst*, Appl. Catal. A Gen. **493** (2015) 25, ISSN: 0926-860X.
- [216] D. Vilela Oliveira, J. Laun, M. F. Peintinger und T. Bredow, *BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations*, J. Computat. Chem. **40** (2019) 2364.
- [217] J. Laun und T. Bredow, *BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the sixth period for solid-state calculations*, J. Computat. Chem. **42** (2021) 1064.
- [218] J. Laun und T. Bredow, *BSSE-corrected consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations*, J. Computat. Chem. **n/a** (2022).
- [219] E. Burke und C. Kieft, *Franklinite from Långban, Sweden: a new occurrence*, Lithos **5** (1972) 69, ISSN: 0024-4937.
- [220] P. Berthier, „Analyse de deux minéraux zincifères des États-Unis d’Amérique“, *Annales des Mines*, Bd. 4, 1819 483.
- [221] C. Guillaud, *Propriétés magnétiques des ferrites*, J. Phys. Radium **12** (1951) 239.
- [222] J. M. Hastings und L. M. Corliss, *Neutron Diffraction Studies of Zinc Ferrite and Nickel Ferrite*, Rev. Mod. Phys. **25** (1 1953) 114.
- [223] K. C. L. Bauerfeind, R. Roß und T. Bredow, *Theoretical Study of Polar Spinel Surfaces: Effect of Termination and Cation Inversion on Structure and Stability*, J. Phys. Chem. C **124** (2020) 28520.
- [224] J. Smith und H. Wijn, *Ferrites: physical properties of ferromagnetic oxides in relation to their technical applications*, Phillips Technical Library, Eindhoven (1959).
- [225] W. B. Cross, L. Affleck, M. V. Kuznetsov, I. P. Parkin und Q. A. Pankhurst, *Self-propagating high-temperature synthesis of ferrites MFe_2O_4 ($M = Mg, Ba, Co, Ni, Cu, Zn$); reactions in an external magnetic field*, J. Mater. Chem. **9** (10 1999) 2545.
- [226] K. E. Sickafus, J. M. Wills und N. W. Grimes, *Structure of spinel*, J. Am. Ceram. Soc. **82** (1999) 3279.
- [227] L. Néel, *Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme*, Annales De Physique **12** (1948) 137.

- [228] R. J. Hill, J. R. Craig und G. Gibbs, *Systematics of the spinel structure type*, Phys. Chem. Mineral. **4** (1979) 317.
- [229] W. Schiessl, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G. Kalvius, A. Martin, M. Krause, I. Halevy, J. Gal, W. Schäfer u. a., *Magnetic properties of the ZnFe₂O₄ spinel*, Phys. Rev. B **53** (1996) 9143.
- [230] M. Á. Cobos, P. de la Presa, I. Puente-Orench, I. Llorente, I. Morales, A. García-Escorial, A. Hernando und J. A. Jiménez, *Coexistence of antiferro- and ferrimagnetism in the spinel ZnFe₂O₄ with an inversion degree δ lower than 0.3*, Ceram. Int. **48** (2022) 12048, ISSN: 0272-8842.
- [231] J. K. Dey, A. Chatterjee, A.-C. Dippel, O. Gutowski, M. v. Zimmermann, S. Majumdar und S. Giri, *Rhombohedral distortion-driven ferroelectric order and exchange bias effect in geometrically frustrated ZnFe₂O₄*, Phys. Rev. Materials **5** (1 2021) 014410.
- [232] M. Cobos, P. de la Presa, I. Llorente, A. García-Escorial, A. Hernando und J. Jiménez, *Effect of preparation methods on magnetic properties of stoichiometric zinc ferrite*, J. Alloys Compounds **849** (2020) 156353, ISSN: 0925-8388.
- [233] K. Kamazawa, Y. Tsunoda, H. Kadowaki und K. Kohn, *Magnetic neutron scattering measurements on a single crystal of frustrated ZnFe₂O₄*, Phys. Rev. B **68** (2 2003) 024412.
- [234] A. C. Ulpe, K. C. Bauerfeind, L. I. Granone, A. Arimi, L. Megatiff, R. Dillert, S. Warfsmann, D. H. Taffa, M. Wark, D. W. Bahnemann und T. Bredow, *Photoelectrochemistry of Ferrites: Theoretical Predictions vs. Experimental Results*, Z. Phys. Chem. **234** (2020) 719.
- [235] K. C. L. Bauerfeind und T. Bredow, *Effect of cation configuration and solvation on the band positions of Zinc ferrite (100)*, Photochem. Photobiol. Sci. **21** (2022) 1091.
- [236] D. J. Singh, M. Gupta und R. Gupta, *Density-functional description of spinel ZnFe₂O₄*, Phys. Rev. B **63** (20 2001) 205102.
- [237] C. Cheng und C.-S. Liu, *Effects of cation distribution in ZnFe₂O₄ and CdFe₂O₄: ab initio studies*, J. Phys.: Conf. Ser. **145** (2009) 012028.
- [238] Y. Meng, W. Shi, C. Lu, S. Yang, Q. Yang und J. G. Deng, *First-Principles Study of Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of Zinc Ferrite Spinel*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **569** (2019) 022016.
- [239] S. Soliman, A. Elfalaky, G. H. Fecher und C. Felser, *Electronic structure calculations for ZnFe₂O₄*, Phys. Rev. B **83** (8 2011) 085205.
- [240] C. O'Brien, Z. Rák und D. W. Brenner, *Free energies of (Co, Fe, Ni, Zn)Fe₂O₄ spinels and oxides in water at high temperatures and pressure from density functional theory: results for stoichiometric NiO and NiFe₂O₄ surfaces*, J Phys. Condens. Matter **25** (2013) 445008.

