

**Struktur reiner und platin-bedeckter elektrochemisch
oxidierter Titanfolien und ihre Eigenschaften bei
Wasserstoffoxidation**

In a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

**Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

vorgelegt von

Mhamed El Achhab

aus Fes (Marokko)

Düsseldorf

März 2013

Aus dem Institut für Experimentelle Physik der kondensierten Materie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. K. D. Schierbaum

Korreferent: Prof. Dr. P. Hering

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 2013

Für meine Eltern, Eva und Khadija

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden Platin-bedeckte elektrochemisch oxidierte Titanfolien hergestellt und charakterisiert sowie ihre Eigenschaften als Wasserstoff-Sensoren und als Generatoren zur Umwandlung der chemischen Energie der Knallgasreaktion in elektrische Energie untersucht. Die elektrochemische Oxidation mit unüblich hohe Elektrolytkonzentrationen und Spannungen liefert poröse und stabile TiO_2 -Strukturen, die Voraussetzung für stabile und reversibel arbeitende Wasserstoffsensoren auf der Basis $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ sind, deren Charakteristikum schnelle Ansprech- und Abklingzeiten sind und die auch ohne zusätzliche Heizschicht betrieben werden können. Raster-elektronenmikroskopie zeigt, dass die Oxidschichten eine komplexe Porenstruktur haben, die von den Bedingungen der elektrochemischen Oxidation ist. XRD-und Ramanspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass sie aus Rutil und Anatas mit variablem Phasenanteil bestehen. In Bezug auf die chemische Zusammensetzung zeigt die energiedispersive Röntgen-Analyse fast reines Titanoxid mit Spuren aus Schwefel.

Die $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ -Strukturen zeigen nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit im Durchlassbereich einer Diode (bei positiver Polung des Platins) und eine ausgeprägte Reaktion auf H_2 . Sie können als empfindliche Detektoren für Wasserstoff in Luft dienen und weisen hochinteressante Eigenschaften für die chemische Sensorik auf. Dies sind: stabiler Betrieb im technisch interessanten Temperaturregime von -40°C bis $+100^\circ\text{C}$, schnelles Ansprechen und Abklingen des Sensorsignal im Sekundenbereich und die Verwendung von nur zwei Anschlusskontakten. Mit Hilfe der Mikrokalorimetrie konnte gezeigt werden, dass die Schlüsselreaktion die Oxidation von H_2 zu H_2O ist, die an der Struktur stattfindet.

Die Analyse der Daten ergibt, dass die Reaktion bezüglich der H_2 -Konzentration von erster Ordnung ist und eine geringe Aktivierungsenergie ausweist.

An $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ -Strukturen wird bei Wechselwirkung von H_2 in Luft eine elektromotorische Kraft erzeugt, die zwischen Pt-Kontakt und Titanfolie auftritt: maximale Stromdichten von

20 mA/cm² und Spannungen von bis zu 465 mV werden bei Exposition mit 3,5 Vol-% H₂ gefunden. Der Effekt wird auf der Grundlage eines physikalisch-chemischen Modells erklärt.

Abstract

This thesis deals with the preparation and the characterization of the platinum-coated, and electrochemically oxidized titanium foils as well as their application potential as hydrogen sensors and as generators to convert the chemical energy of the hydrogen-oxygen reaction into the electrical energy. The electrochemical oxidation features unusually high electrolyte concentrations and voltages, and it provides stable and porous TiO₂ structures. This represents the pre-condition to support the stable and reversibly operating hydrogen sensors based on Pt/TiO₂/Ti, which possess a fast response and decay time and which can be operated without additional heating layer. The scanning electron microscopy (SEM) clearly shows that the oxide layers have a complex pore structure – one of the conditions for the electrochemical oxidation. XRD and Raman spectroscopic studies reveal these layers to be composed of rutile and anatase phase with a variable proportion. Regarding the chemical composition, the energy dispersive X-ray analysis shows almost pure titanium with traces of sulfur.

The Pt/TiO₂/Ti structures show only a very low electrical conductivity in the forward regime of a diode (with positive polarity of the platinum) and a strong response to H₂. Hence, they can serve as sensitive detectors for the hydrogen in air by exhibiting highly interesting properties for the chemical sensors: Stable operation in technically interesting temperature regime of - 40°C to + 100°C, rapid response and decay in seconds of the sensor signal and the use of only two electrodes. Using the microcalorimetry technique, it has been shown that the key reaction is mainly the oxidation of H₂ to H₂O, which takes place in the structure.

The data analysis indicates the reaction with respect to the H₂ concentration to be of the first order and to show small activation energies.

We show that chemically induced current densities up to 20 mA/cm² and an electromotive force (EMF) up to 465 mV are generated at exposure 3.5 vol% H₂ in air over Pt/TiO₂/Ti-device. The effect will be explained on the basis of a physical-chemical model.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

Klaus Schierbaum and Mhamed El Achhab, Generation of an electromotive force by hydrogen-to-water oxidation with Pt-coated oxidized titanium foils, *Phys. Status Solidi A*, 1-7 (2011) / DOI 10.1002/pssa.201127400

Mhamed El Achhab and Klaus Schierbaum, Structure and hydrogen sensing properties of plasma electrochemically oxidized titanium foils, *Procedia Engineering* 47 (2012) 566-569

M. Cerchez, H. Langer, M. El Achhab, T. Heinzl, D. Ostermann, H. Lüder, and J. Degenhardt, Dynamics of hydrogen sensing with Pt/TiO₂ Schottky diodes, *Applied Physics Letters* (2013) akzeptiert

M. El Achhab and K. Schierbaum, Hydrogen sensors based on Pt/TiO₂: Hot electron effects versus Schottky diode behavior, *4th GOSPEL Workshop 6-7 June 2011, Tübingen, Germany*, Posterbeitrag

M. El Achhab and K.D. Schierbaum, Structure and hydrogen sensing properties of plasma electrochemically oxidized titanium foils, *Euroensors XXVI Kraków 2012*, Posterbeitrag

Folgende Patentanmeldungen, an denen ich Miterfinder war, wurden im Rahmen dieser Arbeit eingereicht:

Dioden-Dünnschichtanordnung zur Detektion von Wasserstoff und Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Wasserstoffsensoren, DE 10 2011 122 119.4, vom 22.12.2011, welche auf die inländische

Priorität 10 2011 015 197.4 vom 25.03.2011 zurückgreift, Anmelder: ODB-Tec GmbH & Co. KG, Neuss.

Sensor und Verfahren zum Herstellen eines Sensors, DE 10 2011 054 501.8, Anmelder: Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Verfahren zur Herstellung eines Generators einer elektrochemischen Kraft, DE 10 2013 102 485.8, Anmelder: Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen.....	8
2.1	Materialien.....	9
2.1.1	Titan.....	9
2.1.2	Titandioxid	11
2.1.3	Platin.....	19
2.2	Schottky-Dioden mit Pt/TiO ₂	21
2.3	Plasmaelektrolytische Oxidation	26
2.4	Methoden zur Schicht-Charakterisierung	33
2.4.1	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	33
2.4.2	Raman-Spektroskopie.....	36
2.4.3	Röntgendiffraktometrie	37
3	Experimentelles.....	39
3.1	Probenpräparation.....	39
3.1.1	Vorbehandlung	39
3.1.2	Herstellung der TiO ₂ -Schichten	39
3.1.3	Herstellung der Pt-Schichten.....	41

3.1.4	Herstellung der Mikrokalorimeter	41
3.2	Versuchsaufbau	41
3.2.1	Gasmischanlage	41
3.2.2	Messzelle für Sensoren	43
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Elektrochemische Oxidation der Titanfolien und Bildung der Titanoxidschichten	45
4.2	Schichtcharakterisierung	50
4.2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	50
4.2.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	53
4.2.3	Raman-Spektroskopie	58
4.2.4	Röntgendiffraktometrie (XRD)	60
4.3	Strukturmodell der Titanoxidschichten	66
4.4	Untersuchungen zur Reaktivität der Pt/TiO ₂ /Ti-Strukturen bei H ₂ -Oxidation	70
4.4.1	Die Temperatur- und H ₂ -Konzentrationsabhängigkeit des Stromtransienten und der H ₂ O-Bildung	70
4.4.2	Einfluss des Wassers auf Pt/TiO ₂ /Ti-Struktur	75
4.4.3	Mikrokalorimetrische Bestimmung der Reaktivität	77
4.5	Spannungs- und Stromtransienten Charakterisierung von Pt/TiO ₂ /Ti: Modellvorstellung der EMK-Generation	90

4.5.1	Strom-Spannungs-Charakteristik	90
4.5.2	Spannungs- und Stromtransienten mit ausgeprägter EMK-Generation ...	96
4.5.3	Mechanismus der EMK-Generation: Modellvorstellungen	99
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
6	Literaturverzeichnis	112
	Danksagung	124
	Erklärung	126

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1. *Links*: Idealisiertes Schema einer Platin/Titandioxid/Titan-Sandwichstruktur als chemischer Sensor für Wasserstoff und elektrischer Generator. Das poröse Titandioxid besteht aus Anatas und Rutil und wird durch elektrochemische Oxidation hergestellt. Das Platin ist ebenfalls porös und erlaubt den Durchtritt von Gasmolekülen. *Rechts*: Messkurve des elektrochemisch erzeugten Stromes bei H₂-Angebot (zwischen 0 und 120 s) als Funktion der Zeit. Das Einschwingen des Mischvorgangs im verwendeten experimentellen Aufbau ist sichtbar..... 8
- Abbildung 2. Das Phasendiagramm des Systems Titan-Sauerstoff (aus [32])..... 12
- Abbildung 3. Elementarzellen von (a) Anatas und (b) Rutil (Abbildung entnommen aus [37]). 13
- Abbildung 4. Potentialsprung an der Grenzfläche zwischen Rutil und Anatas. E_{CB} und E_{VB} sind die Kanten des Leitungsbandes beziehungsweise des Valenzbandes (aus [54]). 16
- Abbildung 5. Geometrische Modelle der ideal terminierten (unrelaxierten) (a) Rutil-TiO₂(110)-Oberfläche und (b) Anatas-TiO₂(101)-Oberfläche. Kleine blaue Kugeln bezeichnen Ti-Atome, rote große Kugeln O-Atome, entsprechend ihrer Ionenradien. Ti_{5c} bezeichnet 5fach koordiniertes Ti, O_{2c} (O_{3c}) zweifach (dreifach) koordiniertes O (aus [56]). 17
- Abbildung 6. Geometrisches Modell der TiO₂(110)-Oberfläche mit O-Leerstellen (O_{vac}) und OH-Gruppen. Die OH-Gruppe mit dem grünen O-Atom stammt aus dem Wassermolekül, das eine freie Stelle gefüllt ist und die rote stellt eine Gitterstruktur O_{2c} Atom, die ein Proton von Wasserdissoziation erhalten hat (aus [51]). 18
- Abbildung 7. Getrennte Energie-Bänderschema für Metall (hier: Pt) und n-Halbleiter (hier: TiO₂) (a) und Energiebänderschema nach Kontakt ohne Oberflächenzustände und

ohne äußere Spannung. E_{vac} ist die Vakuum-Energie, E_{F} die Fermi-Energie, Φ_{SB} Schottky-Barriere, E_{CB} die Leitungsbandunterkante, E_{VB} die Valenzbandoberkante, χ die Elektronenaffinität des TiO_2 und Φ^{Pt} bzw. Φ^{TiO_2} sind die Austrittsarbeiten von Pt bzw. TiO_2 (aus [29]). 22

Abbildung 8. Strom-Spannungs-Kennlinien von Pt/ $\text{TiO}_2(110)$ mit OHMschem Zr-Rückseitenkontakt bei $T = 500$ K im UHV und bei verschiedenen Partialdrücken von O_2 . Das Schottky-Diodenverhalten zeigt Sperr-Charakteristik für negative Spannung am Pt und Durchlass-Charakteristik für positive Spannung am Pt (aus [53])...... 23

Abbildung 9. Bildung eines Grenzflächenzustands-kontrollierten Schottky-Kontaktes im Bänderschema. Die Barriere Φ_{SB} an der Halbleiteroberfläche ist schon vor der Kontaktbildung durch Elektronentransfer in Oberflächenzustände vorhanden (aus [53]). 24

Abbildung 10. a) Skizze des Nachweises von ballistischen Ladungsträgern in der katalytischen Metall-Halbleiter-Schottky-Diode, b) Energie-Band-Diagramm des Metall/Halbleiter-Kontaktes. Während einer exothermen Reaktion werden heiße Elektronen erzeugt, die die Schottky-Barriere überqueren können, bevor sie zerfallen: Es entsteht ein Chemostrom (aus [15]). 26

Abbildung 11. Elektrochemische Anodisierung und mögliche, dadurch erreichte Strukturen: a) I: Elektropolieren des Metalls; II: Bildung von kompakten anodischen Oxiden; III: selbstorganisierte Oxide (Nanoröhren oder Nanoporen); IV: rasche (unorganisierte) Bildung von Oxidnanoröhren; V: geordnete nanoporöse Schichten. Beispiele für verschiedene Strukturen: b) klassisches, hoch organisiertes, nanoporöses Aluminiumoxid; c) hochgeordnete selbstorganisierte TiO_2 -Nanoröhren (in Drauf- und Seitenansicht) mit auf der Metalloberfläche zurückgebliebener Vertiefungsstruktur nach Entfernung der Röhren (rechtes Bild); d) ungeordnete TiO_2 -Nanoröhren (RBA-Nanoröhren; in Bündeln gewachsen) (aus [55])...... 28

Abbildung 12. Schematische Darstellung des sogenannten Entladungskanal-Modells in Gegenwart von Al_2O_3 auf der Oberfläche von Al (aus [14]).	31
Abbildung 13. Schematische Darstellung von verschiedenen Stadien der Micro-arc-Oxidation: (a) Mikroplasma-Zustand, (b) Oxidationszone: (1) thermische Wirkungszone, (2) kondensiertes Metallsubstrat. (c) Lokale Bildung der Oxidschicht (aus [88]).	32
Abbildung 14. (a) Elektronendiffusionswolke mit den wichtigsten Wechselwirkungsprozessen und ihrer Informationsbereiche, (b) Energiespektrum der emittierten Elektronen (aus [95]).	34
Abbildung 15. Darstellung der Wellenvektoren bei der Lichtstreuung. a) Phononenerzeugung, b) Phononenvernichtung. (aus [98]).	36
Abbildung 16. Aufbau der elektrochemischen Präparationstechnik zur Oxidation der Titanfolie. 1) Graphitstab (Kathode), 2) Titan-Folie (Anode), 3) Elektrolyt, 4) Magnetstab, 5) Magnetrührer und 6) Spannungsquelle.	40
Abbildung 17. Schematische Darstellung der Gasmischanlage (nach [102]) wobei C-1: Gasflasche (78 Vol-% N_2 und 22 Vol-% O_2), C-2: Gasflasche (5 Vol-% H_2 und 95 Vol-% N_2), G-1 und G-3: Vordruckmanometer, G-2 und G-4: Hinterdruckmanometer, V-2 und V-6: Druckluftregler, V-4 und V-8: Sperrventil, F-1, F-2 und F-3: MFC (Massenflussregler), B-1: Waschflasche ohne Wasser, B-2: Waschflasche mit Wasser, T-1: Test-Kammer für selbst hergestellte Proben, T-2: Test-Kammer für Referenzproben.	42
Abbildung 18. Schema des Versuchsaufbaus für die elektrischen Messungen unter definierter Gasatmosphäre.	44
Abbildung 19. Zeitlicher Verlauf der Spannung und des Stromes bei der elektrolytischen Oxidation von Titanfolie im $14 \text{ mol}\ell^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit zeitlich	

entsprechenden Spannungsstufen. Die Fotografien a, b und c zeigen Funkenentladungen an der Folie im Elektrolyten. Die eingefügte kleine Abbildung zeigt eine Vergrößerung des Bereichs I.	46
Abbildung 20. Farbwechsel der TiO ₂ -Schichten während des Prozesses.	48
Abbildung 21. Zeitlicher Verlauf des Stromes bei der elektrolytischen Oxidation von Titan-Folie im 14 mol ^l ⁻¹ H ₂ SO ₄ mit einer Spannung von 170 V.....	49
Abbildung 22. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (a) der Titan-Folie und (b) nach elektrochemischer Oxidation der TiO ₂ -Schicht bei 60 V Anodisationsspannung.....	50
Abbildung 23. Elektronenmikroskopische Aufnahme der TiO ₂ bei 90 V Anodisationsspannung.....	51
Abbildung 24. Elektronenmikroskopische Aufnahme der TiO ₂ bei 120 V Anodisationsspannung.....	51
Abbildung 25. Elektronenmikroskopische Aufnahme der TiO ₂ -Schicht bei 170 V Anodisationsspannung. Zone a ist die primäre Pore, Zone b ist die sekundäre Pore und Zone c enthält tertiäre Poren.....	52
Abbildung 26. Elektronenmikroskopische Aufnahme der TiO ₂ -Schicht mit eingezeichneten Bereichen für die EDX-Analyse. Die Probe wurde bei einer Anodisationsspannung von 170 V hergestellt.	54
Abbildung 27. EDX-Spektren an den eingezeichneten Bereichen (Abbildung 26) der Probe, die bei einer Anodisationsspannung von 170 V Spannung hergestellt wurde.	55
Abbildung 28. EDX-Spektren von TiO ₂ /Ti-Proben, die bei verschiedenen Spannungen hergestellt wurden: a) 60 V, b) 90 V, c) 120 V und d) 170 V.....	56

- Abbildung 29. Raman-Spektren von vier Proben, die durch elektrochemische Oxidation von Titanfolie bei verschiedenen Spannungen von (a) 60 V, (b) 90 V, (c) 120 (V) und (d) 170 V hergestellt wurden. 59
- Abbildung 30. Raman-Spektren von nanotubularem TiO₂ nach Sauerstoff-Behandlung bei (a) 400°C, (b) 500°C und (c) 600°C (aus [106]). 59
- Abbildung 31. Röntgenbeugungsdiagramme von TiO₂/Ti-Proben, die bei verschiedenen Anodisationsspannungen hergestellt wurden: a) 60 V, b) 90 V, c) 120 V und d) 170 V. A: Anatas-TiO₂, R: Rutil-TiO₂. 61
- Abbildung 32. Modellvorstellung zur Entwicklung der Mikrostruktur der Titanoxidschicht mit der Zeit und Spannung während der elektrochemischen Oxidation der Titanfolie. Man erhält eine definierte Mikrostruktur und eine bestimmte Verteilung der Anatas- und Rutilphasen des Titanoxids. 67
- Abbildung 33. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (a) Querschnitt durch Platin/Titanoxid/Titan-Probe. Die hergestellte TiO₂-Schicht ist durch stufenweise Erhöhung der Spannung bis zu Endspannung von 170 V. (b) Querschnitt durch Titanoxid/Titan-Probe. Die hergestellte TiO₂-Schicht ist zu Beginn der Oxidation bei gleichbleibend hoher Spannung von 170 V. 68
- Abbildung 34. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Pt-Paste aufgebrachtten Platinfilms auf TiO₂ (170 V). 69
- Abbildung 35. Idealisiertes Schema des H₂-Sensors mit sensitiver Elektrode (Pt) und sensitivem Titanoxid auf einer Titanfolie, die gleichzeitig Träger und Kontakt darstellt. Der Sensor hat eine Fläche von 3 × 3 mm². Der Strom dient als Meßsignal, mit dem die H₂-Konzentration in der Umgebungsluft bestimmt wird. 70

Abbildung 36. Signale (1) des Wasserstoffdetektors X_{TCS} bei $T = 22^{\circ}\text{C}$, (2) des Feuchtesensors X_{HS} bei 22°C , (3) der Pt/TiO ₂ /Ti-Probe und (4) eingestellter H ₂ -Anteil in synthetischer Luft als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur.....	72
Abbildung 37. Signale des Wasserstoffdetektors X_{TCS} , des Feuchtesensors X_{HS} , der Pt/TiO ₂ /Ti-Probe in Abhängigkeit vom Volumenanteil x_{H_2} in trockener Luft und Temperaturen zwischen -35°C und $+100^{\circ}\text{C}$	73
Abbildung 38. a) Signale der Feuchtsensor X_{HS} (unten), der Pt/TiO ₂ /Ti-Probe (Mitte) in Abhängigkeit von der eingestellten relativen Feuchtigkeit (oben). b) zeigt eine Vergrößerung der dargestellte Ausschnitt (rot markiert) der Figur (a) in einem Bereich von 0 bis 1400 Sekunden. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.	76
Abbildung 39. Schematische Darstellung der Strömungsapparatur als luftdurchströmter Kontrollraum (cv).....	79
Abbildung 40. Wärmeflussabhängigkeit von der Temperatur.	82
Abbildung 41. Signale (1) des Wasserstoffdetektors X_{TCS} , (2) des Feuchtedetektor X_{HS} , (3) des Mikrokolorimeters mit Pt/TiO ₂ /Ti-Probe und (4) der eingestellten Mischung aus trockener synthetischer Luft und 5 Vol-% H ₂ in N ₂ als Funktion der Zeit.....	83
Abbildung 42. Berechnete Wasserstoff mit der Rate $\dot{n}_{H_2,aus}$ aus der Messdaten des Wasserstoffdetektors X_{TCS} (1) mit und ohne Mikrokolorimeter. Berechnete Wasserdampf mit der Rate \dot{n}_{H_2O} aus den Messdaten des Feuchtesensors X_{HS} (2) mit und ohne Mikrokolorimeter. Wärmefluss \dot{Q}_{Cal} von/zur Pt/TiO ₂ /Ti-Probe (3). Die Auswertungen sind in Abhängigkeit vom einströmenden Wasserstoff mit der Rate $\dot{n}_{H_2,ein}$ (eingestellte Mischung aus trockener synthetischer Luft und 5 Vol-% H ₂ in Stickstoff).	86

- Abbildung 43. Berechnete Rate $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ aus den Messdaten des Mikrokalorimeters bei den gewählten Temperaturen in Abhängigkeit von der Rate $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ein}}$ des einströmenden Wasserstoffs. 87
- Abbildung 44. Arrhenius-Diagramm für Wasserstoffoxidation an Mikrokalorimeter mit Pt/TiO₂/Ti-Probe. Dargestellt sind die Aktivierungsenergie, die sich durch die Steigung $-\frac{E_a^{\text{het}}}{R}$ ergibt und die einströmende Wasserstoffrate in mol/s..... 89
- Abbildung 45. Logarithmus der Wasserbildung an Mikrokalorimeter mit Pt/TiO₂/Ti-Probe in Abhängigkeit von Logarithmus der eingestellten Wasserstoff Rate. Dargestellt sind Temperatur in K und die Mittelwert der Reaktionsordnung bezüglich der H₂-Rate, die sich durch die Steigung ergibt. 89
- Abbildung 46. *I-V*-Kennlinien (Strom als Funktion der an der Pt-Schicht angelegten Spannung) von Pt/TiO₂/Ti-Proben in synthetischer Luft. Die Oxidschichten sind bei unterschiedlicher Spannung hergestellt. T_{Mess} ist die Temperatur der Probe während des *I-V* Messung. Bei - 41°C sind die Strom Messungen der bei 170 V oxidierten Probe um den Faktor 5 multipliziert. Rampengeschwindigkeit des Potentiostaten $dV/dt = 0,1$ V/s. 92
- Abbildung 47. *I-V*-Kennlinien (Strom als Funktion der an der Pt-Schicht angelegten Spannung) von Pt/TiO₂/Ti-Probe in synthetischer Luft (20 % O₂ in N₂, blaue Kurve) und in 3,5 % H₂, 6,2 % O₂ in N₂ (rote Kurve) und 5% H₂ in N₂ (Schwarze Kurve). Das kleine eingefügte Bild zeigt eine Vergrößerung der *I-V* –Kurve nahe vom Ursprung der *I*- und *V*-Achsen. Die Oxidschicht ist bei 60 V Spannung (V_{anod}) gebildet. T_{Mess} ist die Temperatur der Probe während des *I-V* Messung. Rampengeschwindigkeit des Potentiostaten $dV/dt = 0,1$ V/s. 94
- Abbildung 48. *I-V*-Kennlinien (Strom als Funktion der an der Pt-Schicht angelegten Spannung) von Pt/TiO₂/Ti-Probe in synthetischer Luft (20 % O₂ in N₂, Kurve a) und in 3,5 % H₂, 6,2 % O₂ in N₂ (Kurve b). Rampengeschwindigkeit des Potentiostaten

$dV/dt = 0,1 \text{ V/s}$. Negative Werte des Stromes I entsprechen einem Strom aus negativer Ladung im äußeren Stromkreis vom Titan zum Platin..... 95

Abbildung 49. Strom (2)- Spannung (3)- und Temperatur (4)-Transienten bei eingestellter Mischung aus synthetischer Luft und 5%-H₂ in Stickstoff über die Zeit (1). Vor den Messungen wurde die Temperatur am Peltier auf (a) - 41°C, (b) 23°C und (c) + 80°C gestellt. Das TiO₂ wurde mit 170 V hergestellt. Der Gasstrom beträgt 100 ml/min. 97

Abbildung 50. Abhängigkeit des Stroms von H₂- Volumenanteil bei $V = 0 \text{ V}$. Vor der Messungen wurde die Temperatur am Peltier auf (a) - 41°C, (b) 23°C und (c) + 80°C gestellt. Diese Ergebnisse sind aus den Daten der Abbildung 49 entnommen..... 98

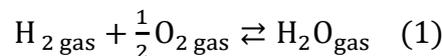
Abbildung 51. Schematische Darstellung von zwei Bereichen des Porensystems der Pt/TiO₂/Ti-Strukturen, in denen sich unterschiedliche Partialdrücke von Wasserstoff bei Anwesenheit des H₂/O₂-Gasgemisches ausbilden. O bezeichnet die Sauerstoffatome an der TiO₂-Oberfläche, die durch Reduktion mit H₂ Hydroxyl bilden. Der gestrichelte Kreis markiert die drei Phasen-Grenze (TPB: Gas/Pt/TiO₂), an der die Wasserstoffoxidation stattfindet. k_H , k_0^* und k_0 sind die Geschwindigkeitskonstanten (Ratenkoeffizienten) der Hydroxylierung, der Wasserbildung in TPB und der Wasserbildung über Platin. Elementare Schritte der EMK sind im Text erläutert..... 104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Übersicht Wasserstoffsensorik – Detektionsprinzipien und Stand der Technik	3
Tabelle 2. Kristallmodifikationen von Titandioxid [38]	13
Tabelle 3. EDX-Analyse von TiO ₂ -Schichten an gebildeten Proben, die bei verschiedenen Spannungen hergestellt wurden.....	57
Tabelle 4. Durchlassstrom bei 1 V und $T = 22^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit der Anodisationsspannung, die bei der Herstellung der Proben verwendet wurde.	91

1 Einleitung und Motivation

Wasserstoff gilt als Energieträger der Zukunft und hat das Potential, die Energieversorgung der Industriegesellschaften grundlegend zu verändern. Es ist allerdings wichtig, den Begriff Energie an dieser Stelle zu präzisieren. Bereits 1929 weist W. Schottky im Vorwort zu seinem Lehrbuch „Thermodynamik - Die Lehre von den Kreisprozessen, den physikalisch chemischen Veränderungen und Gleichgewichten“ darauf hin, dass es die freie Energie bzw. die freie Enthalpie sind, die in der Lage sind, nutzbare Arbeit zu leisten und die dabei nach seiner Deutung letztlich auch die Prosperität ganzer Nationen bestimmen [1]. Die Reaktion



weist eine freie Reaktionsenthalpie ΔG von -229 kJ/mol auf, wobei die Enthalpie der Reaktion $\Delta H = -242$ kJ/mol beträgt.¹ Besonders wichtig ist, dass der thermodynamische Wirkungsgrad

$$\varepsilon_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2)$$

in den Brennstoffzellen, die die freie Energie obiger Reaktion elektrochemisch in nutzbare Energie umwandeln, wegen des geringen Beitrags gebundener Energie $T\Delta S$ hoch ist²; Brennstoffzellen weisen nicht die Carnot-Limitierung thermischer Maschinen auf.

¹ Die Werte gelten bei Normalbedingungen (Temperatur $T = 298$ K und Druck $p = 1$ bar); unter diesen Bedingungen wird flüssiges Wasser gebildet. Die Zahlenangaben enthalten die (freie) Verdampfungsenthalpie des Wassers.

² Hierin bedeuten T die absolute Temperatur und ΔS die Entropieänderung

Aber es gibt noch weitere wichtige Gründe, die für die Verwendung von H_2 als Energieträger sprechen. Es kann – obwohl die heute weltweit großtechnisch erzeugte Menge von 600 Milliarden Kubikmeter überwiegend durch Dampfreformierung von Erdgas und Naphta sowie durch partielle Oxidation von Schwefel und Benzinreformierung hergestellt wird [2] – zumindest im Technikumsmaßstab auch regenerativ erzeugt werden. Hier sind vor allem Methoden interessant, in denen keine weiteren Stoffe mit Abfallproblematik entstehen³. Weiterhin weist Wasserstoff im Vergleich mit anderen Energieträgern die höchste massebezogene Energiedichte auf; sie beträgt 33 300 Wh/kg für flüssiges H_2 .⁴ Die Verflüssigung bei 20,4 K benötigt allerdings Energie; sie wird von den Quellen mit etwa 10% bis 30% des Energieinhalts von H_2 angegeben. Ähnlich verhält es sich auch bei der sogenannten Druckwasserstoffspeicherung, bei der H_2 bei einem Druck von bis zu 700 bar komprimiert wird [3].

Aber Wasserstoff birgt auch ein großes Gefahrenpotential, wie die Katastrophe des Luftschiffes LZ 129 „Hindenburg“ am 6. Mai 1937 bei Lakehurst deutlich gezeigt hat: H_2 /Luft-Mischungen sind zwischen Volumenanteilen von 4,0 % bis 77,0 % explosionsfähig und können bei einer Selbstzündtemperatur von 833 K in der sogenannten Knallgasreaktion explodieren; Zündvorgänge sind auch bei der katalytischen Verbrennung von Wasserstoff in Gasturbinen essentiell und werden in [4] detailliert behandelt. Ansonsten gilt: Überall, wo Wasserstoff hergestellt, transportiert, gelagert und verwendet wird, ist besondere Sicherheit erforderlich. Zur permanenten Überwachung können spezielle chemische Sensoren eingesetzt werden, die H_2 detektieren.

Die Tabelle 1 zeigt den heutigen Stand der Technik und Entwicklung für Wasserstoff-Sensoren im Überblick, klassifiziert nach ihrem Detektionsprinzip. Hersteller, Märkte und wesentlichen Einschränkungen und Nachteile der Sensoren im Hinblick auf diese Anwendung werden in den anderen Spalten aufgeführt.

³ Elektrolyse ist ein Beispiel, in der neben H_2 nur O_2 entsteht.

⁴ Das ist fast dreimal so hoch wie Dieselöl

Tabelle 1. Übersicht Wasserstoffsensoren⁵ – Detektionsprinzipien und Stand der Technik

	Physikalisch-chemischer Effekt bei Detektion von Wasserstoff („Sensortyp“)/ Schlüssel-Materialien und Aufbau des Sensorelements	Hersteller Entwickler	Markt (Beispiele)	Nachteile
Katalytische Sensoren				
1	Elektrische Leitfähigkeitsänderung durch katalytische Oxidation an geheizten Metalldünnschichten oder Oxid-Pellistoren/Pt	Kebaili, FLS-midth, N.E.T., e2v technologies, City Technologies,	Sicherheits-sensoren (Bergbau)	Permanente Leistungsaufnahme im Betriebszustand der Heizung, typisch 30 mW für micro-hot-plate-Sensoren, Querempfindlichkeit besonders gegenüber Kohlenmonoxid, Preis
Flüssigelektrolyt Sensoren				
2	Erzeugung einer elektromotorischen Kraft, die in eine Strom- oder Spannungsänderung umgewandelt wird/ Pt-Elektroden und pastenähnlicher Elektrolyt	Verschiedene Anbieter für Analytik-Markt, Honeywell	Diagnostik und Medizin-anwendung, Brennstoff-zellen	Eingeschränkter Temperaturbereich, nicht einsatzfähig unterhalb von ca. - 20°C, eingeschränkte Langzeitstabilität, Streuung der Empfindlichkeit für verschiedene baugleiche Sensoren
Halbleiter-Sensoren				
3	Elektrische Leitfähigkeitsänderung durch katalytische Oxidation an einem geheizten, oxidischen Halbleiter/ SnO ₂ oder Ga ₂ O ₃	Figaro Engineering, UST Umwelt-sensor-technik	Stahlindustrie, Überwachung von Batterien, und Transformatoren, Sicherheits-sensoren	Permanente Leistungsaufnahme im Betriebszustand der Heizwendel, typisch 700 mW; Querempfindlichkeit, lange t_{90} -Zeiten ⁶ , geringe Genauigkeit
Wärmeleitfähigkeitssensoren				
4	Wärmeleitfähigkeitsänderung, bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung an einem geheizten Widerstand, häufig mikromechanisch hergestellt/ Ni-Pt-Bahn auf Si ₃ N ₄ -Membran	Neraxis, ZIROX, POSIFA Micro-systems	H ₂ -Detektion in Industrie-, Labor- und Schutzgasen, Gaschromatographie	Geheizte Widerstandsbahn bei Temperaturen um 150°C; Kompensation von Schwankungen der Umgebungstemperatur notwendig; querempfindlich zu relativer Feuchtigkeit, sehr kleine Konzentrationen werden nicht erfasst

⁵ Nur Sensoren für Daueranwendung bei on-line-Verfahren werden aufgeführt.

⁶ Maß für die Ansprechzeit: Zeitdauer bis 90% des stationären Sensorsignals erreicht wird, wenn dem Sensor das Testgas angeboten wird

Festelektrolytsensoren				
5	Potentialänderung eines Festelektrolyten/ CaZr _{0,9} In _{0,1} O ₃ -Protonenleiter	FOSECO, J. Dittrich Elektronik	H ₂ -Bestimmung in Al Gußschmelzen, H ₂ -Sicherheits-sensoren	Permanente Leistungsaufnahme im Betriebszustand der Heizung, typisch 0,3...3W
MOS-Sensoren				
6	Kapazitätsänderung eines Metall-Isolator-Halbleiter-Kondensators oder Potentialänderung mit Feldeffekttransistor/ Pd(Ni)...SiO ₂ ...Si	AppliedSensor (Linköping), ANSYCO (Karlsruhe)	H ₂ -Sicherheits-sensoren, Leckdetektion, Prozessmessung für Brennstoffzellen	Permanente Leistungsaufnahme im Betriebszustand der Heizung, typisch 900 mW, querempfindlich zu relativer Feuchte
Sensoren mit davon abweichendem Detektionsprinzip				
7	Änderung der Oberflächenplasmonen-Resonanz, bestimmt durch optische Reflektivitätsmessung/ Pd, WO ₃ [5]	Forschungsstadium (verschiedene Universitäten)		Permanente Leistungsaufnahme im Betriebszustand des Lasers; hohe Präzision des mechanischen Aufbaus
8	Änderung der optischen Reflektivität („schaltbare Spiegel“)/ Pd...Mg-Ni [6]	Prof. R. Griesen (VU University of Amsterdam)		Permanente Leistungsaufnahme im Betriebszustand des Lasers, Faseroptik
9	Photonische Kristalle [7]	Prof. Dr. H. Giessen (Uni Stuttgart)	H ₂ -Sicherheits-sensoren	
10	Änderung der Volumenausdehnung bei Wasserstoffabsorption/ „Sorption Switch Sensor“ [8]	Forschungsstadium (verschiedene Universitäten)		hohe Präzision des mechanischen Aufbaus oder teure Herstellungstechnologie
11	Mikrogravimetrische Bestimmung der Wasserstoffabsorption/ Pd...Schwingquarz [9]	Forschungsstadium (verschiedene Universitäten)		Geringe Nachweisempfindlichkeit, teures elektronisches Meßverfahren
12	Kennlinienänderung eines Feldeffekttransistor/ SuspendedGateFET mit Pt...SnO ₂ [10]	Prof. Dr. Eisele (UniBW München) und Siemens	H ₂ -Sicherheits-sensoren	Aufwendige Herstellungstechnologie
13	Änderung der Durchbruchspannung eines Varistors/ZnO oder SnO ₂ [11]	Forschungsstadium (verschiedene Uni-		Permanente Leistungsaufnahme im Betriebszustand der Heizung, Querempfindlichkeit gegen Luftfeuchte

		versitäten)		
14	Kennlinienänderung einer Schottkydiode/ Pd...InGaP [12]	Forschungsstadium (verschiedene Universitäten)		Permanente Leistungsaufnahme im Betriebszustand der Heizung

In dieser Arbeit habe ich mich mit einem besonders einfachen Verfahren zur Herstellung H₂-sensitiver Festkörperstrukturen beschäftigt, das von Egashira et al. 2002 beschrieben wurde [13]. Die Sensoren beruhen auf einem sandwichartigen Aufbau, bei dem eine oxidierte Titanfolie mit einem flächigen Platinkontakt bedeckt wird. Wird die Oxidation in einer Art elektrochemischer Anodisation durchgeführt, so lassen sich, wie diese Arbeit zeigen wird, Oxidschichten mit einer offenporigen Struktur herstellen. Dieses spezielle Verfahren wendet hohe Spannungen während der Anodisation in hochkonzentrierten Elektrolyten an. Die Oxidschicht bezeichnet man auch als Konversionsschicht, weil sie durch Umwandlung des Metalls hervorgeht. Wird sie mit einer porösen Platinschicht als Front-Elektrode bedeckt, erhält man den besagten sandwichartigen Sensor mit zwei elektrischen Kontakten und einer zwischenliegenden Titanoxidschicht. Bei den Mikroentladungen herrschen enorm hohe lokale Drücke und Temperaturen und erzeugen dadurch auch ohne nachfolgende Temperprozesse („Sintern“) sehr stabile Kristallstrukturen [14]. Das wird dadurch erreicht, dass das Oxid in-situ in die Folie hinein und aus der ursprünglichen Oberfläche herauswächst. Diese, aus der Oxidierung resultierende innige Verbindung von Titanoxid und Titanfolie, führt zu einer gut leitenden ohmschen Rückseitenelektrode. Das System Pt/TiO₂/Ti weist unter bestimmten Umständen Kennlinien ähnlich einer Schottkydiode mit einem sperrenden und einem leitenden Kennlinien-Bereich auf, je nach Polarität der angelegten Spannung.

Das Ziel meiner Arbeit war die Entwicklung des elektrochemischen Herstellungsverfahrens der Oxidschicht in einer Laborvariante, die Charakterisierung der Schichtmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die Bestimmung der Kristallstrukturen durch Röntgenbeugung (XRD). Die energiedispersive Röntgenanalyse

(EDX) wird angewendet, um die chemische Zusammensetzung der Proben zu verifizieren. Raman-Spektroskopie dient zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung im oberflächennahen Bereich.

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften – insbesondere der Kennlinien und des H_2 -abhängigen Verhaltens wurden die Pt/TiO₂/Ti-Sensoren in einer softwaregesteuerten Normaldruck-Gasmischanlage mit Präzisions-Massenstromreglern und Einsatz verschiedener elektrischer Messverfahren untersucht. Für bestimmte Experimente haben wir eine thermostatisierte Testkammer mit kleinem innerem Volumen mit einer Probenheiz/Kühlvorrichtung aus einem Stapel von drei Peltier-Elementen aufgebaut. Die Kennlinie verändert sich bei Wechselwirkung mit Wasserstoff reversibel. Stabiler Betrieb der H_2 -Sensoren ist in einem technisch interessanten Temperaturregime von - 40°C bis + 100°C möglich, wobei – anders als bei konventionellen Halbleitergassensoren - keine zusätzliche elektrische Heizleistung erforderlich ist und ein schnelles Ansprechen und Abklingen des Sensorsignal im Sekundenbereich erfolgt.

In meiner Arbeit konnte ich zeigen, dass bei Exposition von Wasserstoff an speziell präparierten Pt/TiO₂/Ti-Proben elektrische Spannungen und Ströme zwischen Pt und Ti generiert werden, selbst wenn keine äußere Spannung angelegt wird. Über die Generation einer elektromotorischen Kraft wird bislang in der Literatur nur im Zusammenhang mit dem „hot-electron-effect“ berichtet [15]. Durch die jetzt entwickelten Sandwichstrukturen können sehr viel größere Stromdichten von bis zu 20 mA cm⁻² erreicht werden. Entscheidende Vorteile der durch elektrochemische Oxidation bei hohen Anodisationsspannungen erzeugten Titanoxidschichten sind die große innere Oberfläche und die schnelle Diffusion durch das Porensystem, was zu sehr schnellen Ansprech- und Abklingzeiten der Sensoren führt. Auch weisen die Oxidschichten sowohl Rutil- als auch Anatas-Phasen in einer bestimmten räumlichen Verteilung auf. Insbesondere Adsorptionseffekte von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser an der Oberfläche von TiO₂, die auf der idealen einkristallinen TiO₂(110)-Fläche des Rutils möglich sind

[16,17], aber langsamer erfolgen, scheinen das Resultat der Anwesenheit von Anatas zu sein, das reaktiver ist als Rutil.

Diese Dissertation gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 erfolgt eine Materialübersicht, eine Abhandlung über heterogene Katalyse an Platin und Adsorption an Titandioxid, das Verhalten von Gas/Metall/Metalloxid-Grenzflächen in Pt/TiO₂-Schottky-Dioden, Vorgänge bei der plasmaelektrolytischen Oxidation und die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Schicht (Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie REM/EDX, Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie XRD). In Kapitel 3 werden die Probenherstellung und die Versuchsaufbau beschrieben. In Kapitel 4 werden die TiO₂-Schichten mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX), Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert. Die Pt/TiO₂/Ti Proben werden elektrisch mit Spannungs- und Stromtransienten in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration und Temperatur vermessen. Schließlich wird die katalytische Eigenschaft der verwendeten Pt/TiO₂/Ti-Probe in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration und Temperatur mikrokalorimetrisch analysiert. Modelle zur Erklärung des Sensoreffekts und die Entstehung der elektrochemischen Kraft werden vorgestellt In Kapitel 5 erfolgt die Zusammenfassung dieser Arbeit.

2 Grundlagen

Die Abbildung 1 zeigt ein idealisiertes Schema einer Pt/TiO₂/Ti-Festkörperstruktur (links) als chemischer Sensor für Wasserstoff. Mit diesem Device konnten wir einen ganz neuen Effekt nachweisen: beim Wasserstoffnachweis wird eine elektrische Spannung beziehungsweise ein Strom generiert, ohne dass einer äußere Spannung angelegt wird (rechts).

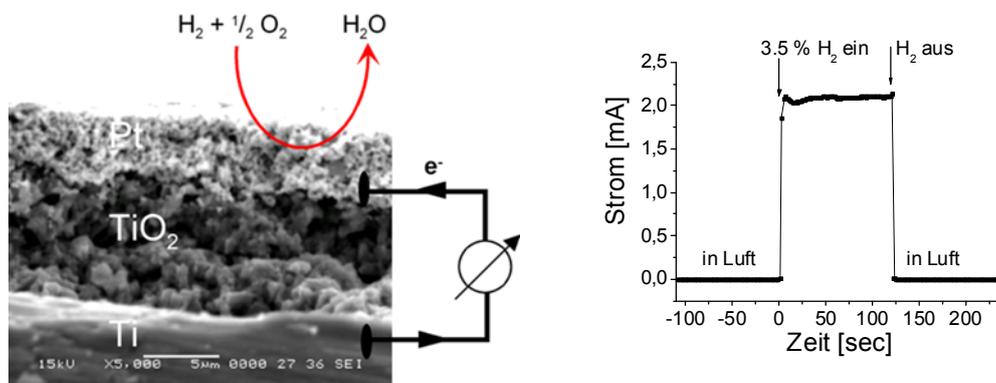


Abbildung 1. *Links*: Idealisiertes Schema einer Platin/Titandioxid/Titan-Sandwichstruktur als chemischer Sensor für Wasserstoff und elektrischer Generator. Das poröse Titandioxid besteht aus Anatas und Rutil und wird durch elektrochemische Oxidation hergestellt. Das Platin ist ebenfalls porös und erlaubt den Durchtritt von Gasmolekülen. *Rechts*: Messkurve des elektrochemisch erzeugten Stromes bei H₂-Angebot (zwischen 0 und 120 s) als Funktion der Zeit. Das Einschwingen des Mischvorgangs im verwendeten experimentellen Aufbau ist sichtbar.

In diesem Kapitel werden für das Verständnis dieses Experimentes zunächst die zur Anwendung kommenden Materialien, spezielle Herstellungstechniken und physikalisch-chemische Grundlagen der Adsorption an Festkörperoberflächen, heterogenen Katalyse und Reaktionen an Gas/Metall/Halbleiter-Dreiphasen-Grenzen von Schottky-Dioden vorgestellt. Auf dieser Basis können die Ergebnisse, die man an Platin-Titandioxid-Titan-Schichtstrukturen während der Wechselwirkung von Wasserstoff in Luft findet, ausgewertet und diskutiert werden.

2.1 Materialien

2.1.1 Titan

Bei Umgebungsbedingungen kristallisiert Titan in einer hexagonal dichtest gepackten (*hcp*) Struktur, die α -Phase genannt wird [18]. Sie hat zwei Atome pro Einheitszelle und ein c/a -Verhältnis von ungefähr 1,58. Die Raumgruppe ist $P6_3/mmc$; die Gitterkonstanten sind $a = 0,2957$ nm und $c = 0,4685$ nm. Bei Normaldruck und bei 882°C , also weit unterhalb der Schmelztemperatur von 1668°C , transformiert α -Ti in eine kubisch-raumzentrierte (*bcc*) Struktur, die als β -Phase bezeichnet wird. Sie enthält ein Titan-Atom pro Einheitszelle, hat die Raumgruppe $Im\bar{3}m$ und die Gitterkonstante $a = 0,333$ nm. Es gibt noch eine Hochdruckphase, die für die vorliegende Arbeit nicht relevant sein kann, und eine orthorhombisch verzerrte *bcc*- bzw. eine orthorhombisch verzerrte *hcp*-Struktur. Auch diese Varianten sind hier nicht relevant. Durch den Zusatz von Legierungselementen kann der stabile Temperaturbereich der α - und β -Phasen auf Kosten der anderen vergrößert werden. Die Legierungselemente Al, O, N und C stabilisieren die α -Phase [19].

Technisch wird Titan in verschiedenen Reinheitsgraden und unter unterschiedlichen metallurgischen Bezeichnungen angeboten, für die verschiedene Werkstoffbezeichnungen und Normen angegeben werden. Das in der Arbeit verwendete Titanfolie hat eine Reinheit von 99,6%; typische Analyseergebnisse sind nach Herstellerangaben: C 200 ppm, N 120 ppm, H 50 ppm, Fe 1500 ppm und O 1500 ppm. Die Folie ist weichgeglüht.

Die *American Society for Testing and Materials (ASTM)* gibt für Titan der Qualität Ti *Grade 1* folgende Gewichtsanteile an: C max. 0,1 %, Fe max. 0,2 %, H max. 0,015 %, N max. 0,03 % und O max. 0,18 %. Für *Grade 2* ist der Fe- und O-Anteil größer (Fe: 0,3 % und O: 0,25 %). Das hier verwendete Titan entspricht *Grade 1*. Die hiesige Werkstoffbezeichnung wäre 3.7025. Es ist das Titan mit der größten Weichheit und Duktilität und ist daher von den spezifizierten *Grades* das am leichtesten verformbare

Material. Bekannt ist auch, dass Titan eine gute Korrosionsbeständigkeit in oxidierenden Medien hat, die auf die Bildung einer dichten, fest haftenden Oxidschicht zurückzuführen ist. Bei Beschädigung bildet sie sich unter Anwesenheit von Sauerstoff rasch neu. Technische Titanproben zeigen meist eine geringe Korngröße im Bereich von 2 bis 50 μm („Feinkorn“), wenn man sie nicht mittels spezieller thermischer Verfahren, z. B. Gussverfahren, herstellt, wobei Korngrößen bis etwa 200 μm entstehen können [20]. Titanfolien werden über mechanische Umformvorgänge, also durch Kalt- oder Warmwalzen erzeugt; um Kaltverfestigung und Kornstreckung abzubauen, erfolgt nach dem Kaltwalzen ein Glühen, der zur Rekristallisation führt. Für Spannungsarmglühen von Reintitan erfolgt technisch zwischen 500 bis 600°C, das Weichglühen zwischen 600 und 800°C, jeweils in Schutzgasatmosphäre oder Vakuum und Abkühlung in Luft.

Umformvorgänge bewirken Gleitvorgänge in den Kristalliten; beim Titan werden als Gleitebenen bevorzugt die Ebenen $\{10\bar{1}0\}$ und $\{10\bar{1}1\}$ mit Gleitrichtung $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ angegeben [21,22]. Das hängt damit zusammen, dass sowohl die Prismenfläche $\{10\bar{1}0\}$ als auch die Pyramidenfläche $\{10\bar{1}1\}$ eine höhere Atomdichte aufweist als die Basalfläche $\{0001\}$ und somit die kritischen Schubspannungen im Vergleich mit der $\{0001\}$ -Fläche niedriger sind [23].

Zwillingsbildung wurde bei stärkerer mechanischer Beanspruchung, z. B. beim Schneiden von Titanfolien mit Blechscheren, im Bereich der Schnittkanten lichtmikroskopisch nachgewiesen [20]. In [23] wird das mit der geringen Anzahl von möglichen Gleitsystemen und deren nicht symmetrischer Verteilung in *hcp*-Metallen in Zusammenhang gebracht, vgl. auch [24].

Für die vorliegende Arbeit– ohne dass dies hier untersucht werden konnte - ist zunächst auch relevant, dass elektrochemische Reaktionen am Titan eine Kornorientierungsabhängigkeit zeigen [20], wie es für Anodisationsvorgänge im Bereich kleiner Spannungen mittels Rastersondentechniken und mikroellipsometrischen Experimenten gezeigt wurde [25]. Man kann daher damit rechnen, dass die verschiedenen in der verwendeten

Folie enthaltenen Körner unterschiedliches Verhalten unter den elektrochemischen Bedingungen der Präparation der Titandioxidschichten zeigen.

2.1.2 Titandioxid

Titandioxid hat zahlreiche Anwendungen, hauptsächlich als Weißpigment in Farben und Kosmetika [26], aber auch als Photokatalysator für Wasserspaltung [27], als Gas-sensor [28,29], als Korrosions-Schutzschicht [30] und als Varistor und anderen elektrischen Bauelementen [31]. Wenn man von seiner „klassischen“ Anwendung als Weißpigment absieht, liegt die aktuelle oder potentielle Verwendung, die von den Herstellerfirmen favorisiert werden, bei Polymeradditiven für UV-Schutz, Katalysatorträger, Wärmestabilisatoren für Silikone, Additive für Toner, in der Strukturkeramik, UV-Schutz in Kosmetika. Zu den interessanten Eigenschaften von TiO_2 zählen demnach die optischen, katalytischen und photokatalytischen Charakteristiken dieses Materials.

Das Phasendiagramm des Systems Titan-Sauerstoff zeigt, dass neben TiO_2 eine Reihe von Verbindungen anderer Stöchiometrien zwischen Titan mit Sauerstoff gebildet wird (Abbildung 2). Beispiele sind Ti_2O , TiO , Ti_2O_3 und Ti_3O_5 [32]. Neben dem stöchiometrischen TiO_2 gibt es noch eine Reihe von Verbindungen anderer Stöchiometrie, die als Magnéli-Phasen bezeichnet werden, welche durch die allgemeine Formel $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 \leq n \leq 10$) beschrieben werden, z. B. Ti_4O_7 [33].

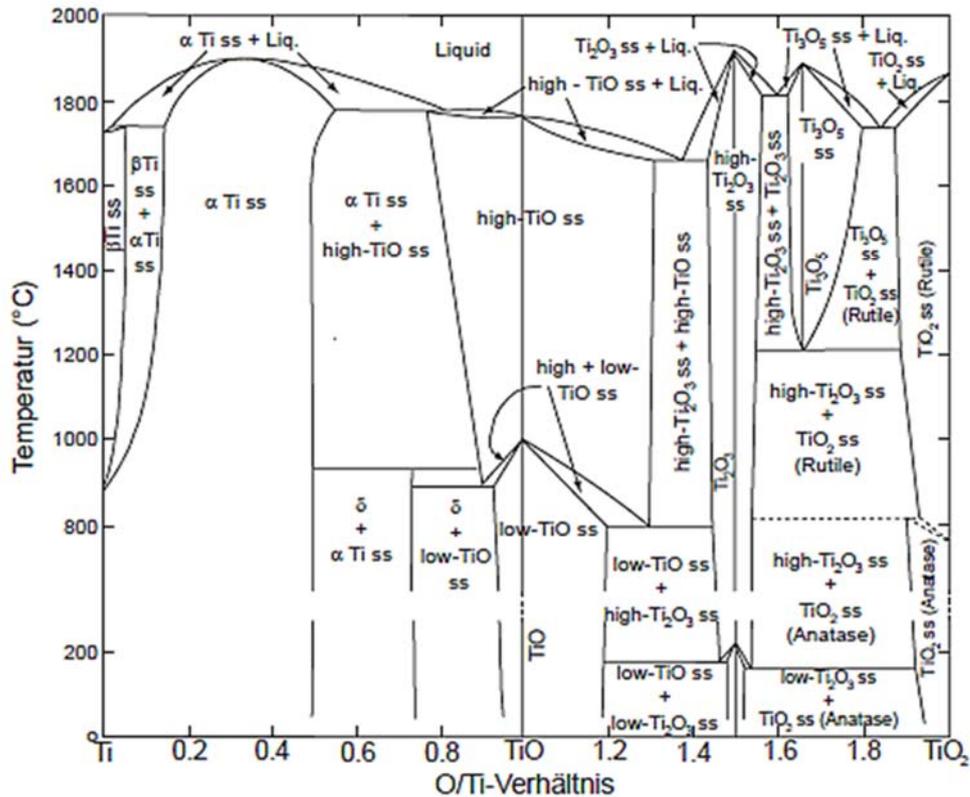


Abbildung 2. Das Phasendiagramm des Systems Titan-Sauerstoff (aus [32]).

TiO₂ kommt als Mineral in drei kristallinen Phasen vor: Anatas, Rutil und das seltene Brookit. Charakteristisch für alle Modifikationen sind die (verzerrten) TiO₆-Oktaeder, die räumlich über gemeinsame Ecken oder Kanten verknüpft sind.

Die Abbildung 3 zeigt die Elementarzellen von Anatas und Rutil sowie die Lage und Analogie bestimmter Kristallflächen. Die (004)-Ebene von Anatas hat eine geringe Atompackungsdichte [34] während die (101)-Ebene die Fläche mit der geringsten Oberflächenenergie ist [35]. Die (200)-Ebene von Rutil hat eine geringe Atompackungsdichte, während die (110)-Ebene die Fläche mit der geringsten Oberflächenenergie ist [36]. Die Ebenen mit niedriger Atompackungsdichte zeigen eine hohe Mobilität, weshalb sich solche Flächen bei bestimmten Schichtherstellungsverfahren (z. B. bei der CVD-Technik, „chemical vapor deposition“) bei tieferen Temperaturen bilden, während die

Flächen mit der geringsten Oberflächenenergie eher bei hohen Temperaturen erzeugt werden [37].

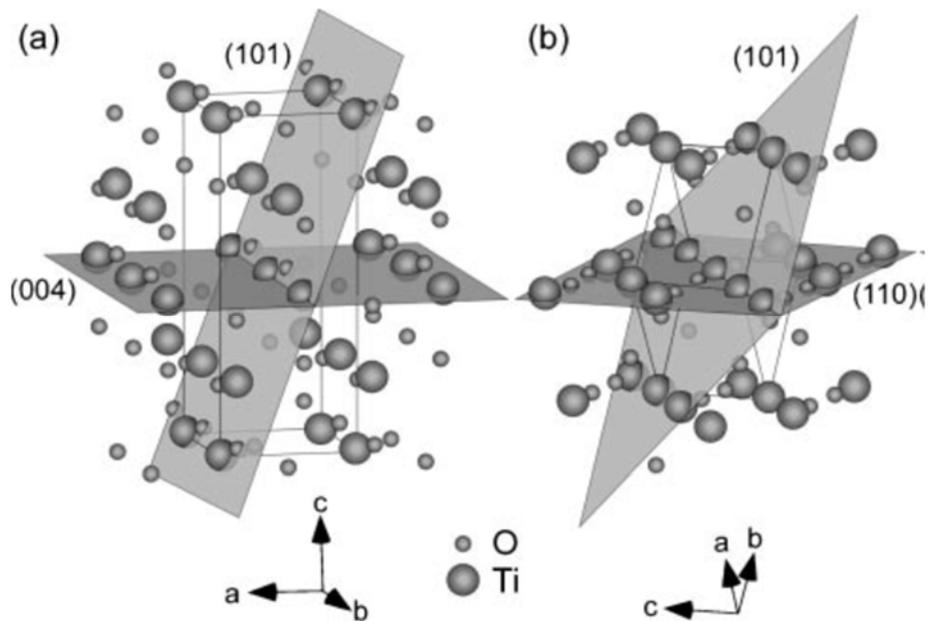


Abbildung 3. Elementarzellen von (a) Anatas und (b) Rutil (Abbildung entnommen aus [37]).

Die Tabelle 2 zeigt die Kristallsysteme, Gitterkonstanten der Elementarzellen, Raumgruppen und Punktgruppen der TiO₂-Kristallmodifikationen, die für die Strukturuntersuchungen wichtig sind.

Tabelle 2. Kristallmodifikationen von Titandioxid [38]

	Rutil	Anatas	Brookit
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombisch
Gitterkonstanten (nm)	$a = 0,4584$ $c = 0,2953$	$a = 0,3758$ $c = 0,9514$	$a = 0,9166$ $b = 0,5436$ $c = 0,5135$
Raumgruppe	$P4_2/mnm$ D_{4h}^{14}	$I4_1/amd$ D_{4a}^{19}	$Pbca$ D_{2h}^{15}

Die Umwandlung von tetragonalen Anatas (und auch des orthorhombischen Brookits) in die thermodynamisch stabilere tetragonale Rutil-Struktur bei erhöhten Temperaturen erfolgt konstruktiv und ist nicht reversibel [39]. Konstruktiv meint, dass die Transformation Bindungsbruch und Neubildung von Bindungen involviert [40]. Umwandlungen zwischen verschiedenen Festkörperstrukturen befolgen häufig das Modell der Keimbildung und des Keimwachstums; für die Energetik dieser Vorgänge sind die größenabhängigen Volumen- und Oberflächenterme entscheidend. Die Umwandlungstemperaturen von Anatas-Schichten hängen von der Präparationstechnik ab: 873 und 1073 K beim Sol-Gel-Verfahren [41,42,43], 1023 bis 1173 K [44,45], und 1323 bis 1373 K beim CVD-Verfahren [37]. Es ist auch bekannt, dass die Umwandlungskinetik von Anatas zu Rutil stark von Verunreinigungen abhängen [46]. Cu^{2+} , Co^{2+} und Fe^{2+} sollen sie beschleunigen, SO_4^{2-} und PO_4^{3-} sollen sie verlangsamen. Auf jeden Fall ist die Aktivierungsenergie der Umwandlung hoch; Werte von 418 kJ/mol und mehr wurden in [47] veröffentlicht.

Für das Volumen wird angegeben, dass Brookit eine um $0,71 \pm 0,38$ kJ/mol und Anatas eine um $2,61 \pm 0,41$ kJ/mol höhere Enthalpie als das Rutil haben [48]. In [49] wird ausgeführt, dass sich bei der Synthese von TiO_2 -Nanopartikeln häufig eher Anatas und Brookit bilden, was damit begründet sein soll, dass für sehr kleine Partikel im Term zur radius-abhängigen Gesamtenergie die Oberflächenenergie ein größeres Gewicht als der Volumenterm bekommt. Für die Oberflächenenthalpien gilt nämlich die Reihenfolge $2,2 \pm 0,2$ J/m², $1,0 \pm 0,2$ J/m² und $0,4 \pm 0,1$ J/m² für Rutil, Brookit und Anatas.

Die elektronischen, optischen sowie die Oberflächenreaktivität von TiO_2 sind stark von Fehlordnungen und Kristalldefekten abhängig. Wichtige Punktdefekte im Volumen von Titandioxid sind interstitielles Titan und Sauerstofffehlstellen [50]. Solche Defekte treten auch auf der Oberfläche von TiO_2 auf und wurden bereits mit dem Rastertunnelmikroskop atomar abgebildet [51]. Dieser Typ von Kristalldefekten wird durch Sauerstoffmangel im Kristall erzeugt; daher hängt die Dichte der Defekte vor allem von

Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und atomaren Verunreinigungen des Kristalls ab [50,52].

Im Bereich der Forschung gilt Titandioxid (TiO_2) als eines der am besten untersuchten Metalloxid-Verbindungen, speziell auch in der Oberflächenphysik und -chemie; trotzdem bleiben zur Zeit noch bestimmte wichtige Aspekte betreffend der Reaktivität der beiden Titandioxid-Modifikationen, insbesondere im Hinblick auf nanoskalige Materialien, noch offen. Im historischen Rückblick wurden vor allem die thermodynamisch stabilste (110)-Oberfläche von Rutil aber auch die weniger stabilen (100)- und (001)-Flächen mit einer Vielzahl von verschiedenen Techniken untersucht [50]. In jüngerer Zeit wendet sich die Forschung dem Anatas zu. Das hängt auch mit der Verfügbarkeit hochwertiger Einkristalle zusammen; im Gegensatz zu Rutil sind Anatas-Kristalle natürlichen Ursprungs [50].

Stöchiometrisches TiO_2 ist wegen der großen Bandlücke von 3,1 eV ein elektrischer Isolator. Schon eine geringe Abweichung von der idealen Stöchiometrie durch Bildung von Sauerstoff-Lücken im Volumen (was ein O-Defizit hervorruft: TiO_{2-x}) führt zu einer entsprechenden Konzentration von Donator-Zuständen in der Bandlücke, welche die Lage der Fermi-Energie in der Bandlücke festlegen und TiO_2 zu einem n-Type-Halbleiter machen [53]. Das Leitungsband im TiO_2 wird hauptsächlich von Ti $3d$ -Zuständen, das Valenzband hauptsächlich von O $2p$ -Zuständen gebildet. Das gilt sowohl für Anatas als auch für Rutil, wobei die Bandlücke, Bandzusammensetzung bzw. Bänderschema Unterschiede aufweisen. In einer jüngst erschienenen theoretischen Arbeit zu gemischten Anatas-Rutil-Systemen, in der die elektronischen Strukturen und die Situation an einer Grenzfläche zwischen beiden Oxiden berechnet wurden, wird die direkte Bandlücke von Rutil mit 3,37 eV (experimentell: 3,3 eV aus Photoemissionsspektroskopie und inverser Photoemissionsspektroskopie, bzw. 3,04 eV aus optischer Absorptionsspektroskopie) und die indirekte ($0.85\Delta \rightarrow \Gamma$) Bandlücke von Anatas mit 3,58 eV (experimentell: 3,42 eV aus optischer Absorptionsspektroskopie) angegeben [54].

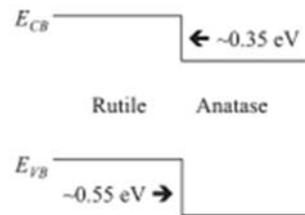


Abbildung 4. Potentialsprung an der Grenzfläche zwischen Rutil und Anatas. E_{CB} und E_{VB} sind die Kanten des Leitungsbandes beziehungsweise des Valenzbandes (aus [54]).

Nach diesen Autoren gibt es an der Grenzfläche „Offsets“ der Bänder (Abbildung 4), die Barrieren für den Transport von Elektronen und Randschichteffekte hervorrufen sollten.

Sauerstofffehlstellen erzeugen Ti^{3+} -Zustände, die 0,2 bis 0,8 eV unterhalb des Leitungsbandes liegen. Aus ihnen können gefangene Ladungsträger durch thermische Anregung in das Leitungsband gelangen. Untersuchungen der Leitfähigkeit von Anatas- und Rutil- TiO_2 -Filmen ergaben, dass der spezifische Widerstand von undotiertem Anatas und Rutil im Bereich von 10^4 – $10^7 \Omega\text{cm}$ liegen. Nach thermischer Reduktion unterscheidet sich der Widerstand von Anatas und Rutil jedoch beträchtlich ($10^{-1} \Omega\text{cm}$ für Anatas und $10^2 \Omega\text{cm}$ für Rutil) [55].

Im Folgenden will ich mich auf einige Aspekte der Oberflächeneigenschaften von Titandioxid beschränken, die mir für die vorliegende Dissertation als besonders relevant erscheinen.