- [241] J. M. Quintero, C. R. Torres und L. Errico, *Ab initio calculation of structural, electronic and magnetic properties and hyperfine parameters at the Fe sites of pristine ZnFe₂O₄*, J. Alloys Compd. **741** (2018) 746, issn: 0925-8388.
- [242] J. M. Quintero, K. S. Rodríguez, C. R. Torres und L. Errico, *Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of ZnFe₂O₄*, J. Alloys Compd. **775** (2019) 1117.
- [243] L. Idrissi, N. Tahiri, O. E. Bounagui und H. Ez-Zahraouy, *Theoretical investigation of physical properties of the spinel ZnFe₂O₄ compound: Ab-initio calculation*, Phase Transitions **94** (2021) 134.
- [244] V. I. Anisimov, I. S. Elfimov, N. Hamada und K. Terakura, *Charge-ordered insulating state of Fe₃O₄ from first-principles electronic structure calculations*, Phys. Rev. B **54** (7 1996) 4387.
- [245] H. Guo und A. S. Barnard, *Modeling the iron oxides and oxyhydroxides for the prediction of environmentally sensitive phase transformations*, Phys. Rev. B **83** (9 2011) 094112.
- [246] D. Fritsch, *Electronic and optical properties of spinel zinc ferrite: ab initio hybrid functional calculations*, J. Phys. Condens. Matter **30** (2018) 095502.
- [247] R. Cristina de Oliveira, R. A. Pontes Ribeiro, G. H. Cruvinel, R. A. Ciola Amoresi, M. H. Carvalho, A. J. Aparecido de Oliveira, M. Carvalho de Oliveira, S. Ricardo de Lazaro, L. Fernando da Silva, A. C. Catto, A. Z. Simões, J. R. Sambrano und E. Longo, *Role of Surfaces in the Magnetic and Ozone Gas-Sensing Properties of ZnFe₂O₄ Nanoparticles: Theoretical and Experimental Insights*, ACS Appl. Mater. Interfaces **13** (2021) 4605, PMID: 33443996.
- [248] V. Ziaei und T. Bredow, *Ab-initio optical properties and dielectric response of open-shell spinel zinc ferrite*, Eur. Phys. J. B **90** (2017) 29, issn: 1434-6036.
- [249] A. C. Ulpe und T. Bredow, *GW-BSE Calculations of Electronic Band Gap and Optical Spectrum of ZnFe₂O₄: Effect of Cation Distribution and Spin Configuration*, ChemPhysChem **21** (2020) 546.
- [250] E. Heifets, E. Kotomin, A. Bagaturyants und J. Maier, *Ab initio study of BiFeO₃: thermodynamic stability conditions*, J. Phys. Chem. Lett. **6** (2015) 2847.
- [251] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria und R. L. Martin, *Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional*, The Journal of chemical physics **123** (2005) 174101.
- [252] Y. Waseda, K. Shinoda und K. Sugiyama, *Cation distribution of ZnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels from anomalous X-ray scattering*, Z. Naturforsch. A **50** (1995) 1199.
- [253] M. Gaudon, N. Pailhé, A. Wattiaux und A. Demourgues, *Structural defects in AFe₂O₄ (A = Zn, Mg) spinels*, Mater. Res. Bull. **44** (2009) 479.
- [254] H. S. C. O'Neill, *Temperature dependence of the cation distribution in zinc ferrite (ZnFe₂O₄) from powder XRD structural refinements*, European Journal of Mineralogy **4** (1992) 571.

- [255] V. V. Pavlishchuk und A. W. Addison, *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25° C*, Inorganica Chim. Acta **298** (2000) 97, ISSN: 0020-1693.
- [256] M. Hofmann, S. Campbell, H. Ehrhardt und R. Feyerherm, *The magnetic behaviour of nanostructured zinc ferrite*, J. Mater. Sci. **39** (2004) 5057.
- [257] C. Henderson, J. Charnock und D. Plant, *Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: A multi-element EXAFS study*, J. Phys.: Cond. Matter **19** (2007) 076214.
- [258] L. I. Granone, A. C. Ulpe, L. Robben, S. Klimke, M. Jahns, F. Renz, T. M. Gesing, T. Bredow, R. Dillert und D. W. Bahnemann, *Effect of the degree of inversion on optical properties of spinel ZnFe₂O₄*, Phys. Chem. Chem. Phys. **20** (4 2018) 28267.
- [259] Z. Xing, Z. Ju, J. Yang, H. Xu und Y. Qian, *One-step hydrothermal synthesis of ZnFe₂O₄ nano-octahedrons as a high capacity anode material for Li-ion batteries*, Nano Res. **5** (2012) 477.
- [260] M. Valenzuela, P. Bosch, J. Jiménez-Becerrill, O. Quiroz und A. Páez, *Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **148** (2002) 177, ISSN: 1010-6030.
- [261] M. Sultan und R. Singh, *Structural and optical properties of RF-sputtered ZnFe₂O₄ thin films*, J. Phys. D: Appl. Phys. **42** (2009) 115306.
- [262] R. Dom, R. Subasri, N. Y. Hebalkar, A. S. Chary und P. H. Borse, *Synthesis of a hydrogen producing nanocrystalline ZnFe₂O₄ visible light photocatalyst using a rapid microwave irradiation method*, RSC Adv. **2** (33 2012) 12782.
- [263] T. Böntgen, K. Brachwitz, R. Schmidt-Grund, M. Lorenz und M. Grundmann, *Vacuum ultraviolet dielectric function of ZnFe₂O₄ thin films*, J. Appl. Phys. **113** (2013) 073503.
- [264] N. Helaili, G. Mitran, I. Popescu, K. Bachari, I.-C. Marcu und A. Boudjemaa, *Photoelectrochemical properties of AFe₂O₄ (A=Co, Cu, Zn) ferrosinels for water photo-reduction*, J. Electroanal. Chem. **742** (2015) 47, ISSN: 1572-6657.
- [265] P. Chand, S. Vaish und P. Kumar, *Structural, optical and dielectric properties of transition metal (MFe₂O₄; M = Co, Ni and Zn) nanoferrites*, Phys. B: Condens. Matter **524** (2017) 53, ISSN: 0921-4526.
- [266] A. Arimi, L. Megatif, L. I. Granone, R. Dillert und D. W. Bahnemann, *Visible-light photocatalytic activity of zinc ferrites*, J. Photochem. Photobiol. **366** (2018) 118, Special Issue on Selected Papers from the Sixth International Conference on Semiconductor Photochemistry - SP-6, ISSN: 1010-6030.
- [267] N. Guijarro, P. Borno, M. Prévot, X. Yu, X. Zhu, M. Johnson, X. Jeanbourquin, F. Le Formal und K. Sivula, *Evaluating spinel ferrites MFe₂O₄ (M= Cu, Mg, Zn) as photoanodes for solar water oxidation: prospects and limitations*, Sustain. Energy Fuels **2** (1 2018) 103.