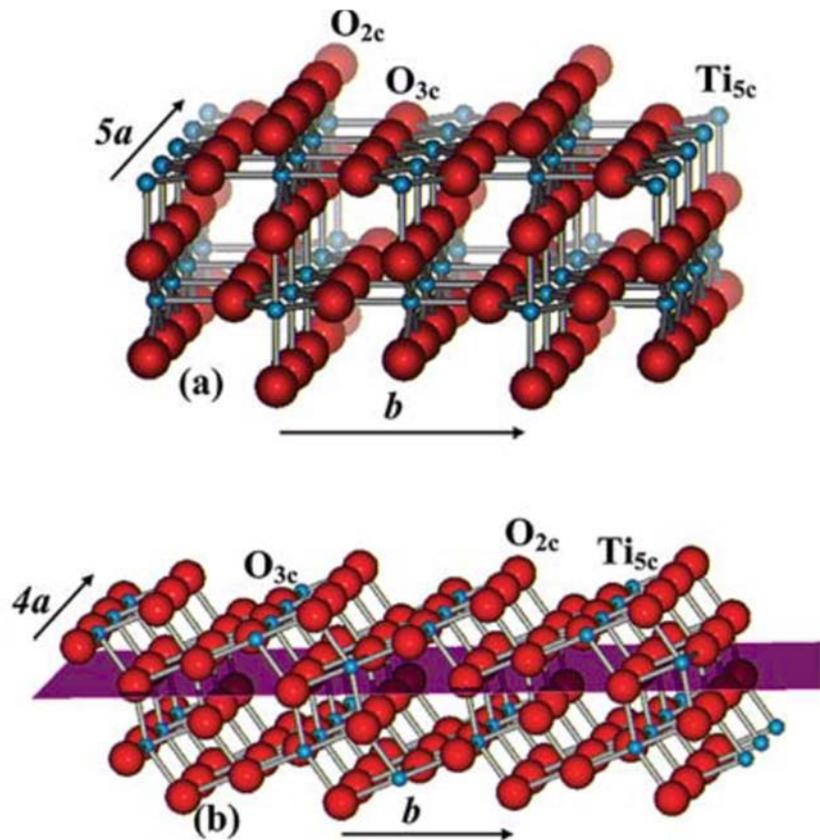


Abbildung 5. Geometrische Modelle der ideal terminierten (unrelaxierten) (a) Rutil-TiO₂(110)-Oberfläche und (b) Anatas-TiO₂(101)-Oberfläche. Kleine blaue Kugeln bezeichnen Ti-Atome, rote große Kugeln O-Atome, entsprechend ihrer Ionenradien. Ti_{5c} bezeichnet 5fach koordiniertes Ti, O_{2c} (O_{3c}) zweifach (dreifach) koordiniertes O (aus [56]).

Beide Oberfläche enthalten fünffach koordinierte Titanatome und dreifach („in-plane oxygen“) bzw. zweifach („bridged-bonded oxygen“, häufig auch kurz als BBO bezeichnet) koordinierte Sauerstoffatome. Andere Oberflächen dieser Titandioxid-Modifikationen rekonstruieren bei höheren Temperaturen und entwickeln dabei Facetten, z. B. beim Rutil-TiO₂ die (110)-Facetten. Für die chemischen Eigenschaften der Oberfläche spielen – wie viele Untersuchungen an realen Oberflächen gezeigt haben – Hydroxyl-Gruppen (OH) und Sauerstofflücken (V_O) eine wichtige Rolle.

Dies soll am Beispiel der Adsorption von O_2 , H_2O und H_2 auf der $TiO_2(110)$ -Oberfläche, die die thermodynamisch stabilste Fläche des Rutils darstellt, erläutert werden (Abbildung 6).

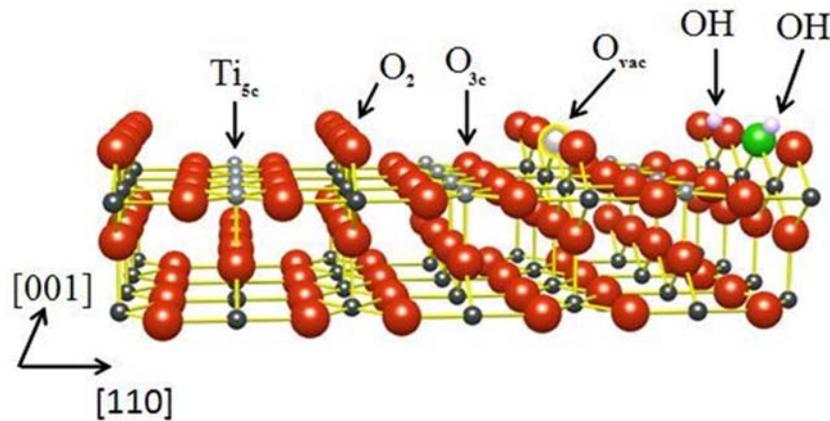
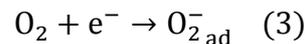


Abbildung 6. Geometrisches Modell der $TiO_2(110)$ -Oberfläche mit O-Leerstellen (O_{vac}) und OH-Gruppen. Die OH-Gruppe mit dem grünen O-Atom stammt aus dem Wasser-Molekül, das eine freie Stelle gefüllt ist und die rote stellt eine Gitterstruktur O_{2c} Atom, die ein Proton von Wasserdissoziation erhalten hat (aus [51]).

Experimentelle und theoretische Studien zu den Chemisorptionseigenschaften der idealen Oberfläche aber auch von Oberflächen, auf denen verschiedene Defektstrukturen erzeugt wurden, ergeben folgendes Bild: H_2O adsorbiert auf der idealen Oberfläche bei 160 K molekular. Teilweise Dissoziation erfolgt (neben der Desorption des physisorbierten Wassers) schon ab 200 K unter Bildung von OH-Gruppen auf der Oberfläche, wobei die OH-Gruppen dann bei Temperaturen ab 350 bis 400 K wieder in Umkehrung der Reaktion desorbieren. Atomar aufgelöste Rastertunnelmikroskopie an $TiO_2(110)$ -Oberflächen mit ungefähr 10% Sauerstofflücken an den BBO-Positionen bestätigt, dass H_2O dissoziativ an den Vakancen O_{vac} binden kann, wobei die beiden OH-Gruppen an den Brückensauerstoffreihen lokalisiert sind. H-Atome können leicht in $[001]$ -Richtung längs der BBO-Reihen bei Raumtemperatur hüpfen [57]. Isotherme (340-420 K) STM-Bilder zeigen, dass BBO-Vakancen längs der BBO-Reihen wandern können. Die Hüpftrate steigt exponentiell mit steigender Temperatur mit Aktivierungs-

energien von 1.15 eV [58]. Wasserstoff adsorbiert auf der idealen Fläche nur wenig; Oberflächendefekte wie Sauerstofflücken erhöhen die Adsorption, die dann allerdings dissoziativ erfolgt.

Die Literatur ist bezüglich der Sauerstoffadsorption auf $\text{TiO}_2(110)$ noch inhomogen, was z. B. die Rolle von Ti^{3+} -Zwischengitterdefekte im Volumen bei $T > 400$ K angeht [59]. Man scheint sich aber einig, dass für $T < 300$ K die Chemisorption durch Oberflächendefekte bestimmt wird. Es ist allgemein akzeptiert, dass O_2 negative Ladung bei Adsorption an TiO_2 aufnimmt



Das verursacht elektronisch ein Aufbiegen der Bänder, was für viele Anwendungen von TiO_2 , speziell in der heterogenen Katalyse und der Photokatalyse von Bedeutung ist. STM-Arbeiten zeigen, dass Sauerstoff bevorzugt an den BBO-Reihen und an OH adsorbiert [60]. Dichtefunktionalrechnungen ergeben, dass die Diffusion von O_2 , das an Vakanzen gebunden ist und deren Dissoziation durch relative große Energiebarrieren behindert wird, wobei der Einfluss benachbarter Vakanzen groß ist [61]. Experimentell findet man aber, dass die Chemisorption von O_2 an $\text{TiO}_2(110)$ schon bei 120 K unter Dissoziation von O_2 zum Ausheilen der Defekte führt [62].

Viele experimentelle Untersuchungen zum Rutil und Anatas zeigen deutliche Unterschiede in ihrer chemischen Aktivität; das ist ein aktueller Forschungsgegenstand und an dieser Stelle würde eine ausführliche Diskussion den Rahmen der Arbeit sprengen.

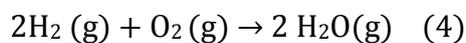
2.1.3 Platin

Platin, das chemische Element mit der Ordnungszahl 78, gehört im Periodensystem der chemischen Elemente zur Nickelgruppe. Es ist ein sehr korrosionsbeständiges Über-

gangsmetall („Edelmetall“), das in der kubisch flächenzentriertem (*fcc*) Gitterstruktur kristallisiert und eine Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ besitzt.

Chemisch sind vor allem die katalytischen Eigenschaften des Platins interessant. Unabhängige Voraussetzung dafür ist, dass die zur Reaktion gebrachten Moleküle (beispielsweise O_2 und H_2 für die Wasserstoffoxidation) starke Chemisorptionswechselwirkungen mit dem Platin eingehen [63]. Die Chemisorption ist struktur-sensitiv; die Katalyse mit Metallen wird auf lokale elektronische Fluktuationen zurückgeführt. Für das Platin ist dabei die nicht vollständig abgeschlossene schmale *d*-Schale, die sehr dicht an der Fermi-Kante liegt, entscheidend: das führt zu einer Lokalisierung des *d*-Bandes an der Oberfläche.

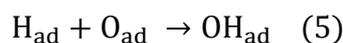
Die Wasserstoffoxidation an Platin wird seit der Erfindung des *Döbereinerschen* Feuerzeugs 1823 praktisch ausgenutzt; sie erfolgt bereits bei Raumtemperatur nach der Bruttoreaktion



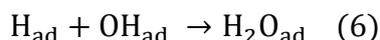
Sie ist also ein schon lange bekanntes Beispiel für die heterogene Katalyse. Trotz der scheinbar einfachen Reaktionsgleichung ist der Mechanismus dieser Reaktion sehr komplex und bis heute nicht vollständig geklärt [64]. In der Literatur wird häufig die Reaktion unterhalb und oberhalb der Desorptionstemperatur von H_2O von der Platin-Oberfläche unterschieden, die bei ungefähr 170 K liegt; das hängt damit zusammen, dass adsorbiertes H_2O autokatalytisch wirkt. Der atomare Ablauf vieler Elementarreaktionen wurde jüngst mit Rastertunnelmikroskopie an der (111)-Fläche des Platins untersucht [65]. Die Aktivierungsenergie der Reaktion wird bei 300 K mit 50 bis 87 kJ/mol angegeben, unterhalb von 170 K liegt sie bei nur 12 kJ/mol.

Wasserstoffoxidation auf Platin kann sogar bei niedrigen Temperaturen ($T < 200$ K) stattfinden. Wasserstoff und Sauerstoff adsorbieren dissoziativ auf der Platinoberfläche [66,67,68,69,70], wobei Sauerstoff auf Pt(111) einen dreifachen *fcc*-Lochplatz bevorzugt und auch inselartig eine geordnete (2×2)-Überstruktur bilden kann. Die Reaktion

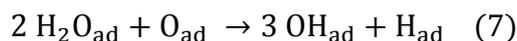
zwischen adsorbierten H_{ad} und O_{ad} führt zur Bildung von Hydroxyl OH_{ad} , was ebenfalls als Adsorbat vorliegt



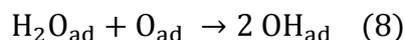
Diese Reaktion ist bei tiefen Temperaturen langsam im Vergleich zur Reaktion



bei der sich aus Hydroxyl mit H-Atomen adsorbiertes H_2O_{ad} , das eine temperaturabhängige Verweilzeit auf der Oberfläche hat und oberhalb 170 K nach kurzen Diffusionswegen bereits wieder desorbiert. Zur Erklärung des autokatalytischen Effekts von Wasser wurden zwei Elementarreaktionen angegeben



und



was auch experimentell untermauert wurde, obwohl die Reaktion (7) trimolekular ist und daher eine geringe Wahrscheinlichkeit hat. Trifft adsorbiertes H_2O also vorher auf O-Atome, bildet sich weiteres OH, das dann erneut weiterreagiert. Oberhalb der Desorptionstemperatur von H_2O wird das adsorbierte Wasser sehr schnell entfernt, so dass die Autokatalyse nicht mehr möglich ist. Man findet dann eine höhere Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion.

2.2 Schottky-Dioden mit Pt/TiO₂

Die Schottky-Dioden, auch Hot-carrier-Dioden genannt, sind Metall-Halbleiterdioden, die wegen der besonderen Eigenschaften des Metall-Halbleiterübergangs sehr kurze Schaltzeiten haben und deshalb für den Einsatz in speziellen Schaltungen der Impuls-

technik und für Mikrowellenanwendungen besonderes geeignet sind [71]. Schottky-Dioden wurden auch für chemische Sensoren vorgeschlagen und erforscht [72,73,74].

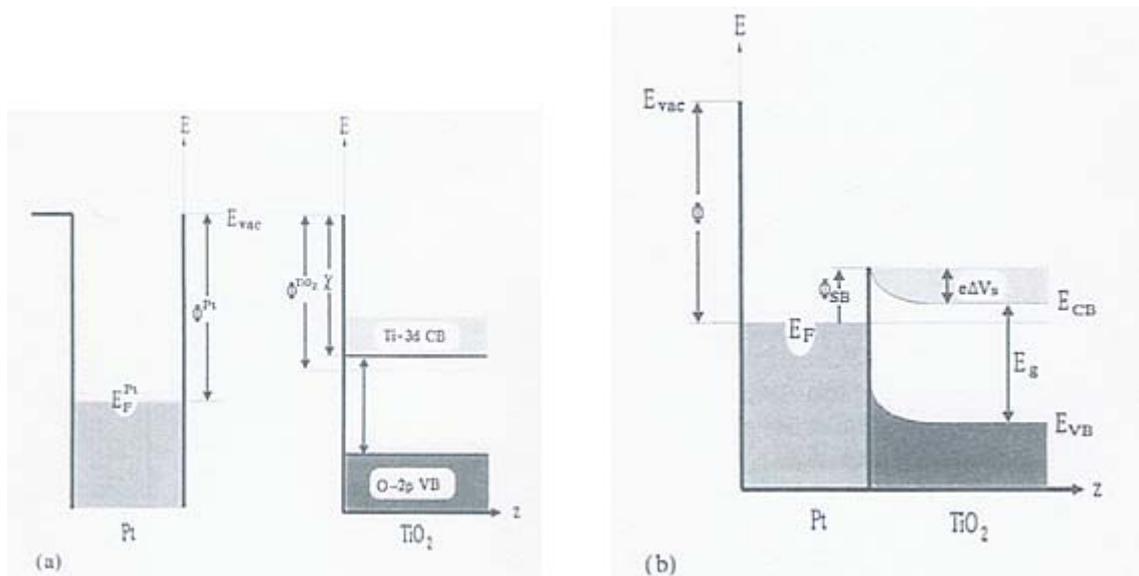


Abbildung 7. Getrennte Energie-Bänderschema für Metall (hier: Pt) und n-Halbleiter (hier: TiO₂) (a) und Energiebänderschema nach Kontakt ohne Oberflächenzustände und ohne äußere Spannung. E_{vac} ist die Vakuum-Energie, E_F die Fermi-Energie, Φ_{SB} Schottky-Barriere, E_{CB} die Leitungsbandunterkante, E_{VB} die Valenzbandoberkante, χ die Elektronenaffinität des TiO₂ und Φ^{Pt} bzw. Φ^{TiO_2} sind die Austrittsarbeiten von Pt bzw. TiO₂ (aus [29]).

Wird ein Halbleiter in Kontakt mit einem Metall gebracht, so bildet sich im Halbleiter eine Grenzschicht aus, die von Ladungsträgern fast völlig entleert ist. Diese Barriere wird deshalb auch Verarmungsschicht oder Erschöpfungsschicht genannt [75]. Das Bandschema eines Metall/n-Typ-Halbleiter ist in der Abbildung 7 am Beispiel Pt/TiO₂ als idealer Schottky-Kontakt dargestellt. Da die Austrittsarbeit Φ^{Pt} des Metalls größer ist als die Austrittsarbeit Φ^{TiO_2} des Halbleiters, fließen bei Kontakt Elektronen zum Metall, bis das thermodynamische Gleichgewicht der Elektronen erreicht ist. Beim idealen Schottky-Kontakt ist im thermodynamischen Gleichgewicht (d. h. konstante Fermi-Energie der Elektronen) die Höhe der Schottky-Barriere Φ_{SB} durch

$$\Phi_{SB} = e\Delta V_s + E_{CB} - E_F = \Phi_{Pt} - \chi_{TiO_2} \quad (9)$$

gegeben [29,53].

Solche idealen Schottky-Kontakte liegen normalerweise nicht vor. Im Allgemeinen befinden sich an der Oberfläche adsorbierte Gasmoleküle, die diese Idealität stören und damit die elektronischen Eigenschaften der Grenzschichten ändern. Der Ladungstransfer an Gas/Metall/Metalloxid-Dreiphasen-Grenzen wird durch die Arbeit von Schierbaum [53] an $\text{O}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)$ -Dreiphasen-Grenzen geklärt.

Abbildung 8 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien von polykristallinen $\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)$ -Grenzflächen im UHV und bei unterschiedlichem Sauerstoff-Partialdruck $10^{-5} \leq p_{\text{O}_2} \leq 2 \cdot 10^4$ Pa. Die Kennlinie zeigt Schottky-Dioden-Verhalten im UHV und auch in Sauerstoff, wenn der Rückseitenkontakt ohmsch ist, wie es in der Abbildung durch Verwendung von Zirkonium realisiert wurde.

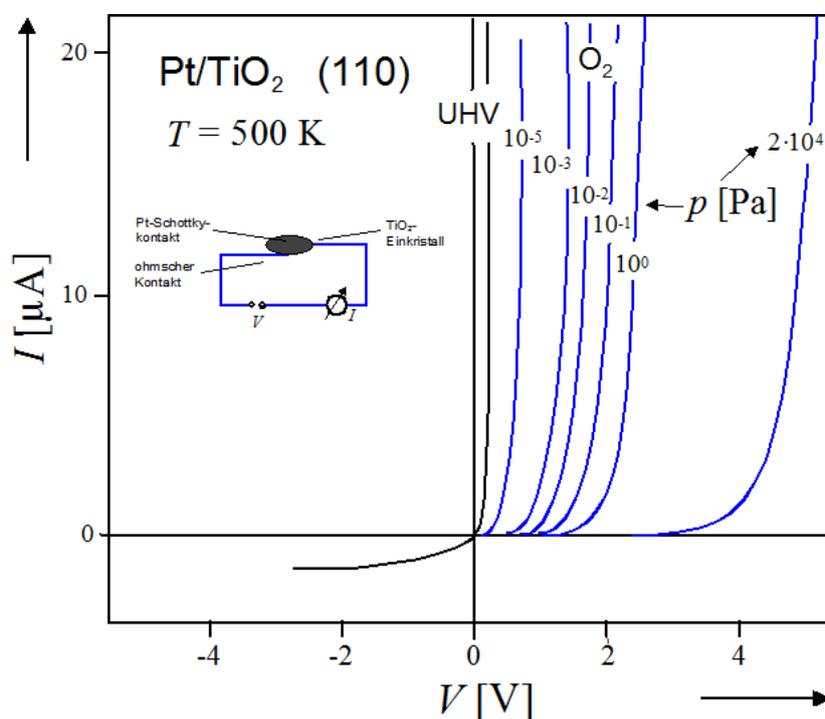


Abbildung 8. Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)$ mit OHMschem Zr-Rückseitenkontakt bei $T = 500 \text{ K}$ im UHV und bei verschiedenen Partialdrücken von O_2 . Das Schottky-Diodenverhalten zeigt Sperr-Charakteristik für negative Spannung am Pt und Durchlass-Charakteristik für positive Spannung am Pt (aus [53]).

Dabei ist insbesondere der Einfluss von O_2 drastisch und führt z. B. zu Verschiebungen der I - V -Kennlinien $\Delta V > 4V$ beim Übergang von UHV-Bedingungen zum Sauerstoff-Partialdruck $2 \cdot 10^4$ Pa, also mehr als der Wert der Bandlücke $E_g = 3,1$ eV im TiO_2 . Der Effekt kann mittels des Modells des Grenzflächenzustandkontrollierten Schottky-Kontaktes beschrieben werden [53]. Für einen Grenzflächenzustand-kontrollierten Schottky-Kontakt ist die Barrierenhöhe ϕ_{SB} von der Austrittsarbeit des Metalls unabhängig und wird durch die Energie und die Verteilung von Grenzflächenzuständen an der Halbleiteroberfläche bestimmt (Abbildung 9). Wenn in diesem Fall die Zahl der Grenzflächenzustände so groß ist, dass jede zusätzlich auftretende Oberflächenladung nach Kontaktierung mit dem Metall kompensiert wird, tritt keine Änderung der Raumladungsdichte im Halbleiter auf: im Angelsächsischen spricht man von einem „pinning“ der Fermi-Energie relative zur Bandkante E_C .

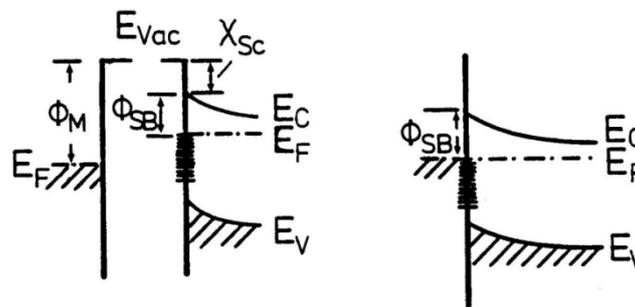


Abbildung 9. Bildung eines Grenzflächenzustands-kontrollierten Schottky-Kontaktes im Bänderschema. Die Barriere Φ_{SB} an der Halbleiteroberfläche ist schon vor der Kontaktbildung durch Elektronentransfer in Oberflächenzustände vorhanden (aus [53]).

Ein Schottky-Kontakt zeigt eine Sperrwirkung für den Stromfluss („Diode“), wenn das Metall gegenüber dem n-Typ-Halbleiter negativ ist und die Spannung die Durchbruchspannung nicht übersteigt. Der Schottky-Kontakt wird durchlässig ab einer bestimmten negativen Durchlassspannung. Für den Zusammenhang $\ln J = f(V)$ der Stromdichte J gilt in erster Näherung für einen idealen Schottky-Kontakt

$$\frac{\partial \ln J}{\partial V} \cong \frac{e}{kT} n \quad (10)$$

Für einen idealen Schottky-Kontakt ist der Term $\partial \ln J / \partial V = e/kT$ eins, und es gilt für den Idealitätswert $n = 1$. In der Näherung wird die geringe Spannungsabhängigkeit von $\Delta\Phi_{\text{SB}}$ als Folge der veränderten Potentialverhältnisse in der Raumladungsrandschicht eines Schottky-Kontakts beim Anlegen eines elektrischen Potentials vernachlässigt. Die Höhe der Schottky-Barriere $e\Phi_{\text{SB}}$ im elektrischen Feld wird durch Bildkraft-Effekte im Halbleiter verändert. Mit diesen Näherungen lassen sich die Barrierenhöhe Φ_{SB} und der Idealitätswert n an Pt/TiO₂(110) Schottky-Kontakten über eine Analyse der $I(V)$ -Kennlinien ermitteln [53].

Die Oxidation von CO an sogenannten katalytischen Pt/TiO₂-Schottky-Nanodioden war das erste Beispiel, über das in der Literatur berichtet wurde und das unter Kurzschlussbedingung einen kontinuierlichen Strom entwickelt, wenn an der Metalloberfläche eine stationäre katalytische Reaktion abläuft [15]. Der Effekt benötigt eine sehr dünne Platinschicht von Nanometerdicke; er wird mit einem „Heiße-Elektronen-Effekt“ assoziiert. Ähnliche Beobachtungen wurden jüngst für die Wasserstoffoxidation an Pt/TiO₂- und Pt/GaN-Dioden berichtet [76] und ebenfalls nicht-adiabatischen Reaktionskanälen zugeordnet: ein Teil der exothermen Reaktionswärme von 2,5 eV, die pro Wassermolekül in einem Oxidationsereignis an der Pt-Oberfläche produziert wird, wird direkt in kinetische Energie der Metallelektronen umgewandelt, die auf diese Weise Elektronen generieren, die schnell genug sind, um die Schottkybarriere zu überwinden. Unter Kurzschlussbedingung fließt ein kontinuierlicher Strom von Elektronen von der Ohmschen Rückseitenelektrode (d.h. der negative Pol oder die Anode in der Nomenklatur für Batterien) zur Pt-Kathode in einem äußeren elektrischen Stromkreis während der Wasserstoffoxidation.

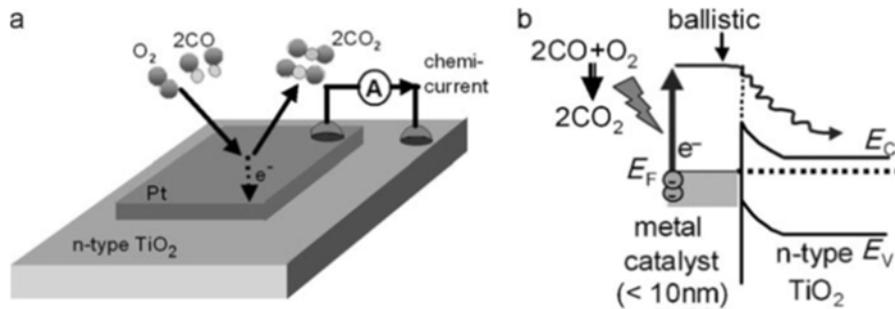


Abbildung 10. a) Skizze des Nachweises von ballistischen Ladungsträgern in der katalytischen Metall-Halbleiter-Schottky-Diode, b) Energie-Band-Diagramm des Metall/Halbleiter-Kontaktes. Während einer exothermen Reaktion werden heiße Elektronen erzeugt, die die Schottky-Barriere überqueren können, bevor sie zerfallen: Es entsteht ein Chemostrom (aus [15]).

Die Abbildung 10 zeigt nochmal schematisch, wie eine exotherme, chemische Reaktion an der Metalloberfläche Elektron-Loch-Paare mit heißen Elektronen erzeugt, die dann den Metallfilm ungestreut durchqueren können und bei genügender Energie die Barriere überwinden. Sie sind dann als elektrischer Strom, auch Chemostrom genannt, in der Diode nachweisbar. Der Chemostrom entsteht durch direkte Umwandlung von chemischer Energie in elektrische [77].

2.3 Plasmaelektrolytische Oxidation

Zahlreiche Verfahren der Dickschicht- und Dünnschichttechnologie haben sich zur Herstellung und Optimierung von Metalloxid-Schichten im Laufe der Zeit etabliert. Beispiele sind der Sol-Gel-Prozess [46,78], chemische Gasphasenabscheidung (englisch chemical vapour deposition oder CVD) [79,80,81], Pulsed-Laser-Abscheidung (englisch pulsed laser deposition oder PLD) [82] und elektrochemische Anodisation [83,84,85]. Die plasmaelektrolytische-Oxidation (PEO) ist weniger bekannt [86,87]. Dieses Verfahren ist der Schwerpunkt dieser Arbeit und wird im Folgenden genauer erläutert. Das Verfahren der plasmaelektrolytischen Oxidation oder PEO, das auch unter den Namen Micro-Arc-Oxidation oder MAO [88], im Englischen auch als „anodic

spark deposition“ (ASD) [89] oder „micro plasma oxidation“ (MPO) [90] bekannt ist, führt zu sehr porösen, aber stabilen und gut haftenden Oxidschichten auf den Oberflächen von Metallen wie Magnesium, Aluminium und Titan. Die Oxidschicht wird manchmal auch als Konversionsschicht bezeichnet, da sie durch Umwandlung (Konversion) des Metalls hervorgeht.

Die Herstellung von plasmaelektrolytischen Oxidschichten aus einem geeigneten Metall erfolgt in elektrochemischen Zellen, in denen die Anodisierung mittels einer höheren Spannung, als typischerweise für die Anodisation verwendet, durchgeführt wird. Die Porosität und die Dicke der Oxidschichten hängen von verschiedenen Parametern ab, z. B. der Art des Metalls, vom Elektrolyten, der Stromstärke, Potential, Temperatur und Anodisierungszeit ab. Den plasmaelektrolytischen Oxidationsmechanismus kann man auf der Grundlage von Modellen verstehen, die mit der Zeit immer weiter verfeinert wurden.

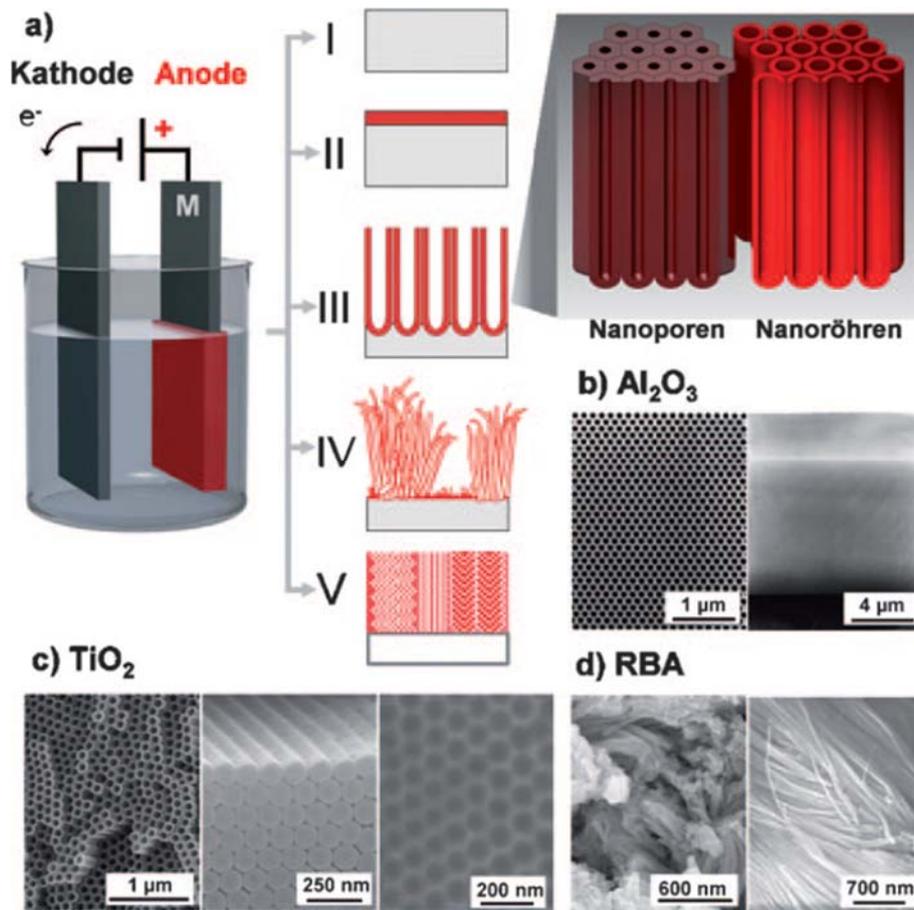
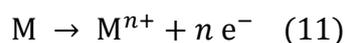


Abbildung 11. Elektrochemische Anodisierung und mögliche, dadurch erreichte Strukturen: a) I: Elektropolieren des Metalls; II: Bildung von kompakten anodischen Oxiden; III: selbstorganisierte Oxide (Nanoröhren oder Nanoporen); IV: rasche (unorganisierte) Bildung von Oxidnanoröhren; V: geordnete nanoporöse Schichten. Beispiele für verschiedene Strukturen: b) klassisches, hoch organisiertes, nanoporöses Aluminiumoxid; c) hochgeordnete selbstorganisierte TiO_2 -Nanoröhren (in Drauf- und Seitenansicht) mit auf der Metalloberfläche zurückgebliebener Vertiefungsstruktur nach Entfernung der Röhren (rechtes Bild); d) ungeordnete TiO_2 -Nanoröhren (RBA-Nanoröhren; in Bündeln gewachsen) (aus [55]).

Bei kleinen Spannungen, bei denen die während der Anodisation gebildeten Oxidschichten noch dem anliegenden elektrischen Feld standhalten können, kann der klassische elektrochemische Mechanismus, wie in der Abbildung 11 gezeigt wird, angewendet werden, um die Morphologie der Oxidschichten zu verstehen.

Wenn Metalle in einer elektrochemischen Anordnung einer ausreichenden anodischen Spannung ausgesetzt werden, wird eine Oxidationsreaktion



ausgelöst. In Abhängigkeit vom Elektrolyten und den speziellen Anodisierungsparametern existieren im Wesentlichen drei Reaktionsmöglichkeiten (Abbildung 11):

I) Die M^{n+} -Ionen werden im Elektrolyten solvatisiert, d. h., das Metall wird kontinuierlich aufgelöst, und es wird Korrosion oder Elektropolieren des Metalls beobachtet.

II) Die gebildeten M^{n+} -Ionen reagieren mit dem H_2O oder OH^- -Ionen des Elektrolyten und bilden eine kompakte Oxidschicht aus MO , sofern das Metalloxid im Elektrolyten unlöslich ist.

III) Unter bestimmten elektrochemischen Bedingungen entsteht eine Konkurrenz zwischen Solvatisierung und Oxidbildung, was zu porösem MO führt. Unter ganz spezifischeren Bedingungen entsteht eine Situation, bei der während des Wachstums des porösen Oxids Selbstorganisation stattfindet. Es kann somit gezielt beeinflusst werden, ob unorganisiertes, schnelles Wachstum z. B. von RBA-Nanoröhren (Abbildung 11d) oder die Bildung von dicken selbstorganisierten mesoporösen Schichten (V in Abbildung 11a) erfolgt. Ein sehr gut untersuchtes System, das eine nahezu perfekte Selbstorganisation von Oxidporen erreicht, ist das anodische Wachstum von porösem Al_2O_3 auf Al. Bereits vor mehr als 50 Jahren wurde erkannt, dass bei anodischer Behandlung in neutralen bis alkalischen Elektrolyten ein ebenes, kompaktes Oxid auf Aluminium wächst, während bei Anodisierung in sauren Elektrolyten relativ regelmäßige, poröse Oxidstrukturen bis zu einer beträchtlichen Dicke ($>100 \mu m$) aufgewachsen werden können [55].

Der erste Schritt einer wissenschaftlichen Untersuchung des Phänomens wurde in den 1930er Jahren von Güntherschultze und Betz [91] durchgeführt. Über die Zeit wurden zahlreiche Modelle entwickelt. Im Folgenden werden wir den Mechanismus anhand

eines einfachen Modells diskutieren. Auf dem Metall oder der Metall-Legierung befindet sich natürlicherweise eine Sperrschicht des Metalloxids. Durch Erhöhung der Spannung des anodisch gepolten Metalls (entsprechend gilt das auch für die Legierung) wächst diese Oxidschicht. Bei genügend hoher Spannung kann an der Phasengrenze Metall/Gas/Elektrolyt partiell ein Sauerstoffplasma gezündet werden, durch das sich die Oxidschicht weiter wächst.

Das Metallion in der Oxidschicht stammt aus dem Metall, der Sauerstoff aus der anodischen Reaktion in dem verwendeten wässrigen Elektrolyten. Das Oxid ist bei den ermittelten Plasmatemperaturen von etwa 7.000 K flüssig. Unter bestimmten Umständen kann sich die Schmelze des Oxids gut zusammenziehen und es wird eine aufgesinterte porenarme Oxidkeramik gebildet. Zur Seite des Elektrolyten hin wird die Schmelze des Oxids schnell durch den Elektrolyten abgekühlt und die noch abwandernden Gase, insbesondere Sauerstoff und Wasserdampf, hinterlassen eine Oxidschicht mit einem weitmaschig verknüpften Kapillarsystem [92].

Von Klapkiv stammt folgendes verfeinertes Modell [14]. Er zeigte, dass die Bildung von Oxidschichten auf Metallen (hier Al) in vier Stufen auftritt: als erste Stufe wird eine primäre Oxidschicht nach dem elektrochemischen Mechanismus gebildet, in der zweite Stufe erfolgt der Abbau der primären Oxidschicht und das Auftreten des Plasmazustands, in der dritte Stufe werden Zwischen- und Endprodukte durch chemische Reaktionen in der Gasphase gebildet und in der vierte Stufe erfolgt die Kondensation und polymorphen Umwandlungen in den Oxidphasen. Jede dieser vier Stufen folgt einem eigenen Mechanismus.

Prozesses, insbesondere die praktische Möglichkeit der Bildung gleichförmiger Beschichtungen auf der gesamten Oberfläche einer Probe mit komplizierter geometrischer Form, ist schematisch in der Abbildung 13 gezeigt.

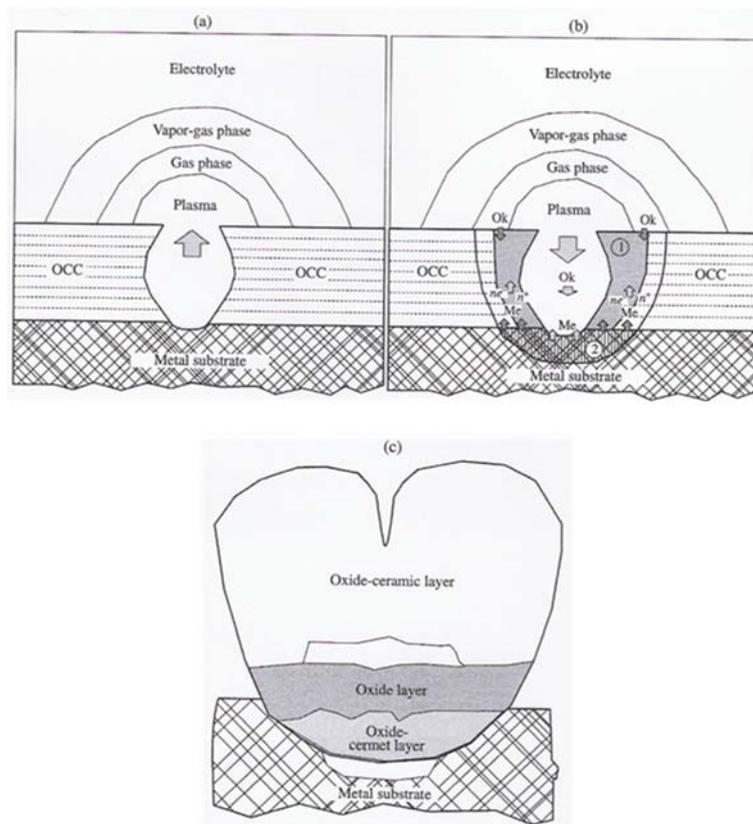
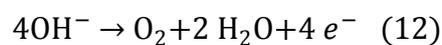
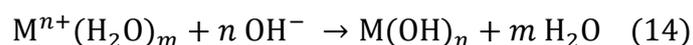
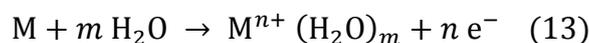


Abbildung 13. Schematische Darstellung von verschiedenen Stadien der Micro-arc-Oxidation: (a) Mikroplasma-Zustand, (b) Oxidationszone: (1) thermische Wirkungszone, (2) kondensiertes Metallsubstrat. (c) Lokale Bildung der Oxidschicht (aus [88]).

Das Oxid bildet eine kontinuierliche dielektrische Schicht. Die Poren dieser Schicht sind mit einer Dampf-Gas-Phase bedeckt (vapor-gas phase in pores, VGPP). Die Bildung von VGPP erfolgt als Ergebnis der Sauerstoffentwicklung gemäß



An der metallischen Anode folgt die Reaktion gemäß



Die Beschichtung wächst vor allem in den Mikroentladungskanälen und in den benachbarten Bereichen, da in diesen Kanäle hauptsächlich die chemischen Reaktionen auftreten. Dadurch wird eine erhebliche Menge an Energie freigesetzt, der Druck und die Temperatur steigt [88].

2.4 Methoden zur Schicht-Charakterisierung

2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Beim Rasterelektronenmikroskop (REM) werden die Objektpunkte durch eine feine Elektronenprobe mit einem Durchmesser der Größenordnung 1 nm nacheinander rasterförmig abgetastet [93]. Die Elektronen dringen in die Probe ein, werden dort an den Atomen gestreut und unterliegen dabei, wie die Abbildung 14a schematisch zeigt, einer Vielzahl von Wechselwirkungen. Einige davon können zur Abbildung der Probenoberfläche, andere zur chemischen Analyse der Oberfläche herangezogen werden. Durch die Wechselwirkung mit der Materie werden die Elektronen abgebremst und verlieren schließlich ihre Energie.

Die Größe des Probenvolumens, in welchem diese Wechselwirkungen stattfinden, hängt sowohl von der Energie der Elektronen als auch der Dichte des Materials ab [94]. Aufgrund der Wechselwirkung der Primärelektronen (PE) mit der Probe wird ein Spektrum von Elektronen unterschiedlicher Energie emittiert (Abbildung 14b) [95].

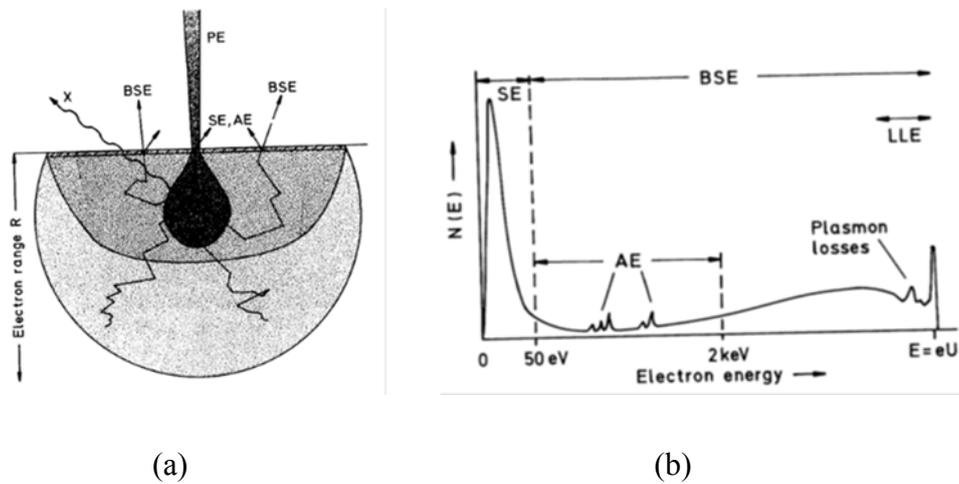


Abbildung 14. (a) Elektronendiffusionswolke mit den wichtigsten Wechselwirkungsprozessen und ihrer Informationsbereiche, (b) Energiespektrum der emittierten Elektronen (aus [95]).

Zur Abbildung der Probenoberfläche mit höchster Auflösung im Nanometer-Bereich werden die Sekundärelektronen (SE) verwendet. Diese haben sehr niedrige Energie und entstehen dadurch, dass hochenergetische Elektronen aus den Atomen der Probe „sekundäre“ Elektronen herausschlagen. Wegen ihrer geringen Energie können diese die Probe nur aus einer Tiefe von einigen Nanometern verlassen. Da aber auch vom Probeninneren an die Oberfläche zurück gestreute Elektronen sekundäre Elektronen erzeugen können, erhält man trotzdem auch die Information aus dem Probeninneren. Da die Zahl der austretenden Sekundärelektronen mit der Neigung der Probenoberfläche relativ zum Elektronenstrahl variiert, erhält man damit Topographiekontrast [95].

Eine Abbildung ist auch mit den elastisch rückgestreuten Elektronen (BSE von back scattered electrons) möglich, aber mit etwas schlechterer Auflösung als mit den SE. Jedoch ermöglichen moderne BSE-Detektoren im Zusammenhang mit Energiefilterung ebenfalls Auflösung im Nanometerbereich. Die Zahl der BSE hängt stark von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Probenbereiches ab [94].

Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS oder EDX) ist eine chemische Mikroanalysetechnik, die in Verbindung mit Rasterelektronenmikroskopie verwendet wird. Bei EDX detektiert man die Röntgenstrahlen, die

bei Elektronenbestrahlung der Probe emittiert werden, um die Elementzusammensetzung des analysierten Volumens zu bestimmen; das Informationsvolumen beträgt ungefähr $1\ \mu\text{m}$. Beim Bombardement mit dem Elektronenstrahl des REMs werden Elektronen aus den Atomen der Oberfläche herausgeschlagen, die entstehenden Löcher in den Schalen werden durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt; dabei werden Röntgenstrahlen emittiert, um die Energiedifferenz der beiden Schalen auszugleichen. Die Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das Element, aus dem sie emittiert wurden.

Bei der qualitativen Analyse wird das EDX-Spektrum mit bekannten Werten der charakteristischen Röntgenstrahlung verglichen, um die Elemente der Probe zu bestimmen; das gelingt für Elemente von Beryllium aufwärts bis Uran. Die Nachweisgrenze variiert von ungefähr 0,1 bis wenige Atomprozent, was vom Element und der Probenmatrix abhängt. Quantitative Ergebnisse können aus den relativen Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung erhalten werden; semi-quantitativ gelingt das bereits ohne standardisierte Vergleichsproben bekannter chemischer Zusammensetzung, in dem mathematische Korrekturen verwendet: zusammen mit der Bestimmung des Untergrundes im EDX-Spektrum und der Peakentfaltung wird eine sogenannte ZAF-Korrektur durchgeführt, die die Ordnungszahl Z , die Absorption A und die Fluoreszenz F der Röntgenstrahlung durch die anwesenden Elemente berücksichtigt. Eine größere Genauigkeit lässt sich durch Verwendung von Referenzproben erreichen, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die zu bestimmende Probe aufweisen sollten. Man kann auch sogenannte Elementkarten („elemental mapping“) erhalten, wenn man die Intensität der intensivsten Linie eines Atoms als Funktion der lateralen Position des Elektronenstrahls bestimmt. Aus den relativen Konzentrationen lassen sich zum Beispiel Rückschlüsse über die Verteilung der Elemente innerhalb der Probenoberfläche mit Ortsauflösungen von $1\ \mu\text{m}$ ableiten. Ähnlich kann man auch Linienprofile erhalten, wenn der Elektronenstrahl über eine Linie der Oberfläche gerastert wird [96].

2.4.2 Raman-Spektroskopie

Diese Technik beruht auf dem inelastischen Streuprozess bei der Bestrahlung einer chemischen Verbindung (zum Beispiel in Form einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers) mit monochromatischem Licht (heute Laserstrahlung): neben der durch elastische Streuung bei der Frequenz ω_0 auftretenden Linie (Rayleigh-Streuung) treten weitere, sogenannte Raman-Linien bei $\omega_0 \pm \omega$ auf beiden Seiten der Erregerlinie auf, die als Stokes- ($\omega_0 - \omega$) und anti-Stokes-Linien ($\omega_0 + \omega$) bezeichnet werden; hierin ist ω eine Schwingungs- oder Rotationsfrequenz des streuenden Moleküls oder beim Festkörper eine Eigenfrequenz eines Phonons [97].



Abbildung 15. Darstellung der Wellenvektoren bei der Lichtstreuung. a) Phononenerzeugung, b) Phononvernichtung. (aus [98]).

In der Festkörperphysik wird die Lichtstreuung an den optischen Phononen als Ramanstreuung bezeichnet, während Brillouin-Streuung die Lichtstreuung an den akustischen Phononen bedeutet. Man kann zeigen, dass für die Streuprozesse Energie und Impuls der Photonen sich kaum ändern, weil die Energie der Phononen gegenüber der der Photonen vernachlässigt werden kann (Abbildung 15). Für die Wellenzahl der beteiligten Phononen ergibt sich

$$q = 2k_0 \sin(\vartheta/2) \quad (15)$$

Aufgrund des kleinen Wellenvektors k_0 von Photonen sind nur Phononen in der unmittelbaren Nachbarschaft des Γ -Punktes an der Lichtstreuung beteiligt [98]. Die Quantenmechanik gibt Aufschlüsse, ob eine Schwingungsklasse Raman-aktiv ist.

Allerdings werden die Auswahlregeln in der Regel nicht über die Berechnung der Matrixelemente des Übergangsdipolmomentes bestimmt, sondern aufgrund von gruppentheoretischen Überlegungen zur Symmetrie der Schwingung. Je nach Punktgruppe ergibt sich dann, dass Raman-aktive Schwingungen nur für bestimmte irreduzible Darstellungen einer Punktgruppe möglich sind; dies gelingt mittels der sogenannten Faktorgruppenanalyse [97].

Für Anatas mit einer tetragonalen Struktur ergeben sich sechs Raman-aktive Moden ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) [99]. Nach Ohsaka liegen sie bei 144 cm^{-1} (E_g), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}) und 639 cm^{-1} (E_g) [100].

Legt man die Raumgruppe D_{4h}^{14} für Rutil und die Punktsymmetrien für die Ti- und O-Atome innerhalb der Elementarzelle zugrunde, ergibt die gruppentheoretische Analyse vier Raman-aktive “Gitterschwingungen”, die mit A_{1g} (610 cm^{-1}), B_{1g} (144 cm^{-1}), B_{2g} (827 cm^{-1}) und E_g (446 cm^{-1}) [101].

2.4.3 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine seit langem etablierte Methode zur Charakterisierung der Struktur kristalliner Stoffe. Sie beruht auf der Streuung und Interferenz von Röntgenstrahlen durch periodisch angeordnete Atome und Moleküle im Kristallgitter. Misst man mit einem Detektor die Intensität der gestreuten Strahlung, so erhält man Reflexe (Intensitätsmaxima) bei ganz bestimmten Winkeln (2Θ) zwischen dem einfallenden Strahl und der Detektionsrichtung. Maßgeblich für den Winkel ist das Verhältnis zwischen der Wellenlänge λ , der Strahlung und dem Netzebenenabstand d zwischen den Atomlagen [94]. Der Wegunterschied zwischen Strahlen, die von aufeinanderfolgenden Ebenen reflektiert werden, ist $2d \sin \Theta$, wobei Θ der Winkel zwischen Einfallrichtung und Netzebene ist (Glanzwinkel). Konstruktive Interferenz der von benachbarten

Ebenen reflektieren Strahlung tritt immer dann auf, wenn der Wegunterschied ein ganzes Vielfaches n der Wellenlänge λ ist, d. h.

$$2d \sin \Theta = n \lambda \quad (16)$$

Bragg-Reflektion erhält man nur für Wellenlängen $\lambda \leq 2d$. Das ist der Grund, warum kein sichtbares Licht verwendet werden kann [75].

In dieser Arbeit wurden Pulverdiffraktogramme in der sogenannten Θ - 2Θ -Anordnung bestimmt. Bei fester Röntgenquelle wird mit einem Goniometer erreicht, dass die Probe um eine Achse mit einer Winkelgeschwindigkeit ω gedreht wird und sich der Detektor auf einem zweiten Kreis mit einer eigenen Geschwindigkeit 2ω bewegt. Man erhält so die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung als Funktion des Streuwinkels 2Θ , wobei für jede zur Bragg-Reflexion kommende Netzebenenschar parallel zur Oberfläche der Probe steht. Weiterhin kann durch Vergleich des Pulverdiffraktogramm mit archivierten Diffraktogrammen in einer Datenbank auch die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden [94].

3 Experimentelles

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Vorbehandlung

Die verwendeten Proben ($6 \times 8 \text{ mm}^2$) werden aus einer Titan-Folie der Firma ChemPur (99,6 % Reinheit, $125 \text{ }\mu\text{m}$ dick) geschnitten und an einem dünnen Draht ($0,25 \text{ mm}$ Durchmesser) gleichen Materials einzeln an der Kante mit einem Punktschweißgerät (PECO Feinpunkt-Schweißgerät TYP HZ) befestigt. Die Folien werden in Aceton, Isopropanol und anschließend in destilliertem Wasser je 15 Minuten lang im Ultraschallbad (US-CLEANER 500) gründlich gereinigt.

3.1.2 Herstellung der TiO_2 -Schichten

Die Herstellung der plasmaelektrolytischen Oxidschicht auf Titan erfolgt in einer Plasmaelektrolyse-Zelle (Abbildung 16). Die Zelle besteht aus einem offenen Glasgefäß mit $14 \text{ mol}\ell^{-1}$ Schwefelsäure (H_2SO_4), zwei Elektroden (Titanblech als Anode, Graphitstab als Kathode). Die Anodisierung wird mittels eines hochstabilen Mittelspannungsnetzgerätes (FUG MCP 360-350) durchgeführt, das über getrennte Strom- und Spannungsbegrenzung verfügt. Es liefert eine Gleichspannung von maximal 350 V und einen Strom von maximal 1 A .

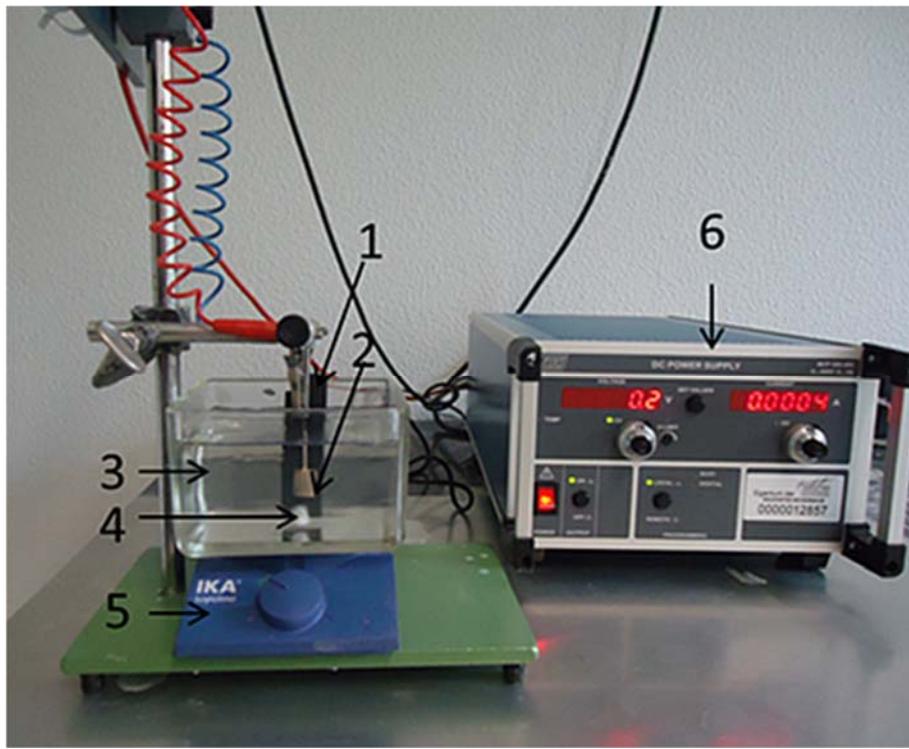


Abbildung 16. Aufbau der elektrochemischen Präparationstechnik zur Oxidation der Titanfolie. 1) Graphitstab (Kathode), 2) Titan-Folie (Anode), 3) Elektrolyt, 4) Magnetstab, 5) Magnetrührer und 6) Spannungsquelle.

Die Strom- und Spannungs-Transienten werden mittels Digitalvoltmeter/Digitalamperemeters (Prema 5017) überwacht. Die Messdaten werden in 2 s-Takt kontinuierlich aufgezeichnet.

Nach der Herstellung der Oxidschicht auf Titan wird die Probe aus dem Elektrolyten entfernt und in destilliertem Wasser gespült. Anschließend wird die Probe auf einer Heizplatte (Strahlungsheizer aus Hochleistungskeramik von Bach Resistor Ceramics GmbH) platziert und bei 400°C für 20 s an Luft getrocknet.

3.1.3 Herstellung der Pt-Schichten

Die oxidierten Titanfolien wurden mit einer Platinschicht bedeckt; hierfür wurde eine Platin-Paste (ChemPur, Produktbezeichnung: Platinum conduction paste for brush application ca. 71% Pt, Ch. 300309) mit dem Pinsel aufgetragen und bei 400°C 20 s lang geheizt. Die Platin-Paste enthält 2-(4-Methylcyclohex-3-en-1-yl)propan-2-ol (α -Terpineol) als organischen Hauptbestandteil, das die rheologischen Eigenschaften bestimmt. Beim Heizen entweicht sichtbar das organische Additiv als Dampf. Zurück bleibt eine leitfähige Schicht aus Platin, die eine laterale metallische Leitfähigkeit aufweist.

3.1.4 Herstellung der Mikrok calorimeter

Für die mikrok calorimetrischen Untersuchungen wurde ein spezieller Probenaufbau realisiert; er besteht aus einem Mikroheizer (Pt 6,8 M 1020, Heraeus), auf dessen Rückseite ein Pt100-Element (M 222, Heraeus) mit Silberleitlack (Ag Paste L204N, Ferro) geklebt wird. Der Verbund von Heizer und Pt100 wird mittels zweier durchtrennter vergoldeter Drahtbrücken (CB-6G, Bürklin) auf einen DIP-Sockel befestigt. Auf die weiße Seite des Mikroheizers wird anschließend die Pt/TiO₂/Ti-Probe mittels Silberleitlacks geklebt.

3.2 Versuchsaufbau

3.2.1 Gasmischanlage

Die Sensortests erfolgen in einer PC-gesteuerten Strömungsapparatur. Diese Gasmischanlage besteht im Wesentlichen aus drei Massenflussregler (Mass Flow Controller, MFC), einer Waschflasche mit Wasser und der Messzelle. Alle Rohre bestehen aus

Edelstahl (innen elektropoliert), lediglich die Zuleitungsschläuche der synthetischen Luft zur Waschflasche bestehen aus Viton (Abbildung 17).

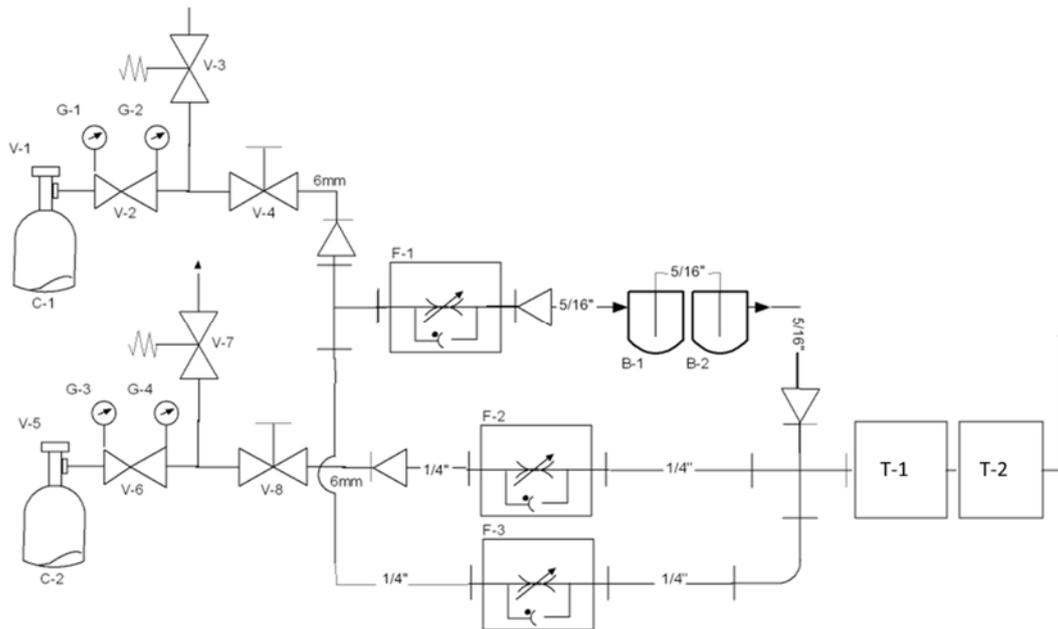


Abbildung 17. Schematische Darstellung der Gasmischanlage (nach [102]) wobei C-1: Gasflasche (78 Vol-% N₂ und 22 Vol-% O₂), C-2: Gasflasche (5 Vol-% H₂ und 95 Vol-% N₂), G-1 und G-3: Vor-druckmanometer, G-2 und G-4: Hinterdruckmanometer, V-2 und V-6: Druckluftregler, V-4 und V-8: Sperrventil, F-1, F-2 und F-3: MFC (Massenflussregler), B-1: Waschflasche ohne Wasser, B-2: Waschflasche mit Wasser, T-1: Test-Kammer für selbst hergestellte Proben, T-2: Test-Kammer für Referenzproben.

Als Trägergas wird synthetische Luft (78 Vol-% N₂ und 22 Vol-% O₂) aus der Gasflasche C-1 verwendet. Dieser Gasstrom wird zu den Massendurchflussreglern FC-1 und FC-3 geleitet, deren maximale Durchflussraten 100 ml/min betragen. Ein Teil der synthetischen Luft, die über FC-1 fließt, wird vor der Messtelle T-1 über eine Waschflasche B-2 mit Wasser geleitet und somit näherungsweise mit 100 % relativer Feuchte angereichert. Dadurch ist eine Variation der Feuchte in dem Luftstrom möglich. Das Test-Gas aus der Gasflasche C-2 (z. B. Wasserstoff mit einer maximalen Konzentration von 5 Vol-% in N₂) fließt durch FC-2 und wird ohne zusätzliche

Befeuchtung mit dem Gasstrom gemischt und der Mess-Zelle T-1 zugeführt. Die Gasflaschen sind mit einem Druckluftregler V-2 und V-6 mit jeweils einem Vorderdruckmanometer G-1 und G-3 und einem Hinterdruckmanometer G-2 und G-4 und einem Sperrventil V-4 und V-8 versehen.

3.2.2 Messzelle für Sensoren

Für die Messungen von Pt /TiO₂/Ti-Strukturen und dem Mikrokalorimeter mit und ohne Wasserstoff/Sauerstoff-Angebot, wurde eine Messzelle entwickelt. Die Mess-Zelle besteht aus vier in Reihe geschalteten Testkammern. Die erste Testkammer besteht aus einem kleinen Innenvolumen ($6 \times 8 \times 5,3 \text{ mm}^3$). Auf der Mantelfläche sind gegenüberliegend Einlass und Auslass angebracht. Der obere Deckel trägt zwei Federkontaktstifte. Der untere Deckel enthält die Probenheiz/kühlvorrichtung. Die drei Bauteile werden zusammengeschaubt, wobei Vitondichtringe zur Abdichtung eingesetzt werden. Gleichzeitig wird die Probe mit den Federkontaktstiften sanft auf die flächige Probenheiz/kühlvorrichtung gedrückt. Diese Vorrichtung besteht aus drei parallelen Peltierelementen (Conrad, TEC4-97-49-17-7-05) und einer Saphirscheibe zur elektrischen Isolation der Probe. Die Rückseite des Peltierelemente-Stapels, die aus dem Teflondeckel herauschaut, wird beim Verschrauben der Testzelle gleichzeitig auf einen wassergekühlten Kupferkörper gepresst (Abbildung 18). Die zweite Mess-Kammer ist aus Plexiglas und wurde für die mikrokalorimetrischen Untersuchungen gebaut. Die beiden anderen Messkammern bestehen ebenfalls aus Plexiglas und sind für alle Messungen bei Raumtemperatur vorgesehen. Sie enthalten einen kommerziellen Feuchtigkeitssensor (DKRF 4002-P, Driesen + Kern, Bad Bransted) und einen Wärmleitfähigkeitssensor (TCS208F, Wagner, Friedberg).

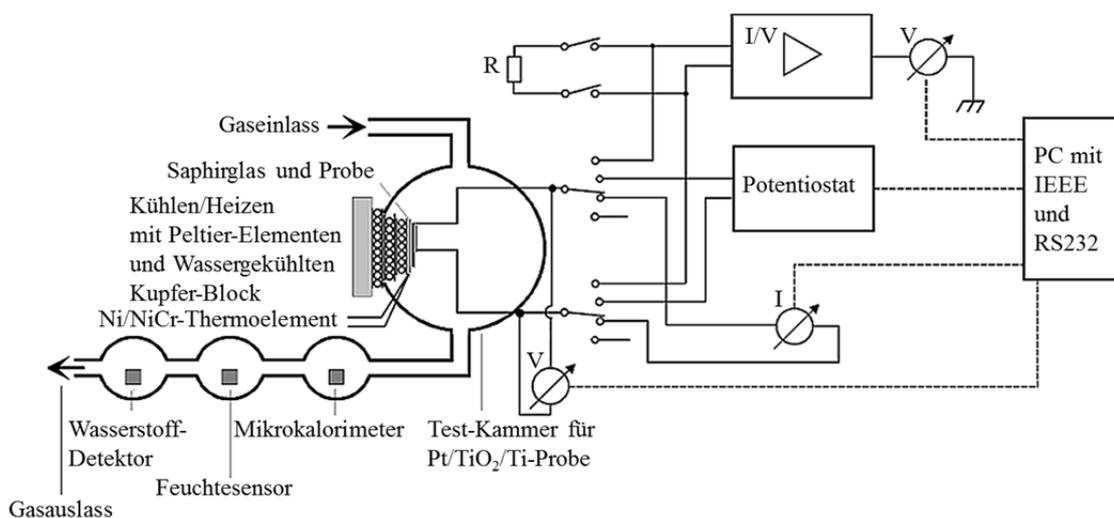


Abbildung 18. Schema des Versuchsaufbaus für die elektrischen Messungen unter definierter Gasatmosphäre.

Die I - V -Kurven werden mit einem Potentiostaten (Eco Chemie, Galvano μ Autolab type II) bestimmt. Strom- und Spannungs-Transienten werden mit einer Anordnung aus Konstantspannungsquelle bzw. Konstantstromquelle und Digitalvoltmeter/Digitalamperemeter (Prema 5017) ermittelt. Proben Temperaturen werden mit einem Ni/NiCr-Thermoelement und einem Picotest M5310A bestimmt; zur Temperaturregelung dient ein Temperaturregler (WEST P4100). Zur Kontrolle wurde ein Strom/Spannungswandler mit schaltbarer Verstärkung (Femto DLCPA 200) eingesetzt. Für die Testzwecke wurde ein variabler Widerstand an die Instrumente angeschlossen. Experimente zeigen, dass Spannungsabfälle an diesem Widerstand vernachlässigbar sind.