- [268] S. Warfsmann, D. H. Taffa und M. Wark, *Photoelectrocatalytic behavior of electrodeposited zinc ferrite films with varying Zn:Fe ratio*, J. Photochem. Photobiol. **362** (2018) 49, ISSN: 1010-6030.
- [269] H. Guo, H.-Y. Niu, C. Liang, C.-G. Niu, D.-W. Huang, L. Zhang, N. Tang, Y. Yang, C.-Y. Feng und G.-M. Zeng, *Insight into the energy band alignment of magnetically separable Ag₂O/ZnFe₂O₄ p-n heterostructure with rapid charge transfer assisted visible light photocatalysis*, J. Catal. **370** (2019) 289, ISSN: 0021-9517.
- [270] J. H. Kim, I. Y. Choi, J. H. Kim, J. Kim, Y. K. Kim, J. K. Kim und J. S. Lee, *ZnFe₂O₄ Dendrite/SnO₂ Helix 3D Hetero-Structure Photoanodes for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting: Triple Functions of SnO₂ Nanohelix*, Small **17** (2021) 2103861.
- [271] S. B. Somvanshi, M. V. Khedkar, P. B. Kharat und K. Jadhav, *Influential diamagnetic magnesium (Mg²⁺) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite (ZnFe₂O₄): Thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis*, Ceram. Int. **46** (2020) 8640, ISSN: 0272-8842.
- [272] S. R. Patade, D. D. Andhare, P. B. Kharat, A. V. Humbe und K. Jadhav, *Impact of crystallites on enhancement of bandgap of Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (1 ≤ x ≤ 0) nanospinels*, Chem. Phys. Lett. **745** (2020) 137240, ISSN: 0009-2614.
- [273] J.-L. Bredas, *Mind the gap!*, Mater. Horiz. **1** (1 2014) 17.
- [274] L. I. Granone, R. Dillert, P. Heitjans und D. W. Bahnemann, *Effect of the Degree of Inversion on the Electrical Conductivity of Spinel ZnFe₂O₄*, ChemistrySelect **4** (2019) 1232.
- [275] S. L. Brantley, A. F. White und M. E. Hodson, „Surface Area of Primary Silicate Minerals“, *Growth, Dissolution, and Pattern Formation in Geosystems*, hrsg. von B. Jamtveit und P. Meakin, Springer Netherlands, 1999.
- [276] P. Tasker, *The surface energies, surface tensions and surface structure of the alkali halide crystals*, Philos. Mag. A **39** (1979) 119.
- [277] S. J. Cox, *A theory for the stabilization of polar crystal surfaces by a liquid environment*, J. Chem. Phys. **157** (2022) 094701.
- [278] R. I. Eglitis und M. Rohlfing, *First-principles calculations of the atomic and electronic structure of SrZrO₃ and PbZrO₃ (001) and (011) surfaces*, J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) 415901.
- [279] G.-X. Qian, R. M. Martin und D. J. Chadi, *First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs (100) surfaces*, Phys. Rev. B **38** (11 1988) 7649.
- [280] C. Noguera, *Polar oxide surfaces*, J. Condens. Matter Phys. **12** (2000) R367.
- [281] J. Goniakowski, F. Finocchi und C. Noguera, *Polarity of oxide surfaces and nanostructures*, Rep. Prog. Phys. **71** (2007) 016501.

- [282] M. J. Davies, S. C. Parker und G. W. Watson, *Atomistic simulation of the surface structure of spinel*, J. Mater. Chem. **4** (1994) 813.
- [283] C. M. Fang, S. C. Parker und G. de With, *Atomistic simulation of the surface energy of spinel $MgAl_2O_4$* , J. Am. Ceram. Soc. **83** (2000) 2082.
- [284] N. Van der Laag, C. Fang, G. De With, G. De Wijs und H. Brongersma, *Geometry of {001} surfaces of spinel $MgAl_2O_4$: First-principles Simulations and experimental measurements*, J. Am. Ceram. Soc. **88** (2005) 1544.
- [285] F. R. Massaro, M. Bruno und F. Nestola, *Configurational and energy study of the (100) and (110) surfaces of the $MgAl_2O_4$ spinel by means of quantum mechanical and empirical techniques*, CrystEngComm **16** (2014) 9224.
- [286] M. K. Rasmussen, A. S. Foster, F. F. Canova, B. Hinnemann, S. Helveg, K. Meinander, F. Besenbacher und J. V. Lauritsen, *Noncontact atomic force microscopy imaging of atomic structure and cation defects of the polar $MgAl_2O_4$ (100) surface: Experiments and first-principles simulations*, Phys. Rev. B **84** (2011) 235419.
- [287] X. Li, Q. Hui, D.-Y. Shao, J.-J. Chen, C.-M. Li und N.-P. Cheng, *Stability and electronic structure of $MgAl_2O_4$ (111) surfaces: A first-principles study*, Comput. Mater. Sci. **112** (2016) 8.
- [288] Q. Cai, J.-G. Wang, Y. Wang und D. Mei, *First-principles thermodynamics study of spinel $MgAl_2O_4$ surface stability*, J. Phys. Chem. C **120** (2016) 19087.
- [289] H. Wang, C. Jia, J. Yang, X. Zhao, Y. Li, H. Sun und W. Fan, *Theoretical study of surface dependence of NH_3 adsorption and decomposition on spinel-type $MgAl_2O_4$* , RSC Adv. **5** (2015) 77973.
- [290] M. M. Hasan, P. P. Dholabhai, R. H. Castro und B. P. Uberuaga, *Stabilization of $MgAl_2O_4$ spinel surfaces via doping*, Surf. Sci. **649** (2016) 138.
- [291] M. M. Hasan, S. Dey, N. Nafsin, J. Mardinly, P. P. Dholabhai, B. P. Uberuaga und R. H. Castro, *Improving the thermodynamic stability of aluminate spinel nanoparticles with rare earths*, Chem. Mater. **28** (2016) 5163.
- [292] M. M. Hasan, P. P. Dholabhai, S. Dey, B. P. Uberuaga und R. H. Castro, *Reduced grain boundary energies in rare-earth doped $MgAl_2O_4$ spinel and consequent grain growth inhibition*, J. Eur. Ceram. Soc. **37** (2017) 4043.
- [293] R. Bliem, E. McDermott, P. Ferstl, M. Setvin, O. Gamba, J. Pavelec, M. A. Schneider, M. Schmid, U. Diebold, P. Blaha, L. Hammer und G. S. Parkinson, *Subsurface cation vacancy stabilization of the magnetite (001) surface*, Sci. **346** (2014) 1215.
- [294] G. S. Parkinson, *Iron oxide surfaces*, Surf. Sci. Rep. **71** (2016) 272.
- [295] Y. Yang, J. Liu, B. Zhang und F. Liu, *Mechanistic studies of mercury adsorption and oxidation by oxygen over spinel-type $MnFe_2O_4$* , J. Hazard. Mater. **321** (2017) 154, ISSN: 0304-3894.

- [296] Y. Yang, J. Liu, B. Zhang und F. Liu, *Density functional theory study on the heterogeneous reaction between Hg^0 and HCl over spinel-type $MnFe_2O_4$* , Chemical Engineering Journal **308** (2017) 897, ISSN: 1385-8947.
- [297] F. Liu, J. Liu, Y. Yang und X. Wang, *A mechanistic study of CO oxidation over spinel $MnFe_2O_4$ surface during chemical-looping combustion*, Fuel **230** (2018) 410, ISSN: 0016-2361.
- [298] F. Liu, J. Liu, Y. Yang, Z. Wang und C. Zheng, *Reaction mechanism of spinel $CuFe_2O_4$ with CO during chemical-looping combustion: An experimental and theoretical study*, Proc. Combust. Inst. **37** (2019) 4399.
- [299] F. Liu, J. Dai, J. Liu, Y. Yang und R. Fang, *Density Functional Theory Study on the Reaction Mechanism of Spinel $CoFe_2O_4$ with CO during Chemical-Looping Combustion*, J. Phys. Chem. C **123** (2019) 17335.
- [300] F. Liu, J. Liu, R. Fang, Y. Li und Y. Yang, *Different Reactivities of the (100) and (110) Surfaces of the $NiFe_2O_4$ Composite Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion: An Atomic Insight*, J. Phys. Chem. C **125** (2021) 19190.
- [301] F. Liu, F. Wu, J. Liu, Y. Li und Y. Yang, *Experimental and theoretical insights into the mechanism of spinel $CoFe_2O_4$ reduction in CO chemical looping combustion*, Fuel **293** (2021) 120473, ISSN: 0016-2361.
- [302] Q. Chen, Z. Tang, H. Li, M. Wu, Q. Zhao und B. Pan, *An electron-scale comparative study on the adsorption of six divalent heavy metal cations on $MnFe_2O_4@CAC$ hybrid: Experimental and DFT investigations*, Chem. Eng. J. **381** (2020) 122656, ISSN: 1385-8947.
- [303] Y. Peng, C. Huang, J. Huang, M. Feng, X. Qiu, X. Yue und S. Huang, *Filling Octahedral Interstices by Building Geometrical Defects to Construct Active Sites for Boosting the Oxygen Evolution Reaction on $NiFe_2O_4$* , Adv. Funct. Mater. **32** () 2201011.
- [304] C. J. O'Brien, Z. Rák und D. W. Brenner, *Calculated Stability and Structure of Nickel Ferrite Crystal Surfaces in Hydrothermal Environments*, The Journal of Physical Chemistry C **118** (2014) 5414.
- [305] P. V. Kumar, M. P. Short, S. Yip, B. Yildiz und J. C. Grossman, *High Surface Reactivity and Water Adsorption on $NiFe_2O_4$ (111) Surfaces*, J. Phys. Chem. C **117** (2013) 5678.
- [306] X. Shi, Y.-F. Li, S. L. Bernasek und A. Selloni, *Structure of the $NiFe_2O_4(001)$ surface in contact with gaseous O_2 and water vapor*, Surf. Sci. **640** (2015) 73.
- [307] X. Shi, S. L. Bernasek und A. Selloni, *Mechanism and activity of CO oxidation on (001) and (110) surfaces of spinel Co_3O_4 , $NiCo_2O_4$ and $NiFe_2O_4$: A DFT+U study*, Surf. Sci. **677** (2018) 278, ISSN: 0039-6028.
- [308] H. Hajiyani und R. Pentcheva, *Surface Termination and Composition Control of Activity of the $Co_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (001) Surface for Water Oxidation: Insights from DFT+U Calculations*, ACS Catalysis **8** (2018) 11773.