Alle Messdaten werden in 2 s-Takt digital kontinuierlich aufgezeichnet. Für die Steuerung der Gasmischanlage und die Datenerfassung wird ein LabVIEW-Programm verwendet, das im Institut für Experimentelle Physik der kondensierten Materie (IPkM) Abteilung für Materialwissenschaft der HHU entwickelt wurde. Die Sensorsignale sind in Echtzeit am Computer auslesbar.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Elektrochemische Oxidation der Titanfolien und Bildung der Titanoxidschichten

In einer Reihe von vor Experimenten wurde in der Dipl. Arbeit von B. Müller [103] und in der Dip. Arbeit von R. Hamouich [104] das elektrochemische Verfahren zur Präparation von TiO_2 auf Ti-Folie mit entwickelt. So konnte gezeigt werden, dass die Schichtdicke und die Poren Größe mit steigender Anodisierungsspannung steigen und die Anodisierungszeit mit Erhöhung der Schwefelsäure (H_2SO_4)-Konzentration verringert wird. Aus diesen experimentellen Vorkenntnissen wird in Folge ein spezielles Verfahren zur Herstellung der TiO_2 -Schichten entwickelt.

Das Verfahren zur Herstellung des Generators oder Sensors besteht aus folgenden Teilprozessen, die nacheinander durchgeführt werden. Die elektrochemische Oxidation erfolgt in einem gerührten Elektrolyten (14 M H_2SO_4) mit Graphit-Gegenelektrode, so dass die Titanfolie als Anode beschaltet wird. Die Oxidation der Titanfolie nach einer genau festgelegten stufenförmigen Erhöhung der Gleichspannung bis zum Endwert von 170 V. Man verwendet ein Mittelspannungsgerät, mit der der Strom und die Spannung einzeln begrenzt werden kann, z. B. durch manuell zu bedienende Regler oder durch entsprechende Einstellungen im Computerprogramm, das das Netzgerät über eine Schnittstelle steuert. Abbildung 19 zeigt den Verlauf des aktuellen Wertes des Stroms und der Spannung über die Zeit. Der Strom wird beim gesamten Versuch auf ein Maximum von $I_{\text{lim}} = 200$ mA begrenzt. Die Spannungsbegrenzung V_{lim} wird in Stufen über die Zeit verändert. Der Zusammenhang zwischen aktuellem Wert des Stroms I und der Spannung V ergibt sich aus dem Widerstand R , wobei R variabel ist. Dabei ist die Wirkung der Strom- und Spannungsbegrenzung so, dass die Spannung V kleiner als V_{lim} ist, wenn der Strom I gleich I_{lim} ist. Umgekehrt gilt, dass die Spannung $V = V_{\text{lim}}$ ist, wenn I kleiner als I_{lim} ist.

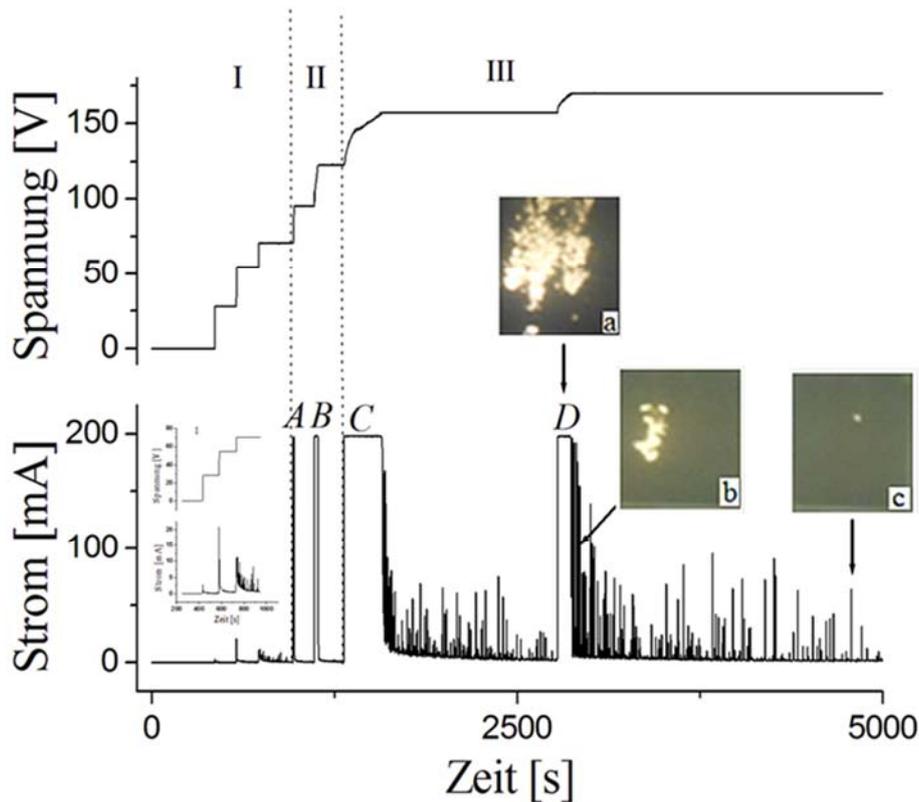


Abbildung 19. Zeitlicher Verlauf der Spannung und des Stromes bei der elektrolytischen Oxidation von Titanfolie im $14 \text{ mol}\ell^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit zeitlich entsprechenden Spannungsstufen. Die Fotografien a, b und c zeigen Funkenentladungen an der Folie im Elektrolyten. Die eingefügte kleine Abbildung zeigt eine Vergrößerung des Bereichs I.

Man kann drei Bereiche I, II und III unterscheiden; in jedem Bereich erfolgen bestimmte Ätz- und Oxidationsvorgänge. Damit erreicht man eine bestimmte Mikrostruktur der Oxidschicht und eine bestimmte Verteilung der Rutil- und Anatas-Kristallmodifikationen der TiO_2 -Schicht am Ende der elektrochemischen Oxidation.

Im Bereich I („Passivierung der Titanfolie“) wird die Spannungsbegrenzung in drei oder mehreren Stufen erhöht, um bei niedrigen Spannungen (bis 71 V) die Titanfolie zu *passivieren*, erkennbar an einer Farbänderung der Titanfolie: Eine dünne Titanoxidschicht wächst nach dem klassischen Anodisierungs-Mechanismus auf der Titanfolie auf. Kleine Fluktuationen des Stroms in diesem Bereich zeigen, dass lokale Auflösungsreak-

tionen des primären Titanoxids auftreten, die ohne Funkentladung erfolgen. In diesem Bereich entsteht Titanoxid als sogenannte primäre Anatas-Schicht.

Im Bereich II („Entstehung singulärer Poren durch lokale blitzartige Funkenentladungen, Ausheilen und Wachstum durch anodische Oxidation“) wird die Spannungsbegrenzung in zwei Stufen von 71 V zunächst auf 96 V und dann auf 123 V erhöht. Bei (A) und (B) erreicht der Strom die Grenze von 200 mA (für die Probengröße $6 \times 8 \text{ mm}^2$) sehr schnell und bleibt dann jeweils für kurze Zeit (6 s bzw. 30 s) konstant; die Begrenzung des Stroms verhindert eine Elektropolitur der Titanfolie. An einzelnen Stellen der Oberfläche treten in den Zeitabschnitten A und B elektrische Mikroentladungen auf; an den Stellen wird die Oxidschicht abgebaut und das Titan angegriffen. In B sind die Funkenentladungen länger und häufiger als in A. Jeweils nach Ablauf von A und B werden die Stellen durch anodisches Oxidwachstum wieder ausgeheilt; zusätzlich wächst die primär gebildete Oxidschicht weiter. Am Ende von Bereich II besteht die poröse Titanoxidschicht aus sekundärem Anatas mit geringen Anteilen von Rutil, vermutlich an Stellen, die mehrfach durch Funkenentladungen gestört wurden.

Im Bereich III („Hin- und Herwandern von heftigen und sehr dichten Funkenentladungen, Abbau der sekundären Anatas-Schicht, Bildung von Rutil und tertiärer Anatas-Schicht“) wird in einer ersten Stufe die Spannungsbegrenzung von 123 V auf 157 V erhöht. Im Zeitabschnitt C wird die primäre Titanoxidschicht schnell und mehrmals durch Funkenentladungen, die in Fronten über der Oberfläche hin- und herwandern, zerstört, an den Randbereiche der Funkenentladungen wird durch *große lokale Temperaturerhöhung* Anatas in Rutil umgewandelt und gleichzeitig wächst an den Stellen der Oberfläche, an denen gerade keine Funkenentladungen auftreten, die Anataschicht durch anodische Oxidation unter dem Einfluss des elektrischen Potentialabfalls zwischen Elektrolyt und Titan weiter. Im Anschluss an C folgt eine Zeitspanne singulärer und schwächerer Funkenentladungen, die nur noch lokale Effekte in der Titanoxidschicht bewirken. Diese Effekte entsprechen einem Abbau des Oxids; sie reichen aber nicht mehr bis zum Titan.

In einer Stufe wird die Spannungsbegrenzung auf den Endwert und 170 V erhöht. Im Wesentlichen werden die Vorgänge und Phänomene, die schon am Anfang im Bereich III auftreten, wiederholt, sie sind aber stärker, allerdings dauern sie nicht so lange: Die Zeitspanne D ist kürzer als die Zeitspanne C , weil die Erhöhung von V_{lim} nur noch 13 V beträgt. Im Vergleich beträgt 34 V für die Zeitspanne C im Bereich III, die daher länger ist.

Die Fotografien in der Abbildung 19 zeigen: a) Hin- und Herwandern von heftigen und sehr dichten Funkenentladungen, b) Abklingen dieser heftigen und sehr dichten Funkenentladungen, c) singuläre schwache Funkenentladungen. Im Bereich III werden die poröse Mikrostruktur der Titanoxidschicht und die spezielle Verteilung der Anatas- und Rutilphasen erreicht. Im Verlauf des Prozesses beobachtet man einen Farbwechsel der Oberfläche in Abhängigkeit von der Spannung (Abbildung 20).

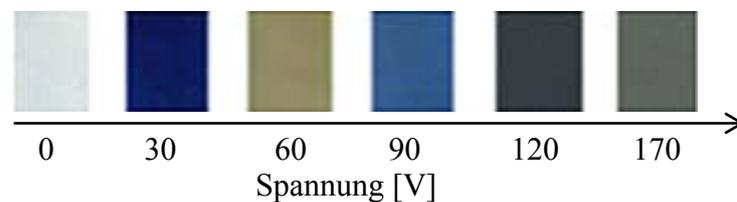


Abbildung 20. Farbwechsel der TiO_2 -Schichten während des Prozesses.

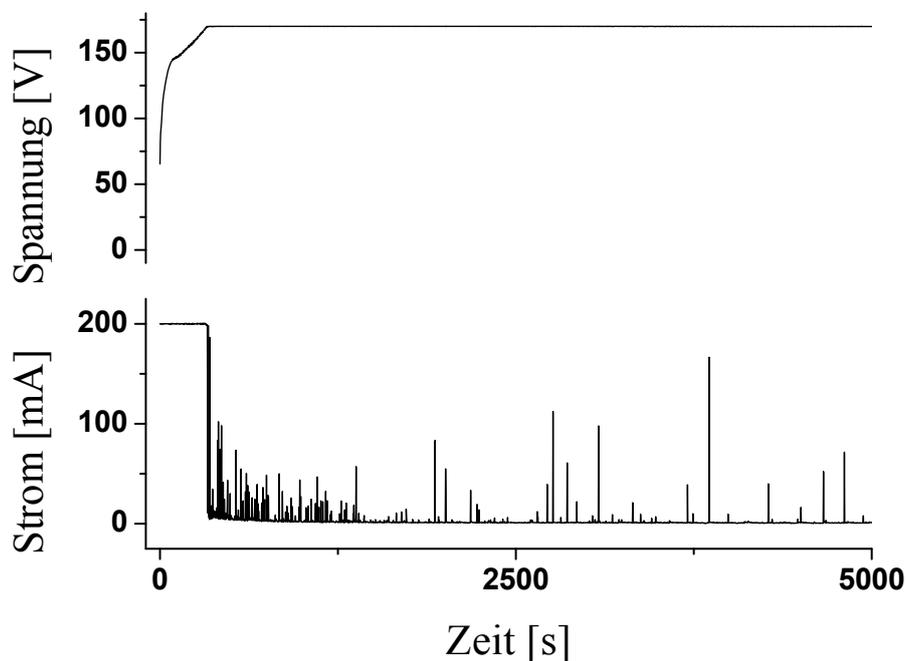


Abbildung 21. Zeitlicher Verlauf des Stromes bei der elektrolytischen Oxidation von Titan-Folie im $14 \text{ mol} \ell^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit einer Spannung von 170 V.

Aus der Beschreibung des Verfahrens geht hervor, dass ein direktes Anlegen einer Spannung von 170 V gleich zu Beginn der elektrochemischen Präparation der Titanoxidschicht zu einem anderen Ergebnis führt, was den Schichtaufbau angeht. Die Abbildung 21 zeigt den Spannungs- und Stromtransienten.

Der hier beschriebene Prozess führt zu einer deutlichen Schichtabnahme der Folie von anfänglich $125 \mu\text{m}$ auf einen Wert von ungefähr $75 \mu\text{m}$. Dieser Wert wurde aus einem Experiment mit einer $50 \mu\text{m}$ dicken Folie geschlossen, die unter gleichen experimentellen Bedingungen vor allem in den Randbereichen der Probe lokale Durchätzungen zeigt.

4.2 Schichtcharakterisierung

4.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (SUPRA 55VP) wurde die Morphologie der TiO_2 -Schichten untersucht. Die Untersuchungen sind bei Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, durchgeführt worden. Abbildung 22 bis Abbildung 25 zeigen die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Titan-Folie vor und nach der anodischen Oxidation bei unterschiedlichen Spannungen zwischen 60 und 170 V.

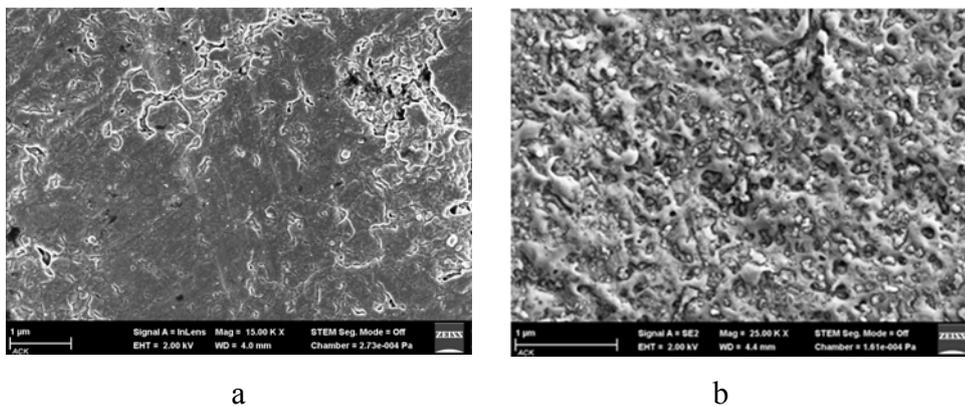


Abbildung 22. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (a) der Titan-Folie und (b) nach elektrochemischer Oxidation der TiO_2 -Schicht bei 60 V Anodisationsspannung.

Auf dem Bild (a) sind schluchtförmige Risse sowie eine parallele Streifung zu erkennen. Die Streifen sind in eine Richtung orientiert, die der Walzrichtung der Titan-Folie entspricht. Bei der mit 60 V (b) oxidierten Probe zeigt sich eine Struktur, die keinerlei Ähnlichkeit mit der Struktur der Ti-Folie mehr aufweist. Wie vorher erwähnt, zeigt der Strom-Zeit-Transient eine Periode mit starken Fluktuationen des Stroms (Abschnitt 4.1), was aus der Konkurrenz zwischen Solvatisierung des Titans, des Titanoxides und der Oxidbildung schließen lässt.

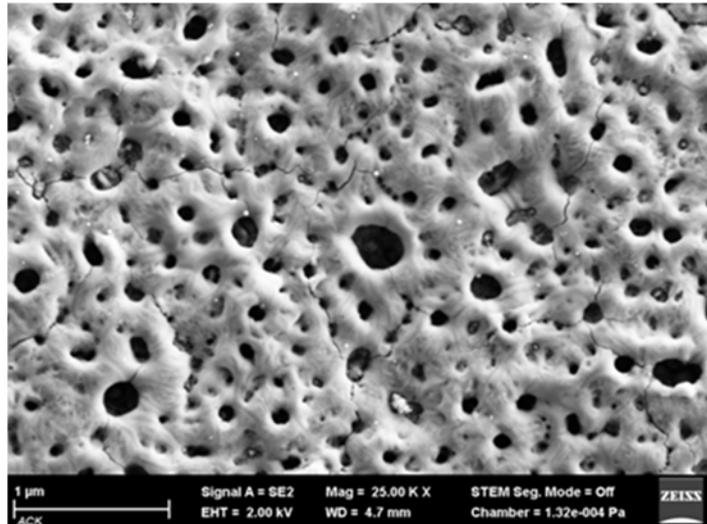


Abbildung 23. Elektronenmikroskopische Aufnahme der TiO₂ bei 90 V Anodisationsspannung.

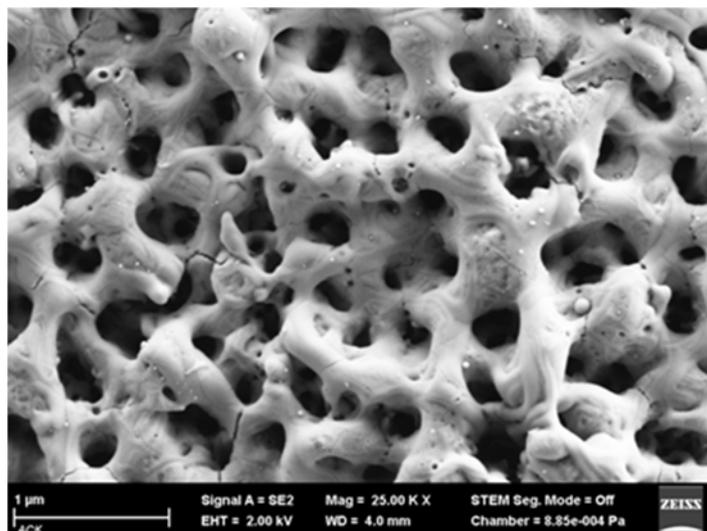


Abbildung 24. Elektronenmikroskopische Aufnahme der TiO₂ bei 120 V Anodisationsspannung.

Die Abbildung 23 und die Abbildung 24 zeigen deutlich die Wirkung der Spannung auf die Morphologie der TiO₂-Schichten. Bei den mit 90 V und 120 V oxidierten Proben zeigen sich eine poröse Struktur und Brüche. Mit der Spannungszunahme vergrößern sich die Poren und die Struktur wird komplexer. Diese Struktur beweist einen Angriff

auf das Oxid sowie Schmelzvorgänge in dem Oxid selbst. Wie vorher gesehen, treten zwischen 71 V und 96 V an einzelnen Stellen der Oberfläche elektrische Mikroentladungen auf. Die so gebildete Porosität ist durch die elektrischen Mikroentladungen an der Oberfläche entstanden. In den Entladungskanälen entsteht ein Plasmazustand. In der zentralen Zone der Entladungskanäle herrschen enorm hohe Temperaturen von etwa 7000 K bis 10000 K und hohe Drücke [14]. An diesen Stellen werden die gebildete primäre Oxidschicht sowie ein Teil des Metalls abgebaut. Am Rand des Mikroentladungskanals befindet sich das Metall in einem Schmelzzustand. Zur Seite des Elektrolyten hin wird die Schmelze des Metalls schnell durch den Elektrolyten abgekühlt und gleichzeitig durch die Spannung oxidiert. Die noch abwandernden Gase, insbesondere Sauerstoff und Wasserdampf hinterlassen eine Oxidschicht mit einer Wabenstruktur. Die Risse sind durch das schnelle Abkühlen des Titanoxides entstanden.

Erhöht man noch weiter die Spannung (in unserem Fall bis 170 V), so erfolgen an der ganzen Oberfläche sehr dichte, elektrische Mikroentladungen. Die dadurch gebildete TiO_2 -Schicht ist in der Abbildung 25 dargestellt.

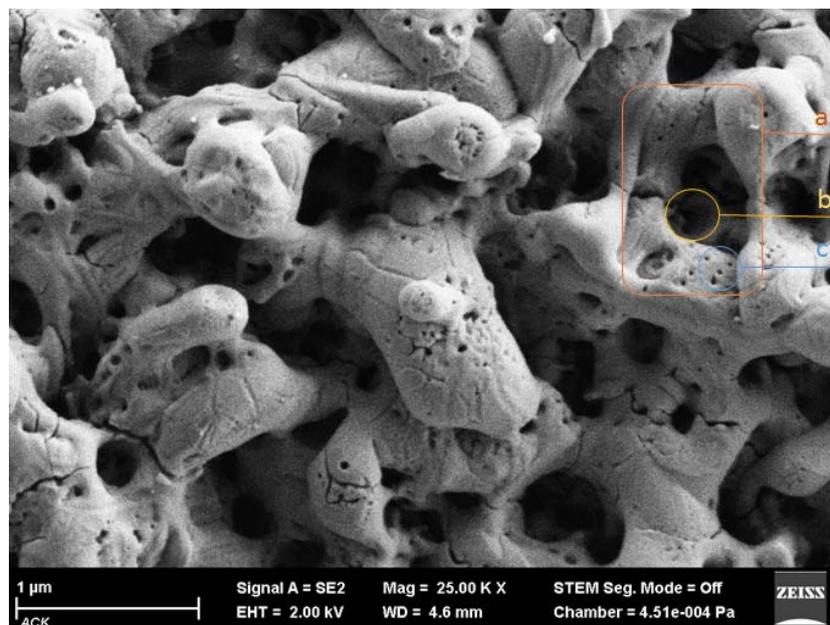


Abbildung 25. Elektronenmikroskopische Aufnahme der TiO_2 -Schicht bei 170 V Anodisationsspannung. Zone a ist die primäre Pore, Zone b ist die sekundäre Pore und Zone c enthält tertiäre Poren.

Ein Vergleich der Morphologie der Oxidschichten zeigt, dass sie stark spannungsabhängig ist. So zeigt die Abbildung 25 deutlich die Struktur mit größerem primärem Porendurchmesser bei 170 V oxidierten Probe. Man erkennt drei Arten von Poren: primäre Poren (a) mit einem Durchmesser bis ca. 1 μm , diese Poren selbst enthalten sekundäre Poren (b) mit einem Durchmesser bis 250 nm und tertiäre Poren (c) mit einem Durchmesser bis 30 nm. Weiterhin sieht man auch Risse an der Oxidschicht.

Die REM-Bilder zeigen in Bezug auf Kontrast und Auflösung, dass die Porenstruktur eindeutig von den Bedingungen der plasmaelektrolytischen Oxidation abhängt.

4.2.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Analyse der Elementverteilung werden die Proben mit energiedispersiver Röntgenanalyse untersucht. Die EDX-Untersuchungen wurden mit einem Apollo XSDD Detektor von EDAX bei der Firma AMETEK, Wiesbaden, durchgeführt. Der Detektor ist an einem Rasterelektronenmikroskops (SUPRA 55VP) integriert.

Abbildung 26 zeigt eine REM-Aufnahme einer bei 170 V hergestellten Probe für die Bereiche, die mit EDX untersucht werden.

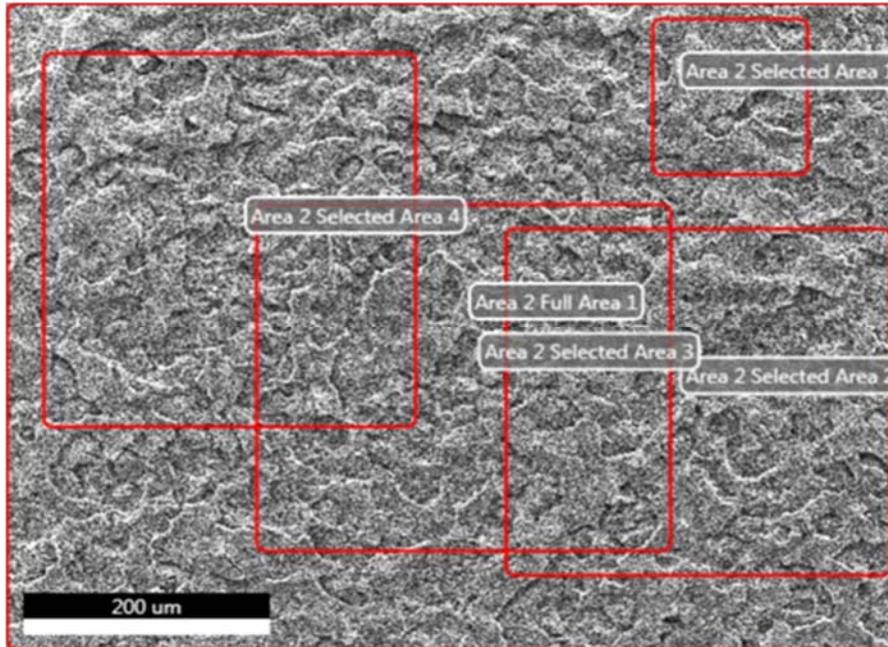


Abbildung 26. Elektronenmikroskopische Aufnahme der TiO₂-Schicht mit eingezeichneten Bereichen für die EDX-Analyse. Die Probe wurde bei einer Anodisationsspannung von 170 V hergestellt.

In der Abbildung 27 ist zu erkennen, dass die elementare Zusammensetzung an den untersuchten Bereichen der 170 V-TiO₂-Probe sich lateral kaum ändert. Die kleinen Abweichungen der O *K*-Linie von $\pm 0,36$ Atom% und der Ti *K*-Linie von $\pm 0,9$ Atome% sind vernachlässigbar gering. Neben Titan und Sauerstoff findet man anhand der für die S *K*-Linie auch Spuren von Schwefel in geringen Mengen in einem Bereich zwischen 0,1 Atom% und 0,27 Atom%.

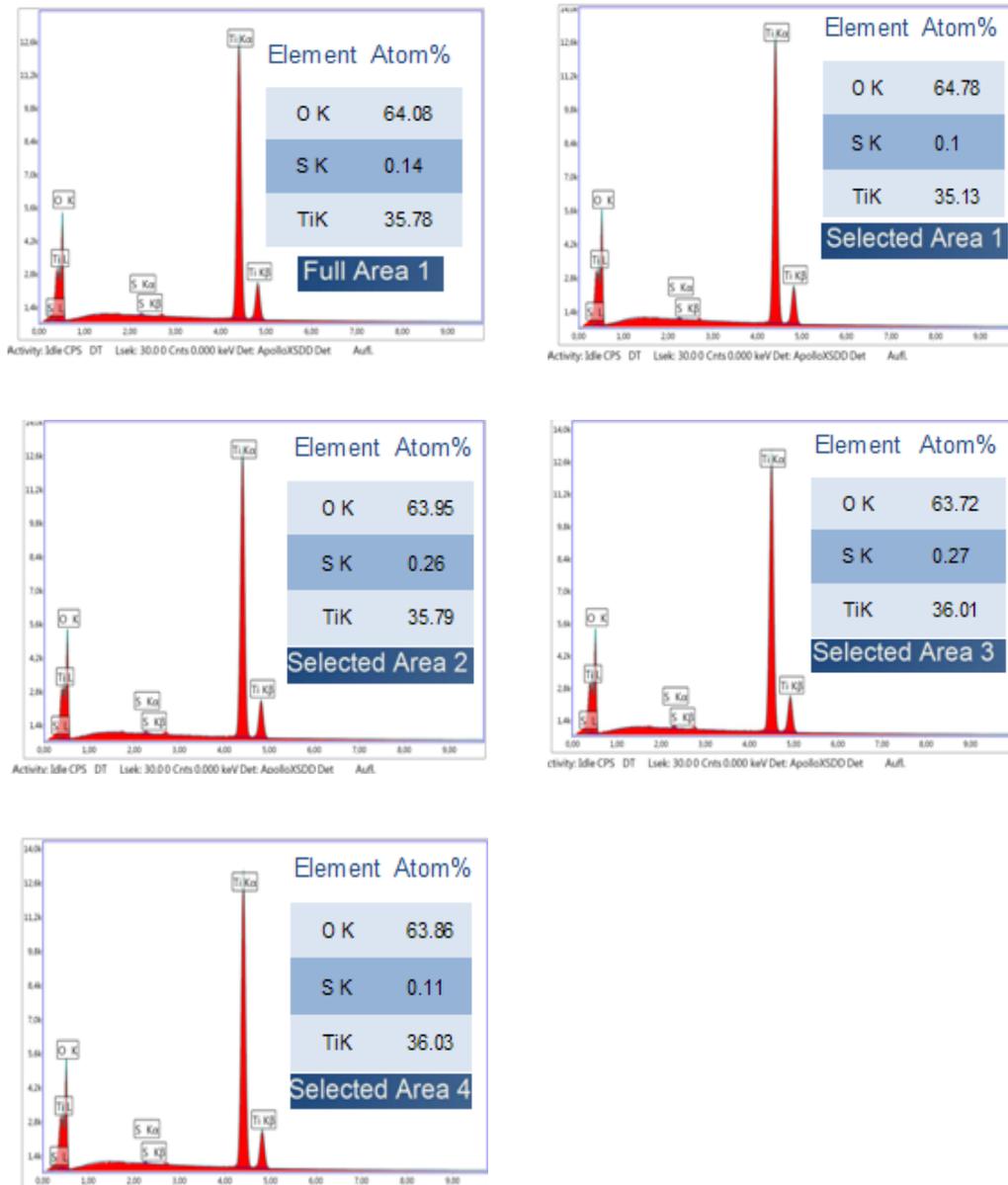


Abbildung 27. EDX-Spektren an den eingezeichneten Bereichen (Abbildung 26) der Probe, die bei einer Anodisationsspannung von 170 V Spannung hergestellt wurde.

Abbildung 28 zeigt einen Vergleich der ortsintegrierten (typische Größenordnung: $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) EDX-Spektren für die TiO_2 -Proben, die bei verschiedenen Spannungen hergestellt wurden.

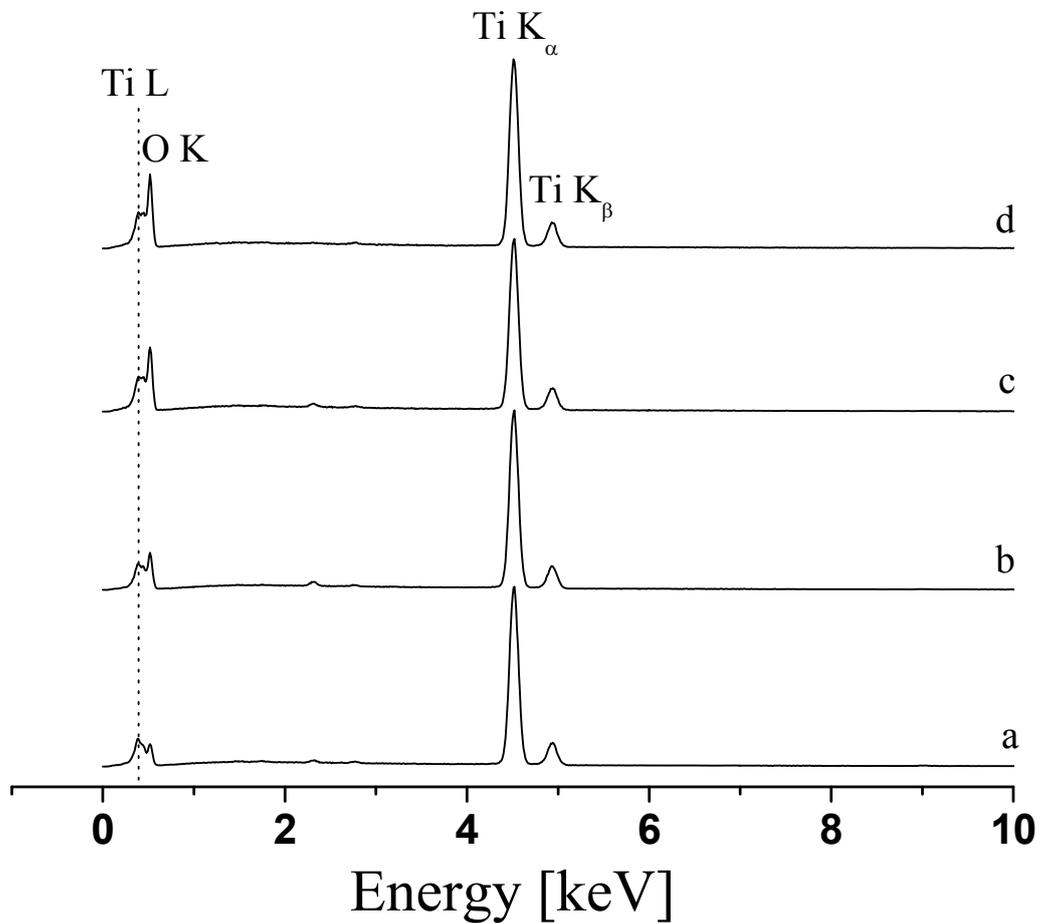


Abbildung 28. EDX-Spektren von TiO₂/Ti-Proben, die bei verschiedenen Spannungen hergestellt wurden: a) 60 V, b) 90 V, c) 120 V und d) 170 V.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der Proben nach der ZAF-Korrektur der EDX-Spektren sind in der Tabelle 3 zusammengefasst. Die bei 120 V und 170 V hergestellten Proben zeigen eine chemische Zusammensetzung von TiO₂ so wie man es nach den XRD-Ergebnissen erwartet, da sowohl Rutil als auch Anatas TiO₂-Phasen sind.