- [309] A. Rushiti, C. Hättig, B. Wen und A. Selloni, *Structure and Reactivity of Pristine and Reduced Spinel CoFe_2O_4 (001)/(100) Surfaces*, J. Phys. Chem. C **125** (2021) 9774.
- [310] H. Guo, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi und P. Liu, *Rationalization of Diversity in Spinel MgFe_2O_4 Surfaces*, Adv. Mater. Interfaces **6** (2019) 1901218.
- [311] H. Guo, J. L. Durham, A. B. Brady, A. C. Marschilok, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi und P. Liu, *Essential Role of Spinel MgFe_2O_4 Surfaces during Discharge*, J. Electrochem. Soc. **167** (2020) 090506.
- [312] H. Guo, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi und P. Liu, *Essential role of spinel ZnFe_2O_4 surfaces during lithiation*, ACS Appl. Mater. Interfaces **10** (2018) 35623.
- [313] K. Salcedo Rodríguez, J. Melo Quintero, H. Medina Chanduví, A. Gil Rebaza, R. Faccio, W. Adeagbo, W. Hergert, C. Rodríguez Torres und L. Errico, *Ab-initio approach to the stability and the structural, electronic and magnetic properties of the (001) ZnFe_2O_4 surface terminations*, Appl. Surf. Sci. **499** (2020) 143859.
- [314] C.-Y. Zou, W. Ji, Z. Shen, Q. Tang und M. Fan, *NH_3 molecule adsorption on spinel-type ZnFe_2O_4 surface: A DFT and experimental comparison study*, Appl. Surf. Sci. **442** (2018) 778.
- [315] S. F. Boys und F. Bernardi, *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*, Mol. Phys. **19** (1970) 553.
- [316] T. R. Esch, I. Gadaczek und T. Bredow, *Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase—A comparative DFT study*, Appl. Surf. Sci. **288** (2014) 275.
- [317] T. Kurita, K. Uchida und A. Oshiyama, *Atomic and electronic structures of Al_2O_3 surfaces*, Phys. Rev. B **82** (15 2010) 155319.
- [318] K. Momma und F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*, J. Appl. Crystallogr. **44** (2011) 1272.
- [319] D. Bresser, E. Paillard, R. Kloepsch, S. Krueger, M. Fiedler, R. Schmitz, D. Baither, M. Winter und S. Passerini, *Carbon Coated ZnFe_2O_4 Nanoparticles for Advanced Lithium-Ion Anodes*, Adv. Energy Mater. **3** (2013) 513.
- [320] C. A. Huerta-Aguilar, Z. J. Diaz-Puerto, E. D. Tecuapa-Flores und P. Thangarasu, *Crystal Plane Impact of ZnFe_2O_4 -Ag Nanoparticles Influencing Photocatalytical and Antibacterial Properties: Experimental and Theoretical Studies*, ACS Omega **7** (2022) 33985.
- [321] X.-B. Zhong, B. Jin, Z.-Z. Yang, C. Wang und H.-Y. Wang, *Facile shape design and fabrication of ZnFe_2O_4 as an anode material for Li-ion batteries*, RSC Adv. **4** (98 2014) 55173.
- [322] J. A. Turner, *A Realizable Renewable Energy Future*, Sci. **285** (1999) 687.
- [323] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori und N. S. Lewis, *Solar Water Splitting Cells*, Chem. Rev. **110** (2010) 6446.

- [324] J. Wang, W. Cui, Q. Liu, Z. Xing, A. M. Asiri und X. Sun, *Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting*, *Adv. Mater.* **28** (2016) 215.
- [325] N. S. Lewis, *Chemical Control of Charge Transfer and Recombination at Semiconductor Photoelectrode Surfaces*, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 6900.
- [326] J. R. Bolton, S. J. Strickler und J. S. Connolly, *Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water*, *Nature* **316** (1985) 495.
- [327] A. Murphy, P. Barnes, L. Randeniya, I. Plumb, I. Grey, M. Horne und J. Glasscock, *Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes*, *Int. J. Hydrog. Energy* **31** (2006) 1999.
- [328] J. Monsalve, C. Ostos, E. Ramos, J. G. Ramírez und O. Arnache, *Insight into magnetic properties in zinc ferrite thin films by tuning oxygen content*, *Curr. Appl. Phys.* **22** (2021) 77, ISSN: 1567-1739.
- [329] X. Guo, H. Zhu, M. Si, C. Jiang, D. Xue, Z. Zhang und Q. Li, *ZnFe₂O₄ Nanotubes: Microstructure and Magnetic Properties*, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 30145.
- [330] K. Mathew, V. S. C. Kolluru und R. G. Hennig, *VASPsol: Implicit solvation and electrolyte model for density-functional theory*, <https://github.com/henniggroup/VASPsol>, 2018.
- [331] L. Fumagalli, A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K. S. Novoselov und A. K. Geim, *Anomalously low dielectric constant of confined water*, *Sci.* **360** (2018) 1339.
- [332] T. R. Esch und T. Bredow, *Band positions of Rutile surfaces and the possibility of water splitting*, *Surf. Sci.* **665** (2017) 20, ISSN: 0039-6028.
- [333] J. H. Kim, J. H. Kim, J.-W. Jang, J. Y. Kim, S. H. Choi, G. Magesh, J. Lee und J. S. Lee, *Awakening Solar Water-Splitting Activity of ZnFe₂O₄ Nanorods by Hybrid Microwave Annealing*, *Adv. Energy Mater.* **5** (2015) 1401933.
- [334] L. Wang, R. Guan, Y. Qi, F. Zhang, P. Li, J. Wang, P. Qu, G. Zhou und W. Shi, *Constructing Zn-P charge transfer bridge over ZnFe₂O₄-black phosphorus 3D microcavity structure: Efficient photocatalyst design in visible-near-infrared region*, *J. Colloid Interface Sci.* **600** (2021) 463.
- [335] F. J. Morin, *Electrical Properties of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ Containing Titanium*, *Phys. Rev.* **83** (5 1951) 1005.
- [336] A. Bosman und H. van Daal, *Small-polaron versus band conduction in some transition-metal oxides*, *Adv. Phys.* **19** (1970) 1.
- [337] N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy, H. Deng und J. Z. Zhang, *Ultrafast Studies of Photoexcited Electron Dynamics in γ - and α -Fe₂O₃ Semiconductor Nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 770.
- [338] A. Duret und M. Grätzel, *Visible Light-Induced Water Oxidation on Mesoscopic α -Fe₂O₃ Films Made by Ultrasonic Spray Pyrolysis*, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17184.

- [339] M. Barroso, S. R. Pendlebury, A. J. Cowan und J. R. Durrant, *Charge carrier trapping, recombination and transfer in hematite (α - Fe_2O_3) water splitting photoanodes*, Chem. Sci. **4** (7 2013) 2724.
- [340] K. Kirchberg, S. Wang, L. Wang und R. Marschall, *Mesoporous ZnFe_2O_4 Photoanodes with Template-Tailored Mesopores and Temperature-Dependent Photocurrents*, ChemPhysChem **19** (2018) 2313.
- [341] N. Sato, „CHAPTER 5 - ELECTRIC DOUBLE LAYER AT ELECTRODE INTERFACES“, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, hrsg. von N. Sato, Amsterdam: Elsevier Science, 1998 119.
- [342] A. Hankin, J. C. Alexander und G. H. Kelsall, *Constraints to the flat band potential of hematite photo-electrodes*, Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (30 2014) 16176.
- [343] S. Trasatti, *The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986)*, Pure Appl. Chem. **58** (1986) 955.
- [344] P. Kurzweil, *Angewandte Elektrochemie: Grundlagen, Messtechnik, Elektroanalytik, Energiewandlung, technische Verfahren*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2020.
- [345] G. Jerkiewicz, *Standard and Reversible Hydrogen Electrodes: Theory, Design, Operation, and Applications*, ACS Catal. **10** (2020) 8409.
- [346] A. G. Hufnagel, K. Peters, A. Müller, C. Scheu, D. Fattakhova-Rohlfing und T. Bein, *Zinc Ferrite Photoanode Nanomorphologies with Favorable Kinetics for Water-Splitting*, Adv. Funct. Mater. **26** (2016) 4435.
- [347] R. A. Henning, P. Uredat, C. Simon, A. Bloesser, P. Cop, M. T. Elm und R. Marschall, *Characterization of MFe_2O_4 ($M = \text{Mg}, \text{Zn}$) Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition for Photoelectrochemical Applications*, J Phys. Chem. C **123** (2019) 18240.
- [348] Y. Zhu, W. Deng, L. Chen, J. Courtois, Q. Tian, X. Zhang, L. Almásy, M. Yan und K. Xiong, *Langmuir-Blodgett-assembled monolayer zinc ferrite nanoparticle film with unique photogenerated charge carrier separation efficiency and charge transfer behavior*, Appl. Surf. Sci. **534** (2020) 147646, ISSN: 0169-4332.
- [349] Y. AlSalka, L. I. Granone, W. Ramadan, A. Hakki, R. Dillert und D. W. Bahnemann, *Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nano-structures: Facts, perspectives, and expectations*, Appl. Catal. B: Environ. **244** (2019) 1065, ISSN: 0926-3373.
- [350] D. Kelley und D. R. Conner, „The emotional cycle of change“, *The 1979 annual handbook for group facilitators*, hrsg. von J. W. P. John E. Jones, La Jolla, Calif.: University Associates, 1979 117.

Abkürzungsverzeichnis

AEL	Alkalische Elektrolyse
AEM	engl. <i>anion exchange membrane</i>
AFM	antiferromagnetisch
ARPES	engl. <i>angle resolved photoemission spectroscopy</i> , winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie
BSE	engl. <i>Bethe Salpeter equations</i> , Bethe-Salpeter-Gleichungen
BSSE	engl. <i>basis set superposition error</i> , Basissatzsuperpositionsfehler
CBM	engl. <i>conduction band minimum</i> , Leitungsbandminimum, siehe LUCO
CUC	engl. <i>conventional unit cell</i> , kristallographische/konventionelle Einheitszelle
ddsc-H	engl. <i>dielectric-dependent self-consistent hybrid</i> , dielektrizitätsabhängiges selbstkonsistentes Hybrid(DFT-Funktional)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIIS	<i>direct inversion of the iterative subspace</i> , Konvergenzbeschleuniger
ecp	engl. <i>effective core potentials</i> , effektive Kernpotentiale
FI	ferrimagnetisch
FM	ferromagnetisch
GGA	engl. <i>generalized gradient approximation</i>
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion, engl. <i>hydrogen evolution reaction</i>
HF	Hartree-Fock
HOCO	engl. <i>highest occupied crystal orbital</i> , höchstes besetztes Kristallorbital, siehe VBM
IBZ	irreduzible Brillouin-Zone
KS	Kohn-Sham
LCAO	engl. <i>linear combination of localized orbitals</i>

LCBF	engl. <i>linear combination of Bloch functions</i>
L(S)DA	engl. <i>local (spin) density approximation</i>
LUCO	engl. <i>lowest unoccupied crystal orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Kristallorbital, siehe CBM
mGGA	engl. <i>meta generalized gradient approximation</i>
OER	engl. <i>oxygen evolution reaction</i> , Sauerstoffentwicklungsreaktion
PAW	engl. <i>projector augmented waves</i>
PDOS	engl. <i>projected density of states</i> , projizierte Zustandsdichte
PEC	Photoelektrochemisch
PEM	engl. <i>proton exchange membrane</i> , Polymerelektrolytmembran
PGM	Platingruppenmetall
PT2	engl. <i>second order perturbation theory</i> ,
PUC	engl. <i>primitive unit cell</i> , primitive Einheitszelle
PW	engl. <i>plane wave(s)</i> , ebene Welle(n)
RPA	engl. <i>random phase approximation</i>
RSH	engl. <i>range separated hybrid</i>
RT	Raumtemperatur
SCF	engl. <i>self consistent field</i> , iteratives Lösungsverfahren
SIE	engl. <i>self-interaction-error</i> , Selbstwechselwirkungsfehler
UV	ultraviolett
UV-vis-DRS	engl. <i>ultraviolet and visible diffuse reflectance spectroscopy</i>
VASP	Vienna Ab Initio Program
VBM	engl. <i>valence band maximum</i> , Valenzbandmaximum, siehe HOCO
ZPE	engl. <i>zero-point-energy</i> , Nullpunktsenergie