Tabelle 3. EDX-Analyse von TiO ₂ -Schichten an gebildeten Proben, die bei verschiedenen Spannungen hergestellt wurden.		
Proben	Element	Atom %
60 V	O-K	41.25
	S-K	0.59
	Ti-K	58.17
90 V	O-K	52.2
	S-K	0.69
	Ti-K	47.11
120 V	O-K	63.64
	S-K	0.34
	Ti-K	36.02
170 V	O-K	64.08
	S-K	0.14
	Ti-K	35.78

Dass das Titan-zu-Sauerstoff-Verhältnis der bei 60 V und 90 V hergestellten Proben offensichtlich größer ist als vom XRD-Ergebnis erwartet, kann also nur damit zusammenhängen, dass die Informationstiefe von EDX auch das α -Ti der Folie unterhalb der Oxidschicht erfasst: dies belegt, dass die effektive Schichtdicke kleiner ist als 1 μm . Da sich die Analyse der Tabelle 3 auf nicht ortsintegrierte Spektren bezieht, berücksichtigt der Term „effektive Schichtdicke“ hier die Tatsache zusammen, dass die Schichtdicke auch variieren kann, wobei dann dünnere Bereiche mit einem höheren Anteil an Ti zu der Ti-K-Linie beitragen.

Trotz der Reinigung der hergestellten Proben mit destilliertem Wasser sind Spuren von Schwefel zu finden. Man könnte annehmen, dass das Spülen bei den Proben mit

vergleichsweise großen Poren (speziell die 170 V-Probe) effektiver ist als bei den Proben mit kleineren Poren. Allerdings zeigen jüngere oberflächenspektroskopische Arbeiten zu Schwefel auf $\text{TiO}_2(110)$, dass zwischen Schwefel und dem Oxid auch chemische Bindungen auftreten können [105]. In diesem Sinne könnte der in den EDX-Spektren nachgewiesene Schwefel auf eine Ti-O-S Verbindung hinweisen. Diese Frage ist im Hinblick auf eine bekannte, durch S hervorgerufene Vergiftung des Platins (hier sind die katalytischen Eigenschaften gemeint) relevant. Da im Abschnitt 4.4 speziell die katalytischen Effekte bei der H_2 -Oxidation nachgewiesen werden, kann die EDX-Analyse hier so zusammengefasst werden, dass die S-Atomen entweder nicht mobil sind oder ihre Dichte für einen Vergiftungseffekt nicht ausreichen.

4.2.3 Raman-Spektroskopie

Die Ramanspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Horiba Jobin Yvon Labram 2 konfokalen Raman-Mikroskop mit HeNe-Laserstrahlung (633 nm) in der Arbeitsgruppe „Interface Spectroscopy“ von Dr. A. Erbe am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (Düsseldorf) durchgeführt. Die Proben wurden jeweils 60 V, 90 V, 120 V und 170 V hergestellt. Dabei wird das elektrochemische Verfahren (Abbildung 19) in einem frühen Stadium der Schichtbildung im Bereich I (60V) und zu späteren Stadien der Schichtbildung im Bereich II (90V und 120 V) unterbrochen. Weiterhin wurde die fertig präparierte Probe nach Abschluss des Bereichs IV (170 V) untersucht.

Die Abbildung 29 zeigt die Raman-Spektren zwischen 163 und 900 Wellenzahlen. Die Spektren *a* und *b* zeigen nur die Linien von Anatas: 199 cm^{-1} (E_g), 397 cm^{-1} (B_{1g}), 512 cm^{-1} (A_{1g}), und 636 cm^{-1} (E_g), wobei die totalsymmetrische Bande A_{1g} und die B_{1g} -Bande nicht aufgelöst werden. Das Spektrum *d* zeigt nur Linien von Rutil: E_g (447 cm^{-1}), A_{1g} (610 cm^{-1}), wobei die Linie bei B_{2g} (827 cm^{-1}) nicht auftritt. Im Spektrum *c* lässt sich Rutil an der Linie bei 444 cm^{-1} und an der intensitätsschwachen Schulter bei 610 cm^{-1} in der E_g -Bande des Anatas nachweisen.

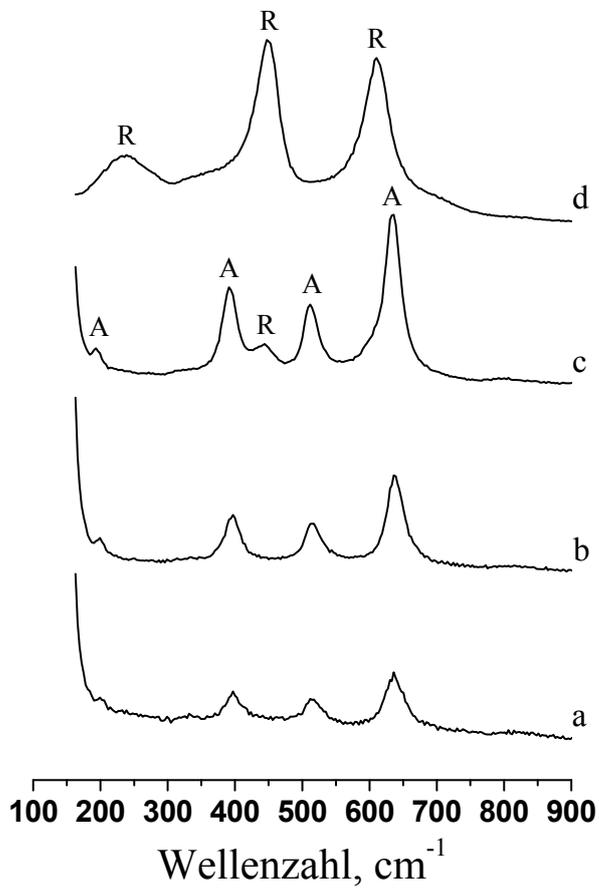


Abbildung 29. Raman-Spektren von vier Proben, die durch elektrochemische Oxidation von Titanfolie bei verschiedenen Spannungen von (a) 60 V, (b) 90 V, (c) 120 V und (d) 170 V hergestellt wurden.

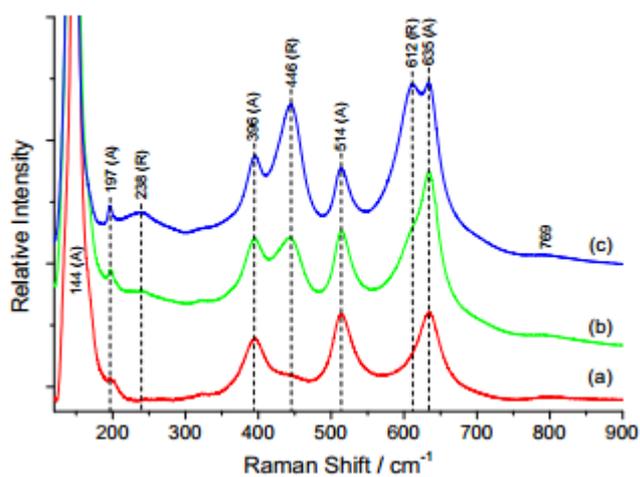


Abbildung 30. Raman-Spektren von nanotubularem TiO₂ nach Sauerstoff-Behandlung bei (a) 400°C, (b) 500°C und (c) 600°C (aus [106]).

Im Vergleich mit den Literaturspektren nanotubularen TiO₂-Schichten, die durch thermische Sauerstoff-Behandlung eine partielle Anatas-zu-Rutil-Umwandlung zeigen, sind die Halbwertsbreiten der Banden von vergleichbarer Größe (Abbildung 30). Die Linie B_{2g} (827 cm⁻¹) des Rutils ist auch im Literaturspektrum sehr intensitätsschwach.

Die Raman-Spektren bestätigen, dass bei der elektrochemischen Oxidation der Titanfolien in 14 M H₂SO₄ nach dem im Abschnitt 4.1 erläuterten Verfahren bis zu einer Spannung von 90 V zunächst nur Anatas gebildet wird. Erst die weitere Erhöhung der Spannung auf 120 V erzeugt auch geringe Anteile an Rutil, die innerhalb der Informationstiefe der Raman-Spektroskopie von ungefähr 1 µm nachweisbar sind; weil die Schichtdicke der 120 V-Probe aber im Bereich von 4,2 µm liegt [104], bedeutet dies, dass Anatas nicht im oberflächennahen Bereich der Probe vorkommt.

Die 170 V-Probe zeigt dann nur noch Rutil; die Anatas-Phase wird also durch die ja heftige Funkentladungen, die bei dieser Spannung an der Titanfolie auftreten, zumindest im Oberflächenbereich von 1 µm vollständig nach Rutil transformiert. Mit den Ergebnissen der Abbildung 30 legt das den Schluss nahe, dass beim Abschluss der elektrochemischen Herstellung der TiO₂-Schichten Bedingungen auftreten, die mit der thermischen O₂-Behandlung durchaus vergleichbar sind und vermutlich noch höhere lokale Temperaturen im Bereich der Mikroentladungen erreicht werden.

4.2.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Strukturaufklärung mit Röntgendiffraktometrie (XRD) werden Proben mit jeweils 60 V, 90 V, 120 V und 170 V hergestellt. Dabei wird das elektrochemische Verfahren (Abschnitt 4.1) in einem frühen Stadium der Schichtbildung im Bereich I (60V) und zu späteren Stadien der Schichtbildung im Bereich II (90V und 120 V) unterbrochen. Weiterhin wurde die fertig präparierte Probe nach Abschluss des Bereichs IV (170 V) untersucht. Die XRD-Experimente wurden mit einem Bruker D8Advance Gerät mit einem

Sol-X-Detektor in der Arbeitsgruppe „Interface Spectroscopy“ von Dr. A. Erbe am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (Düsseldorf) durchgeführt. Es wurde die Wellenlänge von 0,15418 nm ($\text{Cu K}\alpha$) verwendet. Abbildung 31 zeigt die Θ - 2Θ -Röntgendiffraktogramme der TiO_2/Ti -Proben (Kurven *a*, *b*, *c* und *d*). Die Beugungsreflexe entstehen durch Bragg-Reflexionen 1. Ordnung an den Netzebenen (110), (101), (200), (111), (210), (211) und (220) der TiO_2 -Rutilphase sowie an den Netzebenen (101) und (200) der TiO_2 -Anatasphase. Zusätzlich findet man die Reflexe von (002), (101) und (102) des α -Ti der Titanfolie.

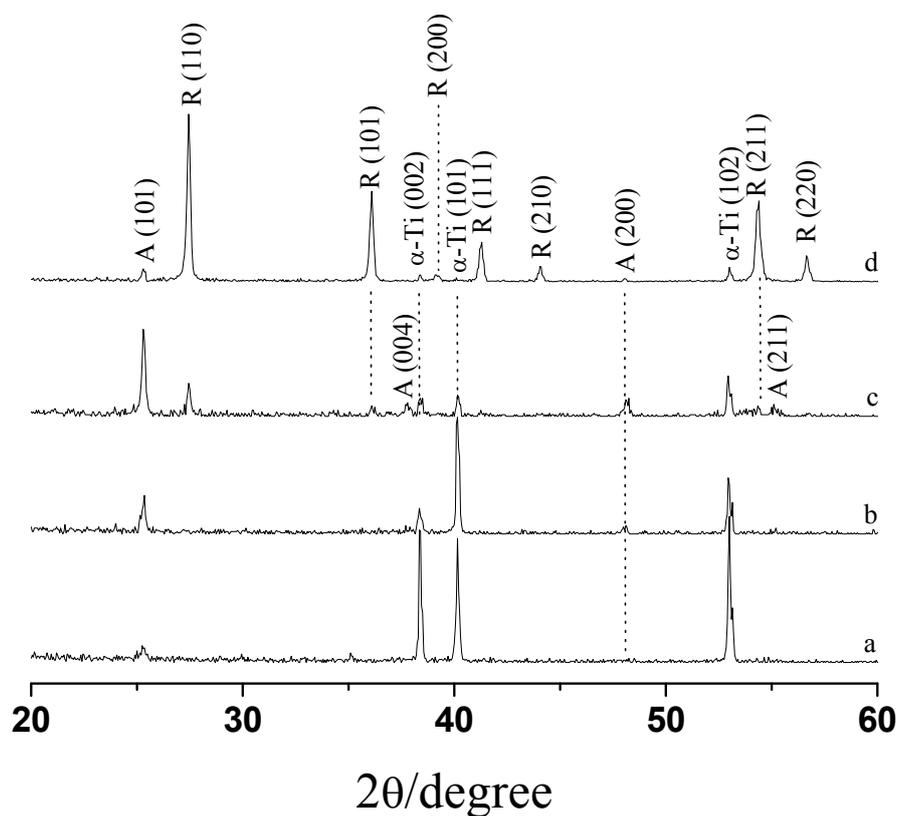


Abbildung 31. Röntgenbeugungsdiagramme von TiO_2/Ti -Proben, die bei verschiedenen Anodisationsspannungen hergestellt wurden: a) 60 V, b) 90 V, c) 120 V und d) 170 V. A: Anatas- TiO_2 , R: Rutil- TiO_2 .

Die Kurve *a* zeigt nur einen sehr intensitätsschwachen Beugungsreflex bei einem Winkel 2Θ von $25,3^\circ$, der dem (101) d_{hkl} -Abstand von Anatas (0,352 nm) zugeordnet

werden kann. Die verwendete Beugungsgeometrie ist für die Untersuchung dünner Schichten nur bedingt geeignet; häufig wird streifender Einfall angewendet („grazing-incidence x-ray diffraction, GIXRD). Wesentlich intensiver sind die Beugungsreflexe des hexagonalen α -Titans bei $2\Theta = 38,2^\circ$ (002, $d_{hkl} = 0,234$ nm), $40,2^\circ$ (101, $d_{hkl} = 0,224$ nm) und $53,0^\circ$ (102, $d_{hkl} = 0,173$ nm). Ein ganz schwacher Reflex bei $35,1^\circ$ wird der Netzebene 100 ($d_{hkl} = 0,256$ nm) zugeordnet. Hier werden dreigliedrige Flächensymbole (hkl), also Miller-Indizes, verwendet; in der viergliedrigen Notation ($hkil$) mit Miller-Bravais-Indizes entsprechen (002) \equiv (0002), (101) \equiv (10 $\bar{1}$ 1), (102) \equiv (10 $\bar{1}$ 2), (100) \equiv (10 $\bar{1}$ 0), da $i = -(h + k)$ gilt. Beim Θ - 2Θ -Scan stehen die Netzebenen, an denen Bragg-Reflexion erfolgt, senkrecht zur Probennormale. Aus dem Vergleich der Kurve *a* mit dem XRD-Spektrum von polykristallinem Ti-Pulver aus der Literatur kann man einen qualitativen Hinweis auf eine Texturierung der Titanfolie schlussfolgern. Das Literatur-XRD von Titan zeigt das Verhältnis von $I_{101}/I_{002} \approx 4$ [107]. Der starke (002)-Reflex in Kurve *a* weist also darauf hin, dass die Titanfolie texturiert ist und nur eine geringe Anzahl von Körnern so orientiert ist, dass die Prismenflächen 1. Art (10 $\bar{1}$ 0) parallel zur Oberfläche liegen.

Der intensive (101)-Braggreflex ist mit der Pyramidenfläche (10 $\bar{1}$ 1) assoziiert. Der ebenfalls intensive (102)-Reflex ist mit der Pyramidenfläche (10 $\bar{1}$ 2) verknüpft. Der (002)-Netzebenenabstand entspricht der ABAB...-Stapelung der hexagonal dichtesten Packung *hcp* des α -Titans parallel zur Basalfläche (0001) der hexagonalen Einheitszelle; der (001)-Netzebenenabstand mit $d_{100} = c = 0,468$ nm (Gitterkonstante des α -Ti) führt zu einem Reflex bei $2\Theta = 2\sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d_{100}}\right) = 19,0^\circ$ unterhalb des gemessenen Wertebereichs des Θ - 2Θ -Scans. Man kann aus dem Vergleich des Beugungsdiagramms *a* mit dem XRD-Spektrum aus der Literatur auch schlussfolgern, dass die (0001)- und (10 $\bar{1}$ 2)-Orientierung der Körner gegenüber (10 $\bar{1}$ 1) bevorzugt ist.

Mit Zunahme der Anodisierungsspannung auf 90 V (Kurve *b*) ändert sich das Beugungsdiagramm nicht signifikant. Erst ab 120 V (Kurve *c*) erkennt man, dass der Anteil

von Ti-Körnern mit (0002)-Terminierung stark und der Anteil der Körner mit (10 $\bar{1}$ 2)-Terminierung deutlich abnimmt, während der Anteil der (10 $\bar{1}$ 1)-Körner sich nur geringfügig ändert. Im Bereich I und II unseres Verfahrens wird das Oxid aber in der Anatasmodifikation des Titandioxids gebildet; in den 120 V-Kurve wird auch der (200)-Reflex des Anatas sichtbar.

In der Literatur findet man über die Struktur anodischer TiO₂-Films kontroverse Angaben; es wird berichtet, dass sie entweder amorph bei kleinen Spannungen gebildet werden [108,109] oder kristallin mit Anatas- [110] oder Rutil-Struktur [109,111]. Jedoch hängt die TiO₂-Kristallisation stark von den experimentellen Bedingungen ab [112].

Man könnte vermuten, dass die unterschiedliche Abnahme der verschiedenen terminierten Titankörner mit Unterschieden in der Bedeckung durch die Anatasschicht zusammenhängt, was durch das REM-Bild in Abbildung 23 nahegelegt wird. Die Basalfläche des α -Titans weist zum Beispiel im Vergleich mit den Pyramidenflächen eine vergleichsweise hohe Ti-Atomdichte von $1,33 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ auf; in [25] wurde gezeigt, dass auf ihr unter elektrochemischen Bedingungen tendenziell eine dünnere Anatasschicht aufwächst.

Zur Bewertung der Annahme eines verschiedenen Anataswachstums auf den Titankörnern soll zunächst berechnet werden, welche Schwächungen der α -Ti-Reflexe durch eine homogene Anatasschicht der Schichtdicke d_A überhaupt zu erwarten sind. Für die Berechnung soll das Schwächungsgesetz für elektromagnetische Strahlung (Lambert-Beer-Gesetz)

$$I = I_0 \exp[-\mu x] = I_0 \exp\left[-\frac{\mu d_A}{\sin\theta}\right]$$

herangezogen werden. Hierin bedeuten μ der lineare Schwächungskoeffizient und x der zurückgelegte Weg. Für Anatas wird in der Literatur $\mu = 490 \text{ cm}^{-1} = 4,90 \times 10^{-2} \text{ }\mu\text{m}^{-1}$ angegeben [113], dort berechnet aus den Massenschwächungskoeffizienten für Sauerstoff und Titan und deren relativen Masseanteilen in Anatas. Die Intensitätsabnahme

von I_0 des (002)-Reflexes zwischen Kurve *a* und *b* um den Faktor 1/6 ergibt einen Wert d_A von 15 μm . Berücksichtigt man dann noch, dass die Schicht porös ist und die abgebeugte Röntgenstrahlung auch durch die Poren tritt, bedeutet dieser Wert eher den kleinsten Schätzwert für d_A . Die Intensitätsabnahme des (101)-Reflexes um den Faktor 0,9 ergibt $d_A = 0,7 \mu\text{m}$; entsprechend berechnet man für den (102)-Reflex den Wert $d_A = 11 \mu\text{m}$. Wenn hier auch andere Effekte, zum Beispiel die Streuung der Röntgenstrahlung gänzlich unberücksichtigt bleiben, so zeigt die Abschätzung in Verbindung mit dem REM-Abbildungen und der ungefähr gleichen Dichte der verschiedenen terminierten α -Titankörner doch, dass in späteren experimentelle Untersuchungen die Überprüfung folgender Hypothese durchaus sinnvoll wäre: die Anatasschicht bedeckt vorzugsweise die Körner mit (0001)-Terminierung und die Löcher treten vorzugsweise auf den (10 $\bar{1}$ 1)- und (10 $\bar{1}$ 2)-Körnern auf. Das Intensitätsverhältnis $I_{A(101)}/I_{A(004)} = 5$ und $I_{A(200)}/I_{A(004)} = 1$. Pulverspektren von Anatas zeigen ein Verhältnis $I_{A(101)}/I_{A(004)} = 5,1$ und $I_{A(200)}/I_{A(004)} = 1,5$ [107]. Berücksichtigt man das Signal/Rausch-Verhältnis deutet das auf eine isotrope Verteilung der verschiedenen orientierten Anatas-Kristallite hin.

Eine deutliche Änderung in den XRD-Spektren zeigt aber die fertig präparierte TiO₂-Schicht. Im Spektrum *d* sieht man, dass die Reflexe der α -Ti-Folie durch die Abschwächung der im Bereich III schnell aufwachsenden Oxidschicht sehr klein geworden sind. Das Oxid enthält nach wie vor Anatas; aber es sind neue intensive Reflexe entstanden, die der Rutil-Struktur von TiO₂ entsprechen. Man findet, dass Rutil mit verschiedener Terminierung entsteht: die Reflexe der thermodynamisch stabilsten Terminierung (110), aber auch die der (101)-, (111)- und (211)-Terminierung sind intensiv. Für die Intensitätsverhältnisse gelten: $I_{R(110)}/I_{R(111)} = 4,1$, $I_{R(101)}/I_{R(111)} = 2,1$ und $I_{R(211)}/I_{R(111)} = 2$. Pulverspektren von Rutil zeigen ein Verhältnis $I_{R(110)}/I_{R(111)} = 5,7$, $I_{R(101)}/I_{R(111)} = 2,6$ und $I_{R(211)}/I_{R(111)} = 3,3$ [107]. Das XRD-Spektrum der 170 V-Probe weist also auf eine eher isotrope Verteilung dieser Orientierung hin. Interessanterweise tritt Verteilung auch in thermisch aufgesprühten TiO₂-Schichten auf [114]; hier wurde dies mit der Fähigkeit der Körner in Zusammenhang gebracht, den durch das Wachstum induzierten mechanischen Stress abzubauen.

Man kann nach Spurr den Gewichtsanteil x_A von Anatas nach der Gleichung

$$x_A = \frac{1}{1 + 1,26 \frac{I_{R(110)}}{I_{A(101)}}} \quad (17)$$

für statistische Orientierungsverteilung von Anatas und Rutil abschätzen, wobei $I_{R(110)}$ die Intensität des (110)-Reflexes von Rutil und $I_{A(101)}$ die Intensität des (101)-Reflexes von Anatas bedeuten [115]. Man erhält einen Wert von $x_A = 5$ Gew.-% für die 170 V-Probe und $x_A = 66$ Gew.-% für die 120 V-Probe, während die 90 V-Probe zu 100 % aus Anatas besteht.

Die Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass entweder Rutil bei einer Anodisationsspannung von 170 V bevorzugt gebildet wird und/oder dass im Bereich IV der elektrochemischen Präparation Bedingungen auftreten, in der das Anatas in die thermodynamisch stabilere Rutil-Modifikation umgewandelt wird.

Durch die Mikroentladungen wird die primär entstehende Anatas-Schicht lokal abgebaut. Weiterhin ergibt sich aus der beobachteten Abnahme der Titanfoliendicke, dass bei 170 V auch Titan vermehrt geätzt wird. Man kann annehmen, dass der Abbau der Anatas-Schicht und die Ätzung der Titanfolie insbesondere dort erfolgt, wo die Oxidschicht dünn ist, also in den Poren, die sich bereits im Bereich II gebildet haben. An diesen Stellen erfolgt nachfolgend wieder ein neues Wachstum von Anatas-Schicht. An den Stellen, an denen sich im Bereich II bereits dicke Oxidschichten gebildet haben, werden vermutlich die Mikroentladungen kaum auftreten. Die direkte Nachbarschaft der Mikroentladungskanäle in der Anatas-Schicht wird aufgeheizt. Ist die Temperatur ausreichend für eine Phasenumwandlung von Anatas zur thermodynamische stabilen Rutil-Phase, bildet sich um den Kanal eine ringförmige Zone mit Rutilstruktur. Hingegen wächst auf der Seite des Titans beim Erlöschen der Mikroentladung unter den elektrochemischen Bedingungen eine neue Anatas-Oxidschicht.

4.3 Strukturmodell der Titanoxidschichten

Die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung zeigen, dass durch das spezielle in dieser Arbeit entwickelte elektrochemische Oxidationsverfahren der Titanfolien eine besondere Mikrostruktur der Titanoxidschicht erreicht wird, in der Anatas- und Rutilphasen vorkommen. Hinweise auf die Verteilung der beiden Phasen innerhalb der Titanoxidschicht ergeben sich aus den verschiedenen Informationstiefen der Methoden. Zusammen mit den früher von Klappiv entwickelten Modellen zur plasmaelektrolytischen Oxidation (Abschnitt 2.3) ergibt sich ein erster Vorschlag, wie sich die Mikrostruktur der Titanoxidschicht als Funktion der Zeit und Spannung entwickelt. Die Abbildung 32 zeigt den Zustand der Titanoxidschicht, wie er sich bei einer Spannung von 120 V im Bereich II gebildet hat. Das Oxid besteht hier zu 66 Gew.-% aus Anatas, das eine poröse, ungefähr 4 μm dicke Schicht bildet. Sie ist durch Umwandlung des Titans entstanden, wobei die Titanfolie dünner geworden ist. Der weitere Verlauf der weiteren elektrochemischen Oxidation ist ein Übergangsstadium, in dem (1) Funkendurchschlag und Abbau der primären Anatas-Schicht, (2) thermische Umwandlung von Anatas zu Rutil und (3) erneute anodische Bildung von Anatas vorherrschen (vgl. Erläuterungen im Abschnitt 4.1). Am Ende erhält man eine poröse Rutil-Schicht auf einer Anatas-Schicht an der Grenzfläche zu den α -Titankristalliten der Folie.

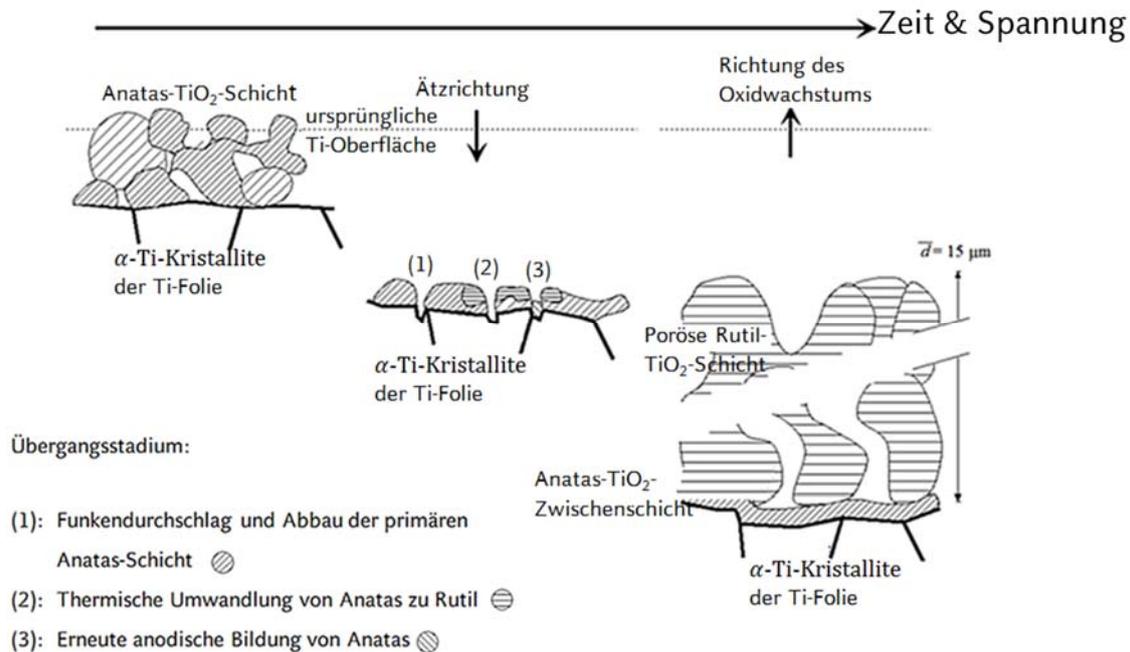


Abbildung 32. Modellvorstellung zur Entwicklung der Mikrostruktur der Titanoxidschicht mit der Zeit und Spannung während der elektrochemischen Oxidation der Titanfolie. Man erhält eine definierte Mikrostruktur und eine bestimmte Verteilung der Anatas- und Rutilphasen des Titanoxids.

Es hat sich auch gezeigt, dass die Verwendung einer gleichbleibend hohen Spannung von 170 V gleich zu Beginn (Abbildung 21 Abbildung 33) einen ungünstigen Einfluss auf die Haftung der Oxidschicht hat; sie ist dann mechanisch fragiler und trennt sich bereits bei geringer mechanischer Belastung der Probe leicht ab. Nur durch das genaue Befolgen der Präparationsvorschrift wird eine gut haftende und nicht ebene Grenzfläche zwischen Titan und Titanoxid erzeugt. Ebene Grenzflächen entstehen, wenn die Spannung anfänglich bereits einen hohen Wert über 120 V haben (Abbildung 33). Es ist zu erkennen, dass die Oxidschichtdicke in (a) lokal unterschiedlich ist. In der REM-Aufnahme variiert sie zwischen 8,9 μm und 19,45 μm . Anders in (b), in der die Oxidschichtdicke variiert zwischen 9,7 und 12 μm beträgt. In (a) ist auch zu sehen, dass Platin teilweise in die Poren hineinwächst.

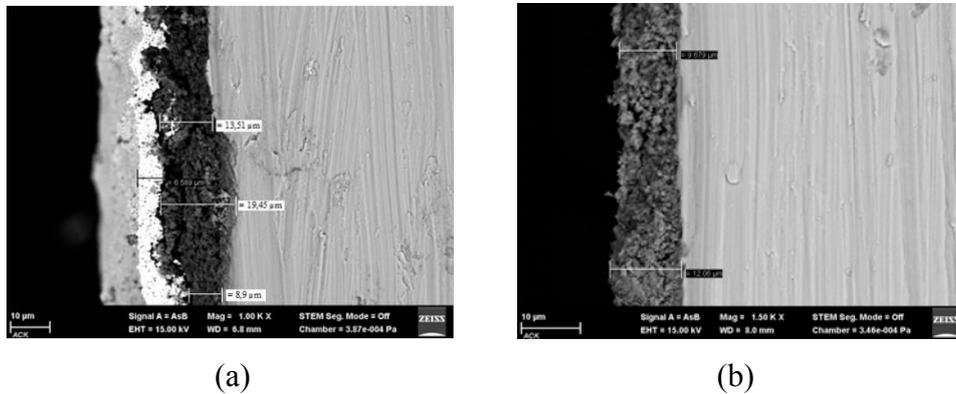


Abbildung 33. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von (a) Querschnitt durch Platin/Titanoxid/Titan-Probe. Die hergestellte TiO_2 -Schicht ist durch stufenweise Erhöhung der Spannung bis zu Endspannung von 170 V. (b) Querschnitt durch Titanoxid/Titan-Probe. Die hergestellte TiO_2 -Schicht ist zu Beginn der Oxidation bei gleichbleibend hoher Spannung von 170 V.

Ungünstig ist auch die Verwendung einer langsam stufenförmigen Erhöhung der Spannung um kleine Werte (etwa 1V) bis zur Endspannung, weil auf diese Weise nur Anatas gebildet wird, wie experimentell gezeigt werden kann. Auch wenn im Bereich III während C und D die Spannung in kleinen Schritten anstelle der großen Stufen verändert wird, erreicht man nicht die gewünschte Verteilung der Anatas- und Rutilphasen in der Titanoxidschicht.

Das in der Abbildung 33a gezeigte unebene Grenzfläche zwischen Platin und Titanoxidschicht ist Folge des Herstellungsverfahrens der Platinschicht und der Verwendung einer Platin-Paste (siehe Abschnitt 3.1.3). Für die Herstellung wird die TiO_2/Ti -Probe nach dem Herausnehmen mit destilliertem Wasser gespült und anschließend zwischen 2 s und 20 s bei 400°C thermisch in Luft nachbehandelt. Unmittelbar nach thermischer Behandlung erfolgt das Aufpinseln der gut geschüttelten Platin-Suspension auf die noch warme, noch nicht auf Raumtemperatur abgekühlte TiO_2/Ti -Probe. Die Platinschicht wird dann für 2 s bis 20 s bei 400°C geheizt. Keinesfalls darf mit der Platinschicht nach Herstellerangaben verfahren werden; dieses sieht ein Vortrocknen bei Raumtemperatur für 10 Minuten, ein Trocknen bei $125 - 150^\circ\text{C}$ für 10 - 20 Minuten, ein Hochheizen auf eine Temperatur von $1100^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$ für 5 - 30 Minuten vor, wobei die gesamte

Heizphase zwischen 30 und 60 Minuten dauern soll. Abbildung 34 zeigt REM-Aufnahme der Pt-Paste nach der Wärmebehandlung mit 400°C für 20 s.

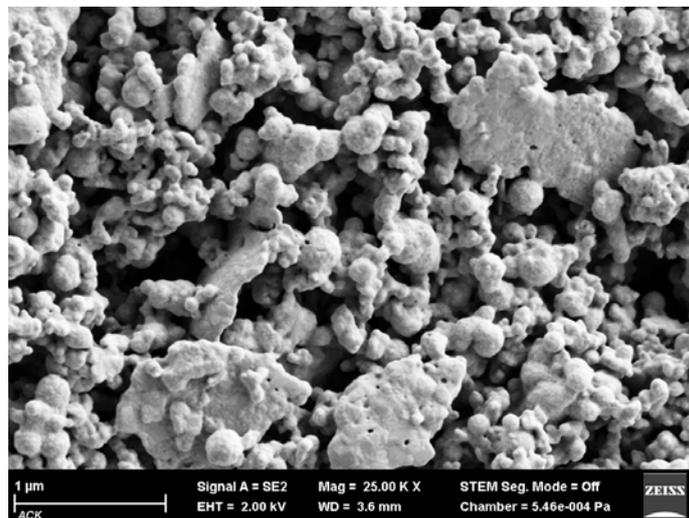


Abbildung 34. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Pt-Paste aufgetragenen Platinfilms auf TiO₂ (170 V).

In der Abbildung 34 ist zu erkennen, dass das aufgetragene Platin lokal stark unterschiedlich wächst, was auf die Bildung zahlreicher lokal unterschiedlich großer Körner deutet. Die Platin-Oberflächenmorphologie zeigt ebenfalls eine poröse Struktur, die allerdings weder Ähnlichkeit mit der Struktur der Titan-Folie noch mit der Struktur der TiO₂ mehr aufweist.

4.4 Untersuchungen zur Reaktivität der Pt/TiO₂/Ti-Strukturen bei H₂-Oxidation

4.4.1 Die Temperatur- und H₂-Konzentrationsabhängigkeit des Stromtransienten und der H₂O-Bildung

Für die nachfolgend beschriebenen Experimente werden Pt/TiO₂/Ti-Proben verwendet, bei denen das Oxid durch elektrochemische Oxidation bei 170 V gebildet wird; hier herrscht das thermodynamisch stabile Rutil vor (vgl. XRD-Daten in Abschnitt 4.2.4). Diese Probe weist eine sehr poröse Struktur (siehe REM-Daten in Abschnitt 4.2.1 auf, so dass eine für Gasmoleküle gut zugängliche Oberfläche vorliegt. Die Pt-Schicht ist ebenfalls sehr porös (vgl. Abschnitt 4.3).

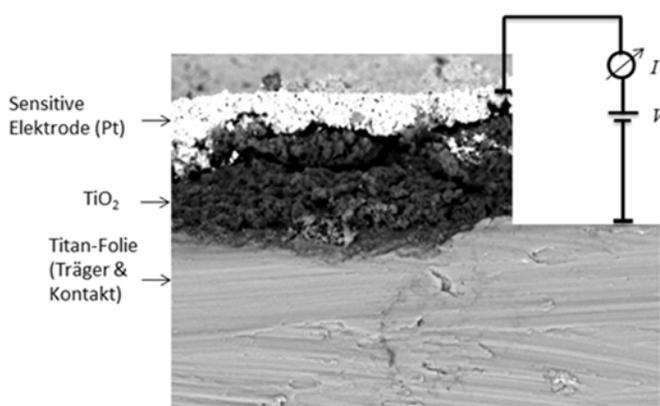


Abbildung 35. Idealisiertes Schema des H₂-Sensors mit sensitiver Elektrode (Pt) und sensitivem Titanoxid auf einer Titanfolie, die gleichzeitig Träger und Kontakt darstellt. Der Sensor hat eine Fläche von 3 × 3 mm². Der Strom dient als Meßsignal, mit dem die H₂-Konzentration in der Umgebungsluft bestimmt wird.

Pt/TiO₂/Ti-Strukturen lassen sich als H₂-Sensoren betrieben; dazu legt man günstigerweise ein Potential an sie an, damit die Ströme hinreichend groß sind und insbesondere das Signal-Rauch-Verhältnis minimiert wird. Dadurch wird eine Spannung von 6V (bei positiver Polung des Platins) gewählt.

Für die Experimente wurde die Testkammer I der Messzelle für Sensoren (siehe Abschnitt 3.2.2) gewählt; „stromabwärts“ befinden sich in der Testkammer III bzw. in

der Testkammer IV ein spezieller, ausgewählter Feuchtesensor vom Typ DKRF 4002-P (Driesen + Kern, Bad Bransted) und ein auf der Wärmeleitfähigkeit beruhender und in Mikrosystemtechnik hergestellter H₂-Sensor der Bezeichnung TCS208F (Firma Wagner, Friedberg), der gegenüber einfachen Devices etwas genauer arbeitet, weil der feuchtigkeitsempfindliche Kondensator zusammen mit einer Auswerteschaltung und serieller Schnittstelle auf einer Miniaturplatine integriert ist. Der H₂-Sensor wird mit einer Wheatstone-Brücke beschaltet, wobei die Widerstände bereits auf einem Si-Chip integriert sind. Im Folgenden wird er zur Unterscheidung von dem Pt/TiO₂/Ti-Sensor, der ja auch H₂ nachweist, als Wasserstoffdetektor bezeichnet. Der Feuchtesensor dient in dem Experiment der Bestimmung des bei der H₂-Oxidation gebildeten H₂O; mit dem H₂-Sensor wird das nicht umgesetzte H₂ quantitativ erfasst.

Für die Untersuchungen wurde eine Mischung aus 1,6 Vol-% H₂ in synthetischer Luft benutzt. Die Messungen wurden in der Gasmischanlage ohne Beimischung von H₂O und Temperaturen von - 35°C, 22°C, 50°C und 100°C an der Unterseite der Probe und mit einer angelegten Gleichspannung von 6 V durchgeführt. Es wurden schrittweise 0,2 Vol-% bis 1,6 Vol-% H₂ in Stufen von 0,2 Vol-% hinzugefügt, wobei nach jeweils 300 s der H₂-Anteil erhöht wird. Der Volumenanteil wird mit x_{H_2} bezeichnet. Als Probe dient Pt/TiO₂(170V)/Ti. Die Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur zeigt die Abbildung 36.

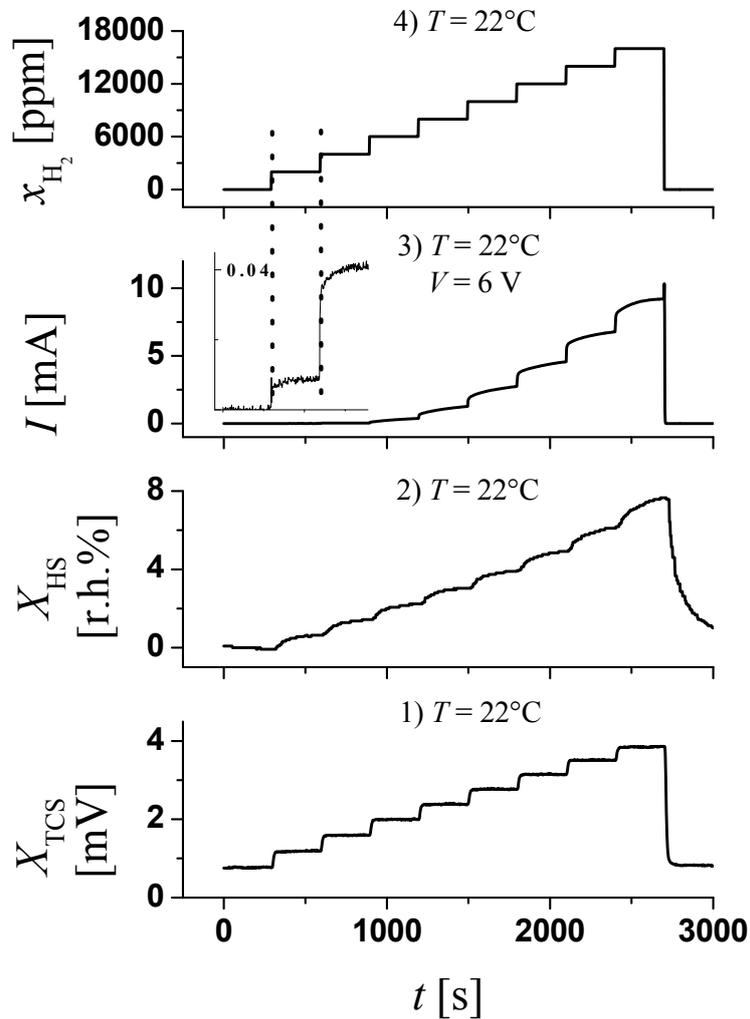


Abbildung 36. Signale (1) des Wasserstoffdetektors X_{TCS} bei $T = 22^\circ\text{C}$, (2) des Feuchtesensors X_{HS} bei 22°C , (3) der Pt/TiO₂/Ti-Probe und (4) eingestellter H₂-Anteil in synthetischer Luft als Funktion der Zeit bei Raumtemperatur.

Diese Experimente wurden für verschiedene Temperaturen an der Pt/TiO₂/Ti-Struktur wiederholt; die Wahl der Temperatur orientiert sich dabei an bestimmte Anforderungen, die für H₂-Sensoren mit potentielltem Einsatz im Automobilsektor verlangt werden (- 40 bis + 85°C). Die Temperaturen wurden mit Hilfe von gestapelten Peltierelementen eingestellt (siehe Abschnitt 3.2.2).

Die stationären Werte der Messungen bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen von jeweils -35°C , 22°C , 50°C und 100°C zeigt die Abbildung 37. Die Kurven und Datenpunkte sind mit verschiedenen Symbolen gekennzeichnet.

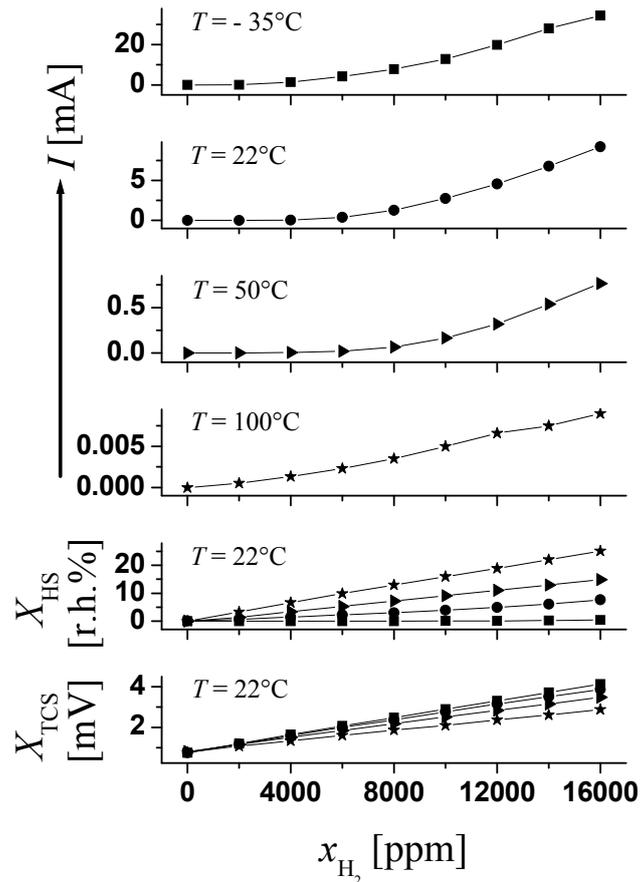


Abbildung 37. Signale des Wasserstoffdetektors X_{TCS} , des Feuchtesensors X_{HS} , der Pt/TiO₂/Ti-Probe in Abhängigkeit vom Volumenanteil x_{H_2} in trockener Luft und Temperaturen zwischen -35°C und $+100^{\circ}\text{C}$.

In diesen Experimenten wird die Temperatur nicht aktiv geregelt, so dass hier die Problematik auftritt, dass die Oberflächen-Temperatur durch die exotherme Wasserstoffoxidation am Platin gegenüber der eingestellten Temperatur am Peltierelemente-Stapel erhöht sein kann. Die tatsächliche stationäre Temperatur an der aktiven Platinschicht ohne H₂ ist durch das Gleichgewicht zwischen pro Zeiteinheit zu- und abgeführter

Wärme und durch die Wärmekapazität des Systems gegeben. Experimentell findet man, dass nach Einstellung einer bestimmten elektrischen Leistung am Peltierelemente-Stapel bei konstanter Luftströmung nach ungefähr 900 s die Temperatur konstant ist. In Gegenwart von H_2 erhöht sich die Temperatur, da zusätzlich die Reaktionswärme freigesetzt wird; im Vergleich dazu ist der Effekt der durch den H_2 -Anteil veränderten Wärmeleitung der Luft minimal. Da eine höhere Temperatur aber auch eine größere Reaktionsrate der Wasserstoffoxidation bewirkt, wird die Einstellgeschwindigkeit aller Meßsignale vermutlich beeinflusst, was sich generell in einer Drift bemerkbar macht. Im Abschnitt 4.4.3 wird eine mikrokalorimetrische Messung vorgestellt, in der die Temperatur aktiv geregelt wird und in der diese Problematik nicht auftritt.

Die Auswertung der stationären Werte des Stromes als Funktion des H_2 -Anteiles kann näherungsweise erfolgen, in dem die geringe Drift vernachlässigt wird. Der Strom I_0 bei $V = 6 \text{ V}$ an Luft ist sehr gering; er zeigt praktisch keine Nullpunktdrift. Der stationäre Strom $I_{\text{stat}}(x_{H_2})$ kann dann näherungsweise aus dem zeitlichen Verlauf nach 300 Sekunden H_2 -Exposition ermittelt werden. Entsprechend ermittelt man die stationären Werte für $X_{\text{TCS,stat}}$ und $X_{\text{HS,stat}}$.

Qualitativ zeigen die Messungen eine Zunahme des Stromes I_{stat} , $X_{\text{TCS,stat}}$ und $X_{\text{HS,stat}}$ mit ansteigendem H_2 -Anteil in Luft. In einem einfachen Modell einer laminar umströmten Fläche $A = 3 \times 3 \text{ mm}^2$ (die die Pt/TiO₂/Ti-Struktur darstellt), ergibt sich ein erstes Verständnis der Beobachtungen: Ein Teil des H_2 aus dem Luftstrom wird an der Platinoberfläche zu H_2O umgesetzt, das am Feuchtesensor ein Signal hervorruft; der nicht-umgesetzte Anteil verursacht das Signal am Wasserstoffdetektor. Der nicht-umgesetzte Anteil enthält H_2 -Moleküle, die wegen ihrer endlichen Diffusionsgeschwindigkeit die Pt-Oberfläche nicht treffen, und weitere H_2 -Moleküle, die an der Oberfläche wegen der limitierten katalytischen Aktivität nicht oxidiert werden. Weiterhin wird beobachtet:

- $X_{\text{HS,stat}}$ und $X_{\text{TCS,stat}}$ steigen mit x_{H_2} in etwa linear an
- $X_{\text{TCS,stat}}$ nimmt mit T ab
- $X_{\text{HS,stat}}$ nimmt mit T zu

- I_{stat} steigt mit x_{H_2} an. Bei $T = 100^\circ\text{C}$ ist der Anstieg in etwa linear
- Der Temperatureffekt auf des I_{stat} ist so, dass bei gleichem Wert x_{H_2} das Verhältnis $I_{\text{stat}}(T)/I_{\text{stat}}(-35^\circ\text{C})$ ungefähr $1/4$ bei $T = 22^\circ\text{C}$, $1/45$ bei $T = 50^\circ\text{C}$ und $1/3900$ bei $T = 100^\circ\text{C}$.

Die Schlussfolgerung ist daher, dass die Umsetzung von H_2 zu H_2O mit der Temperatur T zunimmt, wie es für die thermische aktivierte H_2 -Oxidation erwartet wird [116]. Der Strom I durch die Pt/TiO₂/Ti-Probe zeigt eine gegenläufige T -Abhängigkeit. Man könnte vermuten, dass der in der H_2 -haltigen Luft erhöhte Strom durch die Probe nur durch den Anteil an „unverbrauchten“ H_2 -Moleküle bestimmt wird, weil H_2 die Abnahme der Austrittsarbeit des Platins verursacht und als Donator im TiO₂ wirkt [12,117], während die zu H_2O umgesetzten H_2 -Moleküle (die am Feuchtesensor detektiert werden) dann für diesen Effekt nicht mehr zur Verfügung stehen. Allerdings erkennt man an den Messdaten, dass die Stromabnahme mit der Temperatur weitaus stärker erfolgt, als die Abnahme des H_2 -Anteils durch die erhöhte H_2 -Umsetzung. Es musste also in einem nächsten Schritt geklärt werden, welchen Einfluss das H_2O auf dem Strom durch die Pt/TiO₂/Ti-Struktur hat. Daher wird in dem nächsten Abschnitt untersucht, wie der Strom sich ändert, wenn in der Luft die relative Feuchte verändert wird und so direkt H_2O -Moleküle auf die Pt/TiO₂/Ti-Struktur geleitet werden.

4.4.2 Einfluss des Wassers auf Pt/TiO₂/Ti-Struktur

Im Folgenden wird der Einfluss des Wassers auf Pt/TiO₂/Ti-Struktur untersucht. Dabei wird synthetische Luft zu den Massenflussreglern FC-1 und FC-3 geleitet. Der Teil der synthetischen Luft, der über FC-1 fließt, wird vor der Mess-Zelle über eine Waschflasche mit Wasser geleitet und somit mit Wasserdampf angereichert: es entsteht bei Raumtemperatur in der Gasphase über dem Wasser synthetische Luft mit nahezu 100 % relativer Feuchte. Durch Mischen mit „trockener“ synthetischer Luft aus FC-3 ist somit eine Variation der Feuchte in dem Luftstrom möglich (siehe Abschnitt 3.2.1).

Die Abbildung 36 zeigte, dass der Strom I_0 durch die Pt/TiO₂/Ti-Probe bei $V = 6$ V an Luft sehr gering ist; der Messwert zeigt praktisch keine Nullpunktdrift. TiO₂ verhält sich unter diesen Bedingungen wie ein Isolator. Der Wert von I_0 in trockener Luft steigt nur geringfügig an, auch wenn die Spannung auf 10 V erhöht wird Abbildung 38. Man kann aber den Einfluss von Feuchte bei der höheren Spannung von 10 V besser untersuchen, weil die Ströme etwas größer werden. Die Messungen wurden von 10 % relative Feuchte (r.F.) bis 100 % r.F. in 10 % r.F. in Schritten von 10% r.F. durchgeführt. Die relative Feuchte wird nach Ablauf des Pulses wieder auf 0 % r.F. gesenkt. Jeder Schritt dauert 600 Sekunden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 38 dargestellt.

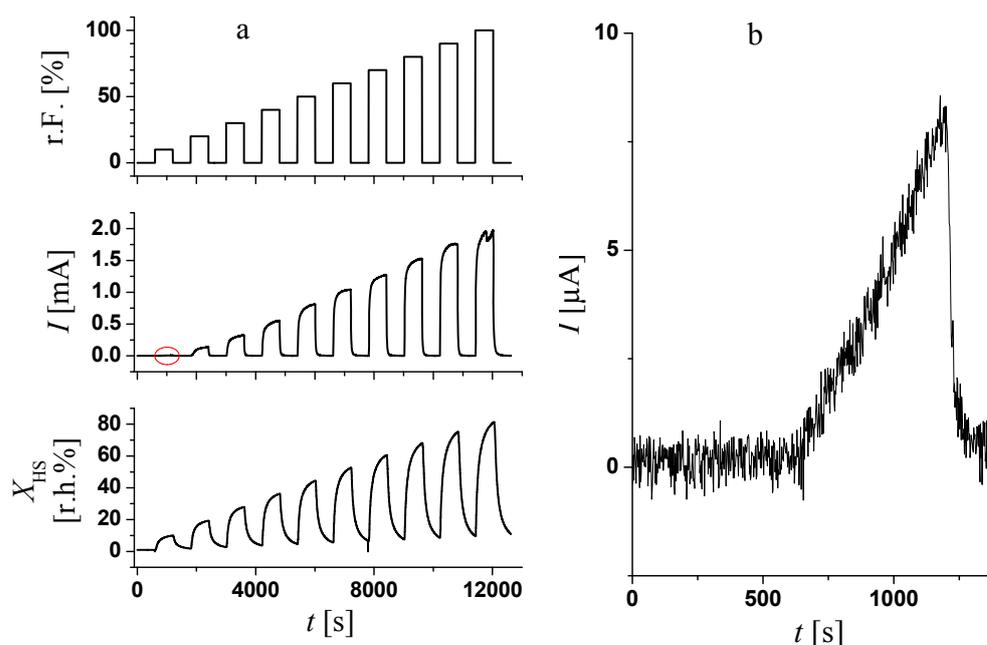


Abbildung 38. a) Signale der Feuchtsensor X_{HS} (unten), der Pt/TiO₂/Ti-Probe (Mitte) in Abhängigkeit von der eingestellten relativen Feuchtigkeit (oben). b) zeigt eine Vergrößerung der dargestellte Ausschnitt (rot markiert) der Figur (a) in einem Bereich von 0 bis 1400 Sekunden. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Auswertung der Daten als Funktion der relativen Feuchte erfolgt aus dem Transienten, in dem die Messwerte jeweils nach 300 Sekunden Exposition mit Feuchte ermittelt werden. Sie werden dann als quasi-stationäre Werte $X_{HS,stat}$ angegeben. Streng

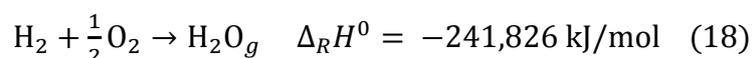
genommen handelt es sich aber nicht um Gleichgewichtswerte. In dem Meßsignal für den Feuchtesensor erkennt man, dass die 300 s dafür zu kurz sind; in der Terminologie der Sensorik hat die Pt/TiO₂/Ti-Probe kürzere Ansprech- und Abklingzeiten als der kommerzielle Feuchtesensor.

Qualitativ zeigen die Messungen eine Zunahme des Stromes I_{stat} und $X_{\text{HS,stat}}$ mit ansteigender Feuchte in der Luft. Ein erstes Verständnis ergibt sich aus den Beobachtungen, dass H₂O-Moleküle aus dem Luftstrom mit der Pt/TiO₂/Ti-Struktur wechselwirken und einen erhöhten Stromfluss bei der angelegten Spannung bewirken.

Weiterhin wird bei $T = 22^\circ\text{C}$ beobachtet, dass I_{stat} ($V = 6\text{V}$ bei $x_{\text{H}_2} = 1,6\%$) gleich 9,2 mA ist (Abbildung 37) und I_{stat} ($V = 10\text{V}$ bei r. F. = 100 %) gleich 1.9 mA beträgt (Abbildung 38 a). Aus dem Vergleich der Ströme lässt sich schlussfolgern, dass H₂O selbst bei 100 % r.F. nur einen geringen Einfluss auf das Meßsignal des H₂-Sensors hat. Das kann so gedeutet werden, dass das starke Stromsignal bei H₂-Sensor in erster Analyse wie oben erwähnt durch die Abnahme der Austrittsarbeit des Platins sowie die Dotierung der TiO₂ bei H₂-Angebot hervorgerufen wird.

4.4.3 Mikrokolorimetrische Bestimmung der Reaktivität

Chemische Reaktionen sind mit Energieumsatz verbunden, bei exothermen Reaktionen wird Reaktionswärme freigesetzt. Die bei einer chemischen Reaktion unter konstantem Volumen umgesetzte Reaktionswärme Q [Einheit kJ mol⁻¹] wird beispielsweise mit Hilfe von Kalorimetern gemessen. Für die H₂-Oxidation unter Bildung von gasförmigen Wasser(dampf) gilt



bei $T = 273,15 \text{ K}$ und $p = 1,013 \text{ bar}$ [118]. In diesem Fall wird Wärme freigesetzt und $\Delta_R H^0$ wird negativ gezählt); man bezeichnet die pro Mol H₂ bei isobarer und isothermer

Reaktionsführung auftretende Wärme als Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$. Sie unterscheidet sich von Standard-Bildungenthalpie $\Delta_f H^0$ des flüssigen Wassers (Zustand von H_2O unter Standardbedingungen bei 273,15 K und 1,013 bar) um die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H^0 = 40,6 \text{ kJ/mol}$ [119] für den Phasenübergang flüssig nach gasförmig ($l \rightarrow g$).

Für die Charakterisierung der heterogen katalysierten Oxidation von Wasserstoff an Pt/TiO₂/Ti wurde ein Mikrokolorimeter aufgebaut (Abschnitt 3.1.4), weil eine isochore kalorimetrische Messmethode nicht sinnvoll eingesetzt werden konnte. Die Experimente werden im isothermen Modus mit unterschiedlichem H₂-Anteil in strömender Luft bei einem durch den äußeren Luftdruck festgelegten Druck p (näherungsweise 1 bar) durchgeführt. In dem elektrisch geheizten (auf konstante Temperatur geregelten) Mikrokolorimeter mit der aufgebrachten Pt/TiO₂/Ti-Probe führt die freigesetzte Reaktionswärme der Wasserstoffoxidation zu einer verminderten Heizleistung P , die zur Bestimmung der pro Zeit erzeugten Wärme dQ/dt dient.

In einigen Vorexperimenten ohne Probe wurde zunächst geklärt, dass die etwas geänderte Wärmeleitung der H₂-haltigen Luft (die Grundlage der Funktion des Wasserstoffdetektors ist) in guter Näherung gegenüber der Wärmeerzeugung vernachlässigt werden kann. Weiterhin wurde gezeigt, dass das geheizte Mikrokolorimeter ohne Probe keine H₂-Oxidation bewirkt.

Die mikrokolorimetrische Methode kann dann eingesetzt werden, um den Wasserstoffumsatz durch Pt/TiO₂/Ti („turn-over-Zahl“) quantitativ zu bestimmen und verschiedene kinetische Größen, unter anderem die Aktivierungsenergie E_a^{het} und die Reaktionsordnung der Wasserstoffoxidation an Pt/TiO₂/Ti zu ermitteln. Diese Daten sind für die Bestätigung der experimentellen Ergebnisse und auch für den diskutierten Reaktionsmechanismus bei der Bildung der durch H₂-Oxidation hervorgerufenen elektromotorischen Kraft hilfreich.

Die Pt/TiO₂/Ti-Probe wird dabei auf einen 1,9 × 9,5 mm großen Mikroheizer geklebt, dessen Rückseite einen Pt100-Temperaturfühler trägt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines PID-Temperaturreglers auf 0,1°C konstant gehalten. Die folgenden Untersuchungen wurden in einer Computer-gesteuerten Strömungsapparatur durchgeführt (Abbildung 39).

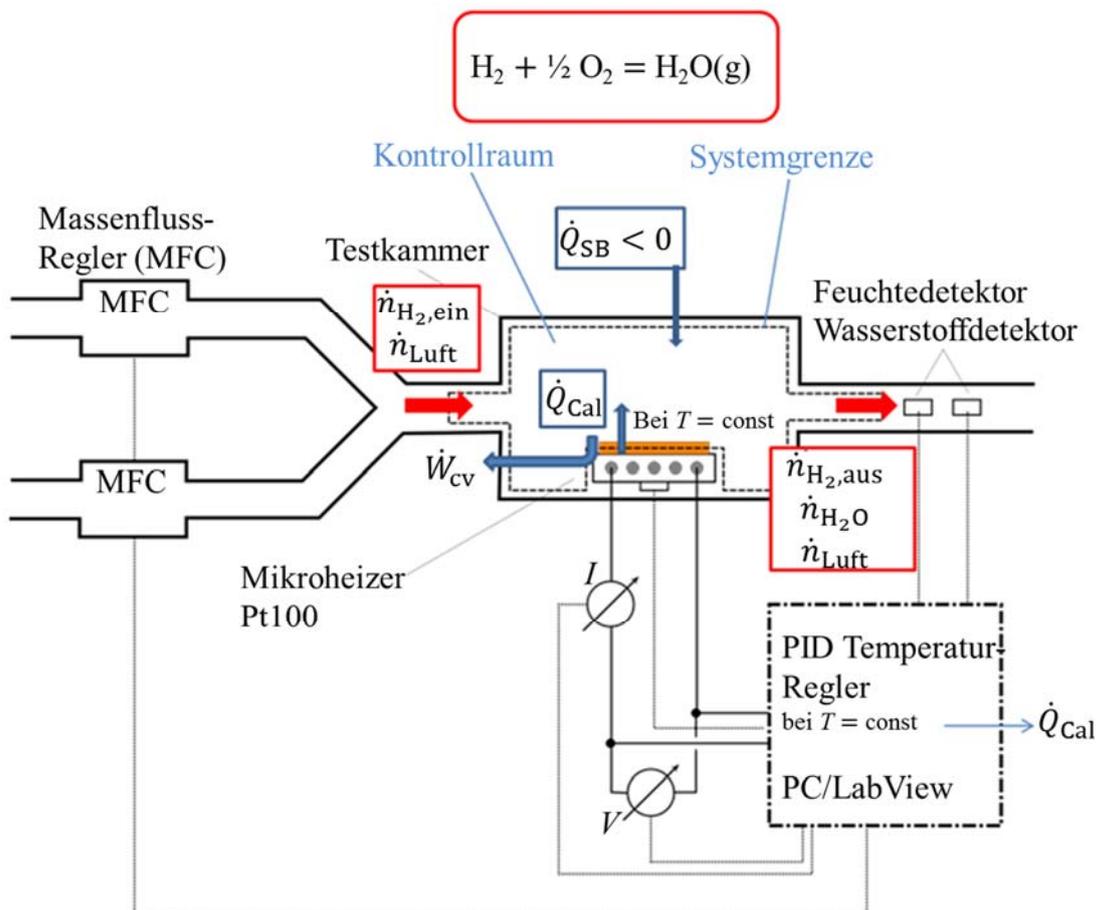


Abbildung 39. Schematische Darstellung der Strömungsapparatur als luftdurchströmter Kontrollraum (cv).

In einer thermodynamischen Betrachtung ist die Messzelle dabei ein luftdurchströmter Kontrollraum (cv) [120] mit einem Einlass und einem Auslass. Es gibt keinen Unterschied der gravitativen potentiellen Energie am Einlass (ein) und am Auslass (aus) der

Testkammer. Ebenso gibt es keinen signifikanten Unterschied in den kinetischen Energien bzw. Geschwindigkeiten.

\dot{Q}_{cv} ist der zwischen Umgebung und dem Kontrollraum durch die Systemgrenze auftretende Wärmefluss („heat exchange rate“, Einheit J/s) und \dot{W}_{cv} ist die pro Zeiteinheit ausgetauschte Arbeit mit folgender Vorzeichenkonvention: positiv, wenn Fluss in Richtung der Pfeile, negativ, wenn Fluss in umgekehrter Richtung der Pfeile (um Konsistenz mit erstem Hauptsatz zu gewährleisten). Wir spalten \dot{Q}_{cv} in zwei Teile auf:

$$\dot{Q}_{cv} = \dot{Q}_{Cal} + \dot{Q}_{SB} \quad (19)$$

Dabei bezeichnet \dot{Q}_{Cal} den Wärmefluss vom/zum Mikrokalorimeter, \dot{Q}_{SB} den Wärmefluss über die Systemgrenze an die Umgebung. Es gilt in unserem Experiment $\dot{Q}_{SB} < 0$ und $\dot{Q}_{Cal} \geq 0$.