Abbildungsverzeichnis

2.1	Magnetisches Verhalten eines Modellkristalls (Schema).	23
3.1	Erweiterte CUC von Rutil, Anatas und Brookit TiO_2	26
3.2	Gitterparameter und Bandlücke von Rutil in Abhängigkeit von Funktional und E_{cut}	28
3.3	Gitterparameter und Bandlücke von Rutil in Abhängigkeit U_{eff}	29
3.4	Relative Stabilität von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN(-D4)+ U	35
3.5	Bandlücken von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN(-D4)+ U	36
3.6	Gitterparameter von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN(-D4)+ U	36
3.7	Relative Stabilität von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN-D4+ U , POTCAR-Test	37
3.8	Bandlücken von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN-D4+ U , POTCAR-Test	37
3.9	Gitterparameter von Rutil, Anatas und Brookit mit r2SCAN-D4+ U , POTCAR-Test	38
3.10	$\Delta G(T)(R-A)$ und $\Delta(G(T) - E)(R-A)$	41
4.1	Metallsubstituiertes Rutil.	47
4.2	Segregationsenergie bei der Substitution von M in $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$	48
4.3	Segregationsenergie und relative Energie von Nb/Ta $_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ Rutil und Anatas.	50
4.4	Relative freie Gibbs-Energie von Nb- und Ta-Substituierten TiO_2	51
5.1	Normaler und vollständig inverser Spinell AB_2O_4	54
5.2	PDOS von n-FM- ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW/rev2.	61
5.3	PDOS von n-AFM- ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW/rev2.	61
5.4	PDOS von i-AFM- ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW/rev2.	62
5.5	PDOS von i-FM- ZnFe_2O_4 mit ddsc-PW1PW/rev2.	62
6.1	Schematische Darstellung verschiedener Oberflächentypen nach Tasker.	66
6.2	Ansätze zur Modellierung polarer Oberflächen.	67
6.3	Stapelfolge der Atome in normalen ZnFe_2O_4 -Oberflächen.	68
6.4	Stapelfolge der Atome in inversen niedrigindizierten ZnFe_2O_4 -Oberflächen.	68
6.5	Defektmodelle der normalen und inversen ZnFe_2O_4 (100)-Oberfläche.	71
6.6	Defektmodelle der normalen ZnFe_2O_4 (110)-Oberfläche.	72
6.7	Defektmodelle der normalen und inversen ZnFe_2O_4 (111)-Oberfläche.	73
6.8	Oberflächenenergien normaler ((100), (110), (111)) und inverser ((100), (111)) Oberflächen von ZnFe_2O_4	74
6.9	Wasserasorption auf der normalen ZnFe_2O_4 (100)-Oberfläche.	77
6.10	Wasserasorption auf der normalen ZnFe_2O_4 (111)-Oberfläche.	78
6.11	Wulff-Konstruktionen von normalem und inversem Zinkferrit.	80

7.1	AFM-Bandlücken von ZnFe_2O_4 (100)-Oberflächen und Festkörpern mit unterschiedlichen Basissätzen.	85
7.2	Bandpositionen der (100) Zn-Oberfläche von ZnFe_2O_4	85
7.3	Konvergenztests der HOCO/LUCO-Positionen des ZnFe_2O_4 (100)-Modells.	86
7.4	Optimierte Strukturen der ZnFe_2O_4 -(100)-Oberfläche mit adsorbiertem Zn(OH)_2	87
7.5	PDOS von ZnFe_2O_4 -(100)-Oberflächen.	91
7.6	Berechnete Bandpositionen von ZnFe_2O_4 (100) im Vergleich mit HER/OER-Potentialen.	92
7.7	Berechnete Bandpositionen von ZnFe_2O_4 (100) im Vergleich mit experimentellen Bandpotentialen.	95
A.1	ZnFe_2O_4 -(100)+ Zn(OH)_2 anti1, optimiert.	114
A.2	ZnFe_2O_4 -(100)+ Fe(OH)_2 , normal und anti1, optimiert.	115
A.3	ZnFe_2O_4 -(100)+ Fe(OH)_2 , anti2 und anti3, optimiert.	116
A.4	PDOS ZnFe_2O_4 -(100), frei und Zn(OH)_2	117
A.5	PDOS ZnFe_2O_4 -(100)+ Zn(OH)_2 , anti1 und anti2.	118
A.6	PDOS ZnFe_2O_4 -(100)+ Fe(OH)_2 , normal und anti1.	119
A.7	PDOS ZnFe_2O_4 -(100)+ Fe(OH)_2 , anti2 und anti3.	120

Tabellenverzeichnis

3.1	Experimentelle Gitterparameter von Rutil, Anatas und Brookit.	27
3.2	Relativen Phasenstabilität (exp.) von Rutil, Anatas und Brookit TiO_2	30
3.3	Relativen Phasenstabilität (<i>in silico</i>) von Rutil, Anatas und Brookit TiO_2	32
3.4	Relative Stabilität von Rutil und Anatas, (r2)SCAN+ <i>U</i> , Parametertest	34
3.5	Absolutbetrag der imaginären Frequenzen ν_i von Rutil und Anatas	39
3.6	Relative Energie und Enthalpie von Rutil und Anatas, Literatur.	40
4.1	Relative und maximale Abweichungen der berechneten Gitterparameter der Rutilstrukturen.	46
5.1	Kationen- und Spinverteilung in normalem und vollständig inversem ZnFe_2O_4	55
5.2	Gitterparameter und relative Energien von normalem und inversem ZnFe_2O_4	56
5.3	Optische Bandlücken von ZnFe_2O_4 aus Literaturquellen.	58
5.4	Berechnete fundamentale Bandlücken von ZnFe_2O_4	59
5.5	Berechnete fundamentale Bandlücken von n-AFM ZnFe_2O_4 , Programmvergleich.	59
5.6	Berechnete Bandlücken von ZnFe_2O_4 aus der Literatur.	60
6.1	Berechnete Oberflächenenergien von normalem ZnFe_2O_4 mit verschiedenen Basissätzen.	75
6.2	Berechnete Oberflächenenergien von inversem ZnFe_2O_4 und Energiedifferenz der Spinzustände.	76
6.3	(Wasser-)Adsorptionsenergie und Adsorptionskorrektur zur Oberflächenenergie auf normalem ZnFe_2O_4 (100) und (111).	79
6.4	Oberflächenenergien mit und ohne Korrektur durch Wasseradsorption mit verschiedenen Basissätzen.	79
6.5	Prozentuale Anteile der {100}- und {111}-Oberflächen an der Wulff-Konstruktion von ZnFe_2O_4	81
7.1	Kationen- und Spinverteilung der ZnFe_2O_4 (100)-Modelle.	88
7.2	Relative Stabilität ZnFe_2O_4 (100)-Modellen und adsorbiertem Fe/Zn(OH)_2	89
7.3	Bandlücken von ZnFe_2O_4 (100)-Oberflächenmodellen mit und ohne impliziter Solvation.	90
7.4	Valenz- und Leitungsbandpotentiale aus experimenteller Literatur.	93
7.5	Flachbandpotentiale aus experimenteller Literatur und berechnete LUCO/CBM Positionen im Vakuum.	94
A.1	Gitterparameter und Bandlücken von MO_2 in Rutilstruktur.	101
A.2	Gitterparameter und Bandlücken von $\text{M}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ in Rutilstruktur.	106

A.3	Metallatom-Positionen in Rutil/Anatas $M_xTi_{1-x}O_2$ Superzellen	110
A.4	Anzahl und Atomindex der substituierten Metallatome.	110
A.5	Details zur Konstruktion von $ZnFe_2O_4$ -Oberflächen.	111
A.6	Konvergierte Oberflächenmodelle der $ZnFe_2O_4$ -Oberflächen.	111
A.7	Metallatom-Positionen der $ZnFe_2O_4$ -(100)-Oberflächenmodelle mit $M(OH)_2$ -Adsorption.	112
A.8	LUCO/CBM-Positionen von $ZnFe_2O_4$ -(100)-Oberflächenmodellen.	113
A.9	HOCO/VBM-Positionen von $ZnFe_2O_4$ -(100)-Oberflächenmodellen.	113

Danksagung

Das Schönste kommt zum Schluss, daher darf ich jetzt Danke sagen.

Mein erster und größter Dank im Zusammenhang mit dieser endlich vorliegenden Arbeit gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Bredow. Danke, für die Unterstützung seit dem Bachelorstudium, die regelmäßigen hilfreichen fachlichen Diskussionen, die ausgezeichnete Betreuung und deine Zeit. Danke für die beiden Drittmittelprojekte und die interessanten anspruchsvollen Themen darin.

Großer Dank gebührt auch Prof. Dr. Barbara Kirchner für die Übernahme der Zweitkorrektur sowie Prof. Dr. Johannes Beck und Dr. Elisabeth Soergel für die Teilnahme an meiner Promotionskommission.

Im direkten Zusammenhang mit der Finalisierung dieses Schriftstücks danke ich Andreas Schmitz zum wiederholten Male für die sprachlichen Korrekturen.

Auf fachlicher Seite möchte ich mich speziell bei meinen Kooperationspartner:innen Marvin Frisch, Anna Gomer, Ralph Kraehnert, Joachim Laun und Anna Ulpe für die gute Zusammenarbeit, besonders bei den gemeinsamen Veröffentlichungen, bedanken.

Dieses Promotionsprojekt liegt in den letzten Zügen, und eine gewisse Euphorie setzt ein. Ihr zuvor geht jedoch eine lange Zeit mitten im Projekt, in welcher kein Ende in Sicht ist und sich mehr Fragen als Antworten auftun. Sie wird auch als „Tal der Verzweiflung“ bezeichnet [350]. Aber mit guten Wegbegleiter:innen ist es erträglicher.

Daher eine Runde „Dankeschön“ an das gesamte MCTC, in dem es auch viele schöne Zeiten gab. Lieber ehemaliger und aktueller AK Bredow, danke für die gute zurückliegende Zusammenarbeit und die andauernden Freundschaften. In zufälliger sowie unvollständiger Anordnung:

Danke an Manu, David, Alex, Jandro, Marie, Achim, Anna U., Anna G., Julie, Berenike, Beccy als Adoptivmitglied und an Tobit für die allerersten Schritte in der TC.

Beim AK Kirchner bedanke ich mich für die Adoption zum Mittagessen während und nach der Pandemie, sodass ich auch fachlich über den Tellerrand schnuppern konnte. Die aktuellen Updates aus dem AK Grimme gab es bei diversen freitäglichen 17-Uhr-Dachterrassentreffen. Danke Jungs!

Außerdem möchte ich mich bei Claudia Kronz und Jens Mekelburger für die langjährige organisatorische und technische Unterstützung bedanken.

Außerhalb der Uni, jedoch elementar für diesen Abschluss meines akademischen Werdegangs, möchte ich mich herzlichst bei meiner Familie bedanken. Oma Else, Christine und Pilo, ohne eure Unterstützung hätte ich das alles schon im vierten Semester geschmissen. Da kannte ich allerdings Nathan Henschke noch nicht, der drei Abschlussarbeiten mit mir durchgestanden hat. Dies ist ein öffentliches Versprechen, dass diese die letzte war. Danke, dass du für mich da warst und bist.

Neben den namentlich genannten trägt auch die Hilfe vieler anderer Menschen zu dieser Abschlussarbeit bei. Mir fehlen die Worte, dies adäquat auszudrücken, daher versuche ich es einfach nochmal mit:

Dankeschön!