Der einzige Modus, durch den Arbeit zwischen dem Kontrollraum und der Umgebung ausgetauscht wird, ist elektrischer Natur: die EMK-Generation. Wir schreiben in guter Näherung $\dot{Q}_{cv} \gg \dot{W}_{cv} \approx 0$.

Hinter der Testkammer befinden sich ein Feuchtedetektor und ein Wasserstoffdetektor. Mit ihnen bestimmt man den Gehalt an Wasserdampf, der durch die Wasserstoffoxidation an der Probe gebildet wird und den Gehalt an unverbrauchtem Wasserstoff.

Es tritt im Kontrollraum eine chemische Umsetzung (Oxidation) von H_2 nach H_2O (Wasserdampf) auf. Die Umsetzung kann unvollständig sein, so dass am Auslass unverbrauchtes H_2 mit der Rate $\dot{n}_{H_2,aus}$ und Dampf mit der Rate \dot{n}_{H_2O} austritt. Die Änderung der Rate $\dot{n}_{Luft} = \dot{n}_{Luft,ein} = \dot{n}_{Luft,aus}$ und der (mittleren) Molmasse M kann vernachlässigt werden, da O_2 im Überschuss eingesetzt wird. Die Stoffmengenbilanzierung ergibt

$$\dot{n}_{H_2,ein} = \dot{n}_{H_2,aus} + \dot{n}_{H_2O} \quad (20)$$

Die Energiebilanzgleichung lautet im stationären Fall

$$0 = \dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} + \dot{n}_{H_2,ein} \bar{h}_{H_2}(T, p_{H_2}) - \dot{n}_{H_2,aus} \bar{h}_{H_2}(T, p_{H_2}) - \dot{n}_{H_2O} \bar{h}_{H_2O}(T, p_{H_2O}) \quad (21)$$

wobei $\bar{h}_{H_2}(T, p_{H_2})$ und $\bar{h}_{H_2O}(T, p_{H_2O})$ die spezifischen (also molaren) Enthalpien von Wasserstoff und Wasser bei der Temperatur T und den jeweiligen Partialdrücken p sind.

In unserem Experiment treten die Gase bei $T = 22^\circ\text{C}$ ein und aus, so dass wir nahe an der Referenztemperatur von 298,15 K sind, die für die Angaben von Standardbildungsenthalpien \bar{h}_f^0 verwendet wird. Für die Enthalpie $\bar{h}(T, p)$ in Bezug auf die Enthalpie beim Druck 1,013 bar im Referenzzustand gilt

$$\bar{h}(T, p) - \bar{h}(T, p') = \int_{p'}^p [\bar{v} - T \left(\frac{d\bar{v}}{dT} \right)_p] dp \quad (22)$$

Für Idealgasverhalten $\bar{v} = \frac{\bar{R}T}{p}$ mit $\bar{R} = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ und $T = 298,15 \text{ K}$, $p' = 1,013 \text{ bar}$ erhält man

$$\bar{h}(T, p) = \bar{h}(T, p') = \bar{h}_f^0 \quad (23)$$

Für das Elementgas H_2 gilt $\bar{h}_f^0 = 0$. Damit und mit den obigen Annahmen ist

$$\dot{Q}_{cal} = \dot{n}_{H_2O} \bar{h}_f^0(H_2O \text{ g}) - \dot{Q}_{SB} \quad (24)$$

wobei $\bar{h}_f^0(H_2O \text{ g}) = -241,826 \text{ kJ/mol}$ [118].

\dot{Q}_{SB} kann wegen der isothermen Reaktionsführung durch „Blindmessung“ ohne H_2 bestimmt werden. Es gilt

$$\dot{Q}_{cal} = -\dot{Q}_{SB} \quad (25)$$

wenn $\dot{n}_{H_2O} = 0$ ist.

Zunächst zeigt die Abbildung 40 den Wärmefluss von Mikrokalorimeter zur Einstellung einer bestimmten Temperatur T .

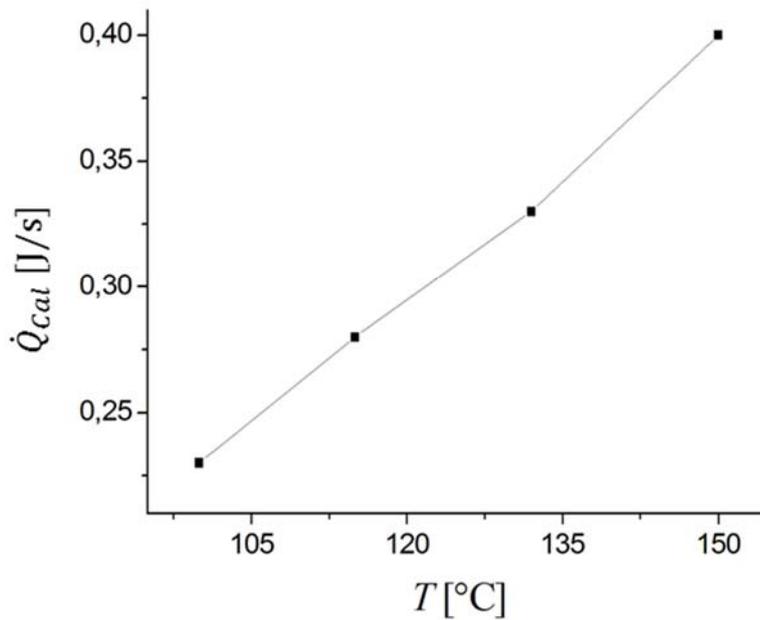


Abbildung 40. Wärmeflussabhängigkeit von der Temperatur.

Für die Untersuchungen wurde eine Gasmischung aus synthetischer Luft mit 5 Vol-% H_2 in N_2 verwendet. Hier wird der H_2 -Anteil x_{H_2} zwischen 0,5 Vol-% bis 3,5 Vol-% in Stufen von 0,5 Vol-% variiert, wobei nacheinander die Temperatur von dem höchsten gewählten Wert (150°C bzw. 423 K) bis zur niedrigsten Temperatur (100°C bzw. 373 K) gesenkt wird. Bei der 3,5 Vol-% H_2 enthält die Gasmischung 6,2 Vol-% O_2 , d. h. in allen Experimenten ist das Sauerstoff-zu-Wasserstoff-Verhältnis höher als zur stöchiometrischen Oxidation erforderlich.

Die Ergebnisse der Messungen zeigt die Abbildung 41.

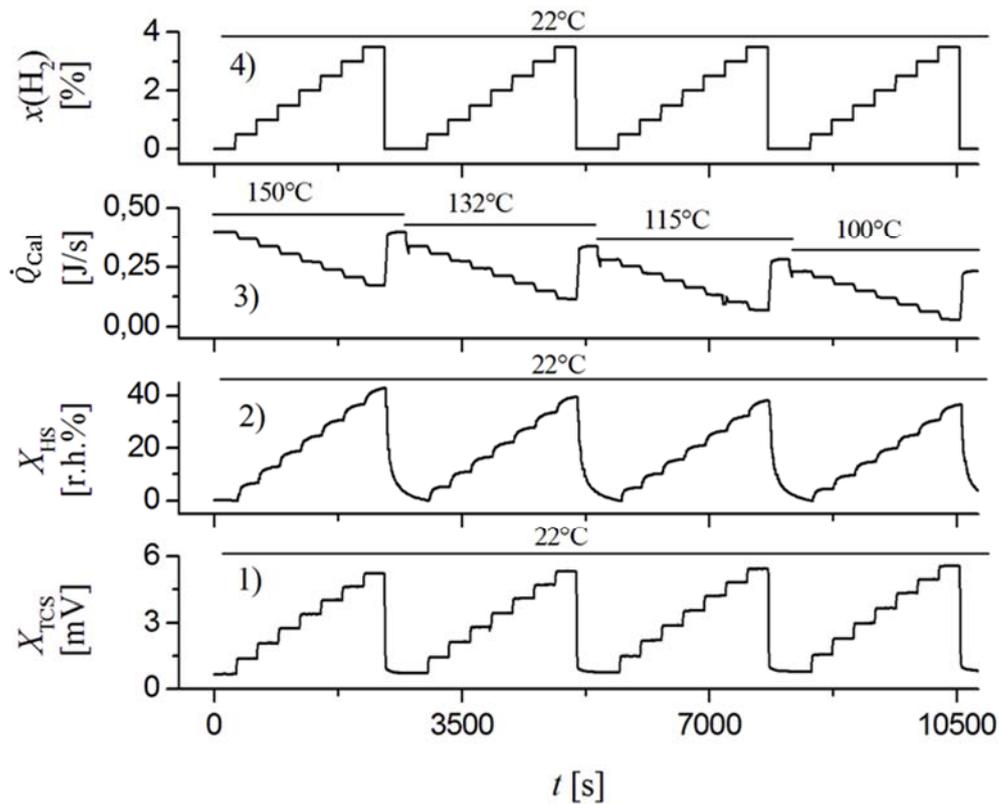


Abbildung 41. Signale (1) des Wasserstoffdetektors X_{TCS} , (2) des Feuchtedetektor X_{HS} , (3) des Mikrokalorimeters mit Pt/TiO₂/Ti-Probe und (4) der eingestellten Mischung aus trockener synthetischer Luft und 5 Vol-% H₂ in N₂ als Funktion der Zeit.

Abbildung 41 zeigt den Transienten der Wärmefluss vom/zum Mikrokalorimeter \dot{Q}_{Cal} bei 100°C bzw. 373 K, 115°C bzw. 388 K, 132°C bzw. 405 K und 150°C bzw. 423 K (3). Der Wert von \dot{Q}_{Cal} steigt für die gewählte Luftströmung bei $x_{H_2} = 0$ von 0,23 J/s (373 K) auf 0,4 J/s (423 K) an. Die Kurve (3) zeigt, dass \dot{Q}_{Cal} während der isothermen Wasserstoffoxidation am Pt/TiO₂/Ti mit ansteigendem Wasserstoffvolumenanteil x_{H_2} abnimmt, wobei der Abfall temperaturabhängig ist. Kurve 2 zeigt das Signal des Feuchtesensors X_{HS} , der sich in einer Testkammer hinter dem Mikrokalorimeter befindet. Kurve 1 zeigt das Signal des Wasserstoffdetektors X_{TCS} in einer Test-

kammer hinter dem Feuchtesensor angebracht. Die Signale von Feuchtesensor und Wasserstoffdetektor werden später zu Vergleichsrechnungen herangezogen.

Zur Auswertung der Messdaten aus Abbildung 41 werden aus den Transienten die stationären Werte als Funktion von $\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ein}}$ anstatt x_{H_2} bestimmt.

Die in den Kontrollraum einfließende Stoffmenge der Luft (N_2/O_2) ist \dot{n}_{Luft} . Wir nehmen Idealgasverhalten an

$$\dot{n}_{\text{Luft}} = \frac{p\dot{V}}{RT} \quad (26)$$

($p = 1,013 \text{ bar}$, \dot{V} ist die Volumenflussrate in m^3/s , hier $100 \text{ ml}/\text{min} = 1,67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$, R ist die Gaskonstante $= 83,1441 \text{ cm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 298,15 \text{ K}$)

In die Luft wird Wasserstoff beigemischt. Für die Rate des durch die Systemgrenze in den Kontrollraum eintretenden Wasserstoffs gilt

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ein}} = y_{\text{H}_2} \dot{n}_{\text{Luft}} \quad (27)$$

y_{H_2} ist der Stoffmengenanteil, „mole fraction“, in % oder ppm Wasserstoffes.

Zunächst ergibt sich, dass am Mikrokalorimeter ohne Probe kein H_2O gebildet wird, wenn der Wasserstoffflussrate $\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ein}}$ in der Luftströmung steigt.

Die Meßspannung X_{TCS} (in mV) des Wasserstoffdetektors können daher zu seiner Kalibrierung eingesetzt werden, um den Zusammenhang $X_{\text{TCS}} = f(\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ein}})$ zu ermitteln; somit lässt sich über die Kalibrierfunktion aus X_{TCS} der unverbrauchte Wasserstoff mit der Rate $\dot{n}_{\text{H}_2, \text{aus}}$ zurückbestimmen.

Aus Messdaten des Feuchtesensors X_{HS} (Einheit % r.h.) wird im Folgenden die Rate $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ des Wasserdampfs, der durch Wasserstoffoxidation an der Probe gebildet wird, bestimmt. Die relative Feuchte X_{HS} stellt das Verhältnis vom Sättigungsdampfdruck

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$ zum herrschenden Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ dar; in unserem Fall wird X_{HS} immer bei 22°C gemessen [121].

$$X_{\text{HS}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}} \cdot 100 \% \quad (28)$$

Mit Hilfe der Magnus-Formel (29) wird der Sättigungsdampfdruck über Wasser berechnet. Es gilt

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T) = 6,112 \text{ hPa} \cdot \exp\left(\frac{17,62 \cdot T}{243,12^\circ\text{C} + T}\right) \quad (29)$$

für $-45^\circ\text{C} \leq T \leq 60^\circ\text{C}$.

Für die Rate des Wasserdampfs nehmen wir die Idealgasgleichung an und schreiben

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \frac{RT}{V} \quad (30)$$

Wir bestimmen aus den Gleichungen 28, 29 und 30

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{X_{\text{HS}}}{100\%} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \cdot \dot{V} \cdot (RT)^{-1} \quad (31)$$

mit $R = 8,3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,083144621 \text{ hPa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ Gaskonstante, \dot{V} die Volumenflussrate in m^3/s .

Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse der Auswertung. Aufgetragen werden die stationäre Wärmefluss \dot{Q}_{Cal} am Mikrokalorimeter bei den gewählten Temperaturen (3) sowie die berechnete Rate des Wasserdampfs aus der Messdaten der Feuchtedetektors (2) und die berechnete Rate des unverbrauchtes Wasserstoffs aus der Messdaten der Wasserstoffdetektors (1). In die Abbildung sind außerdem die Daten des „Blindexperiments“ mit dem Mikrokalorimeter ohne Probe eingezeichnet (1) und (2). Die Kurven und Datenpunkte sind mit verschiedenen Symbolen gekennzeichnet, die in der Bildlegende beschrieben werden.

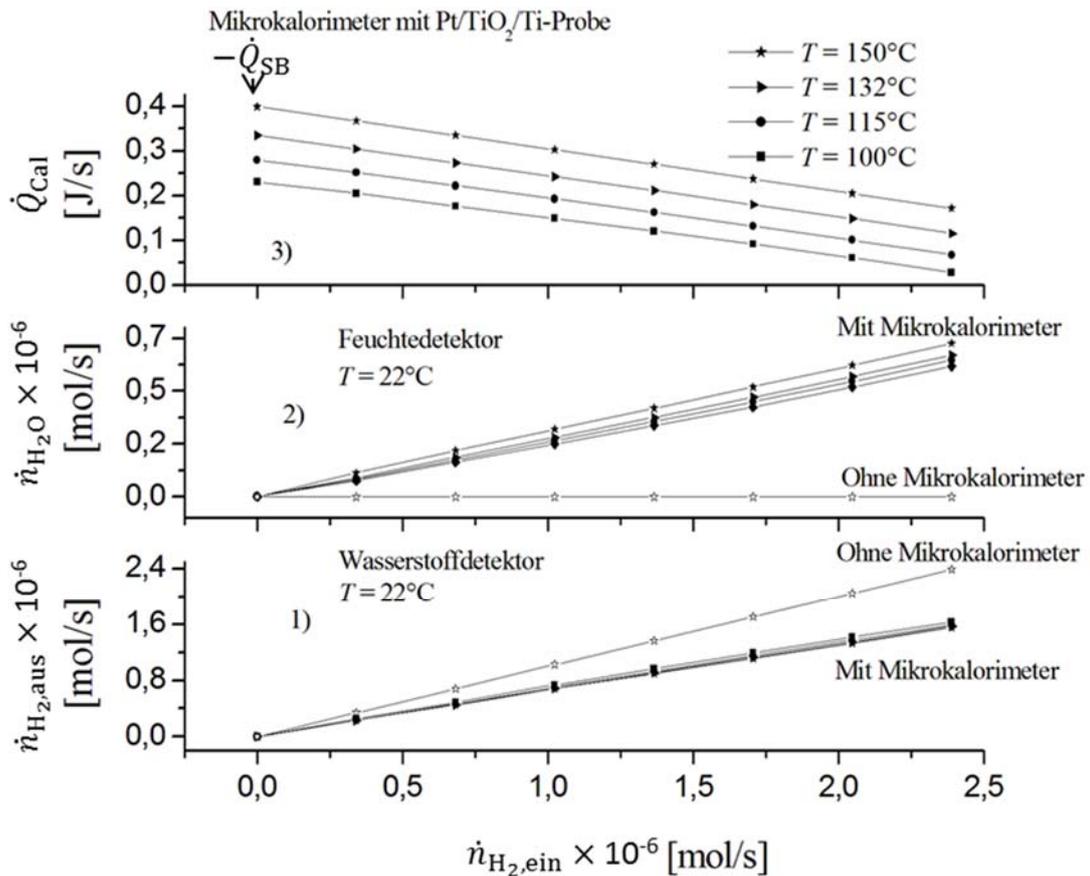


Abbildung 42. Berechnete Wasserstoff mit der Rate $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{aus}}$ aus der Messdaten des Wasserstoffdetektors X_{TCS} (1) mit und ohne Mikrokalorimeter. Berechnete Wasserdampf mit der Rate $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ aus den Messdaten des Feuchtesensors X_{HS} (2) mit und ohne Mikrokalorimeter. Wärmefluss \dot{Q}_{Cal} von/zur Pt/TiO₂/Ti-Probe (3). Die Auswertungen sind in Abhängigkeit vom einströmenden Wasserstoff mit der Rate $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ein}}$ (eingestellte Mischung aus trockener synthetischer Luft und 5 Vol-% H₂ in Stickstoff).

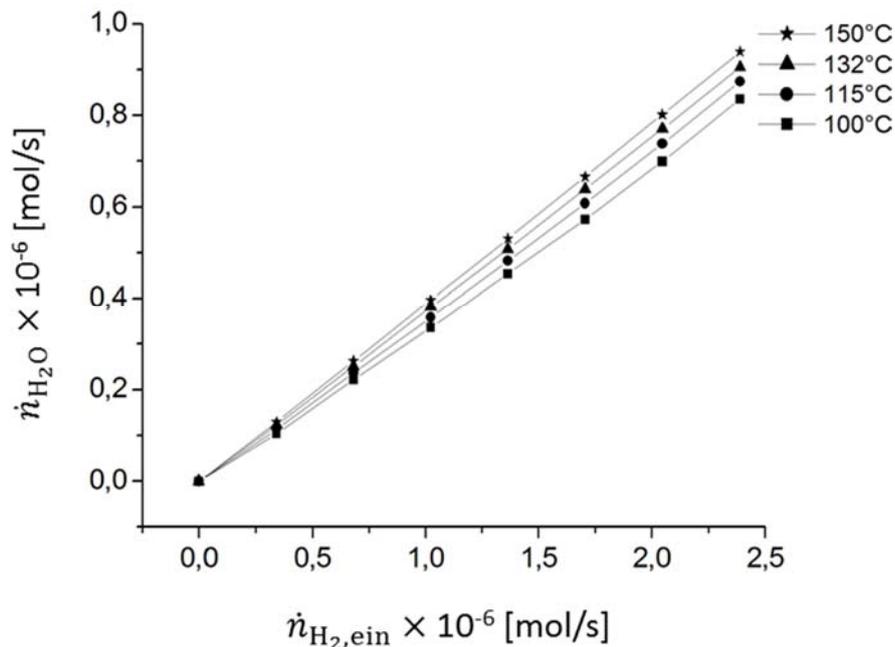


Abbildung 43. Berechnete Rate \dot{n}_{H_2O} aus den Messdaten des Mikrokalorimeters bei den gewählten Temperaturen in Abhängigkeit von der Rate $\dot{n}_{H_2, \text{ein}}$ des einströmenden Wasserstoffs.

Aus den Messdaten des Mikrokalorimeters ergibt sich nach Gleichung 24 eine unabhängige Bestimmung vom Wasserdampf mit der Rate \dot{n}_{H_2O} . Man sieht, dass der Umsatz von Wasserstoff am Mikrokalorimeter mit der Temperatur steigt. Die Ursache dafür ist, dass die katalytische Aktivität des Platins mit der Temperatur zunimmt. Andererseits erkennt man auch, dass der Wasserstoff nicht vollständig verbraucht. Das wird durch den Wasserstoffdetektor und den Feuchtedetektor in der ausströmenden Luft bestätigt.

Die Aktivierungsenergie E_a^{het} der heterogen katalysierten H_2 -Oxidation ergibt sich durch den empirischen Ansatz

$$k = A^{\text{het}} T^b \exp\left(\frac{-E_a^{\text{het}}}{RT}\right) \quad (32)$$

In dieser als Arrhenius-Formel bezeichneten Gleichung ist k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, A^{het} der sogenannte Frequenzfaktor oder präexponentielle Faktor. Der Faktor T^b stellt einen Korrekturfaktor dar. Für die H₂-Oxidation wird $b = 0$ angenommen [122]. Der exponentielle Term beschreibt die eigentliche Temperaturabhängigkeit auf Grund der benötigten Aktivierungsenergie E_a^{het} . Die Geschwindigkeitskonstante tritt als Faktor in dem Zeitgesetz einer chemischen Reaktion auf; in einfachen Fällen einer Reaktion zwischen zwei Reaktionspartnern A und B gilt allgemein:

$$r = k(c_A)^n(c_B)^m \quad (33)$$

wobei r die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, c_A und c_B sind die Konzentrationen von A und B ; n und m sind die Ordnungen der Reaktion.

In unserem Experiment, bei dem die Reaktion nicht in einem geschlossenen System abläuft, sondern die Reaktionspartner H₂ und O₂ permanent zugeführt werden, kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Bildungsrate von H₂O, also \dot{n}_{H_2O} , beschrieben werden. Zur graphischen Auswertung der Temperaturabhängigkeit werden die experimentellen Werte \dot{n}_{H_2O} bzw. logarithmisch über $1/T$ im sogenannten Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Damit gelingt zumindest die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a^{het} , während die anderen reaktionskinetischen Parameter, insbesondere der Frequenzfaktor nicht bestimmbar sind, weil weitere additive Terme aus Gleichung (32) hinzukommen.

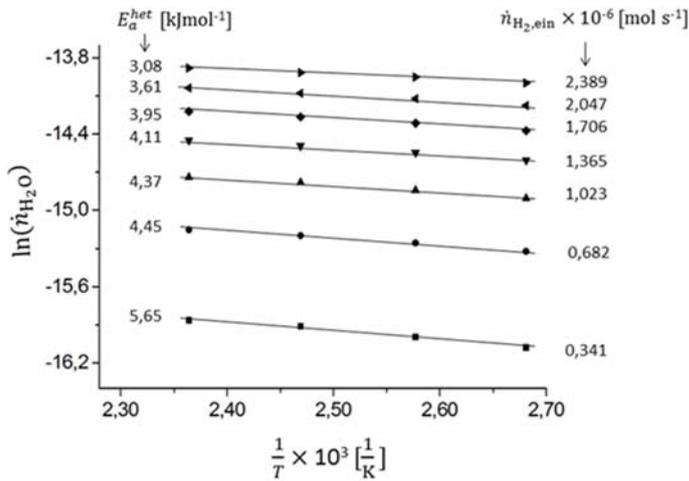


Abbildung 44. Arrhenius-Diagramm für Wasserstoffoxidation an Mikrokalorimeter mit Pt/TiO₂/Ti-Probe. Dargestellt sind die Aktivierungsenergie, die sich durch die Steigung $-\frac{E_a^{het}}{R}$ ergibt und die einströmende Wasserstoffrate in mol/s.

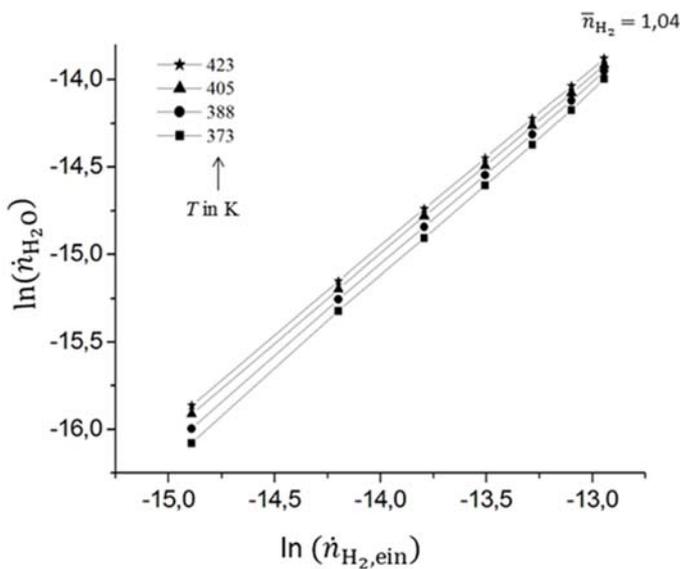


Abbildung 45. Logarithmus der Wasserbildung an Mikrokalorimeter mit Pt/TiO₂/Ti-Probe in Abhängigkeit von Logarithmus der eingestellten Wasserstoff Rate. Dargestellt sind Temperatur in K und die Mittelwert der Reaktionsordnung bezüglich der H₂-Rate, die sich durch die Steigung ergibt.

Die Analyse der Daten aus Abbildung 45 ergibt, dass die Reaktion bezüglich des H₂ von erster Ordnung ist; sie weist eine geringe Aktivierungsenergie auf. Die Aktivierungsenergie fällt von 5,65 kJ/mol⁻¹ ($\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ein}} = 0,341 \times 10^{-6}$ mol/s) auf 3,08 kJ/mol⁻¹ ($\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ein}} = 2,389 \times 10^{-6}$ mol/s). Das könnte mit der autokatalytischen Wirkung des am Platin gebildeten H₂O zusammenhängen. Auf jeden Fall beweist die niedrige Aktivierungsenergie eine hohe Reaktivität der Pt/TiO₂/Ti-Strukturen für die H₂-Oxidation, was

konsistent mit dem Vorhandensein des Anatas wäre, die die im Vergleich zum Rutil reaktivere Titandioxidphase darstellt.

Aus der Literatur ist bekannt [123,124], dass die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Reaktion von verschiedenen Parametern abhängig ist. So kann man auch vermuten, dass die geringe Aktivierungsenergie der Wasserstoffoxidation an unserem Mikrokalorimeter auf die Beschaffenheit der Pt/TiO₂/Ti-Struktur hervorgerufen wird. Die REM-Aufnahme an der Kante von Pt/TiO₂/Ti zeigt, dass die Pt in die Porentiefe hineinwächst Abbildung 33a. Entscheidende Vorteile des Systems Pt/TiO₂/Ti scheinen mit der großen inneren Oberfläche und der dadurch ermöglichten Diffusion durch das Porensystem verknüpft zu sein. Es ist aber auch vermutlich, dass der TiO₂ als zusätzlicher Katalysator wirkt, insbesondere in Verknüpfung mit Platin.

4.5 Spannungs- und Stromtransienten Charakterisierung von Pt/TiO₂/Ti: Modellvorstellung der EMK-Generation

4.5.1 Strom-Spannungs-Charakteristik

Die folgenden Abbildung 46 bis 47 zeigen die potentiostatisch bestimmten *I-V*-Kennlinien in synthetischer-Luft mit und ohne Wasserstoff-Volumenanteil x_{H_2} . Die drei Anschlüsse des Potentiostaten werden wie folgt mit der Pt/TiO₂/Ti-Probe verbunden: Pt-Kontakt wird an den Anschluss WE (Arbeitselektrode) und der Ti-Kontakt an den Anschluss CE (Gegenelektrode) angeschlossen. Die Referenzelektrode (RE) wird mit CE kurzgeschlossen. Ein positiver Wert des Stroms bedeutet, dass negative Ladungen in den Anschluss WE des Potentiostaten hineinfließen; ein negativer Wert wird dann angezeigt, wenn negative Ladungen aus dem Anschluss WE herausfließen. Beim Arbeiten mit dem Potentiostaten wird sichergestellt, dass im Moment des Einschaltens an den Klemmen keine Spannung anliegt.

Die sandwichartigen-Strukturen zeigen nur eine sehr geringe Leitfähigkeit im Durchlassbereich einer Diode (bei positiver Polung des Platins) und zeigen eine ausgeprägte Reaktion auf H_2 .

Um den Einfluss der Spannung auf die Strom-Spannung Charakteristik zu untersuchen wurden die I - V -Kennlinien von Pt/TiO₂/Ti-Proben in synthetischer Luft bei Raumtemperatur gemessen (Abbildung 46). Die Oxidschichten sind mit 60 V (blaue Kurve), 90 V (rote Kurve), 120 V (schwarze Kurve) und 170V (schwarze Kurve) hergestellt worden. Die Messungen wurden in der Gasmischanlage bei einer Gasströmung von 100 ml/min durchgeführt. Die I - V -Kurven unterscheiden sich bei gleichem Spannungsbereich von -1 V bis $+1$ V bei Raumtemperatur erheblich. Während die Probe mit der bei 60 V hergestellten TiO₂-Schicht ein Schottky-Dioden Verhalten zeigt, zeigen die anderen Strukturen keinen Dioden-Charakter. Bei -41°C zeigt die I - V -Kennlinie der mit 170 V oxidierten Probe (schwarze Striche-Kurve) ein Schottky-Dioden Verhalten. Es wurde beobachtet, dass mit steigender Anodisationsspannung der Durchlassstrom bei 1 V angelegter Spannung fällt (Tabelle 4); der Widerstand der Proben steigt also an.

Tabelle 4. Durchlassstrom bei 1 V und $T = 22^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Anodisationsspannung, die bei der Herstellung der Proben verwendet wurde.

Anodisationsspannung	60 V	90 V	120 V	170 V
Durchlassstrom bei +1V	551 μA	93 μA	<0,1 μA	<0,1 μA

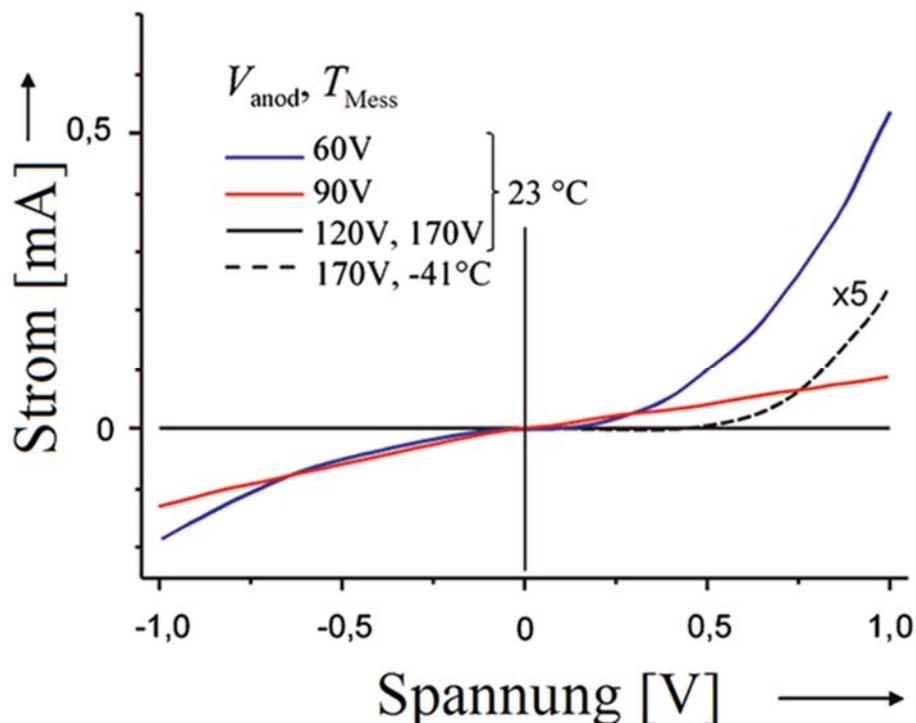


Abbildung 46. I - V -Kennlinien (Strom als Funktion der an der Pt-Schicht angelegten Spannung) von Pt/TiO₂/Ti-Proben in synthetischer Luft. Die Oxidschichten sind bei unterschiedlicher Spannung hergestellt. T_{Mess} ist die Temperatur der Probe während der I - V Messung. Bei -41 °C sind die Strommessungen der bei 170 V oxidierten Probe um den Faktor 5 multipliziert. Rampengeschwindigkeit des Potentiostaten $dV/dt = 0,1$ V/s.

Die unterschiedlichen I - V -Kennlinien können durch das Modell der grenzflächenzustandskontrollierten Barriere erklärt werden, deren Höhe und Idealitätsparameter durch die Dichte von Sauerstoffzuständen an der Pt/TiO₂-Grenzfläche bestimmt wird. Somit kann die geringe Leitfähigkeit im Vorwärtsbereich der Diode in Luft durch die O₂-Belegung des TiO₂ mit den als Elektronenakzeptor wirkenden O⁻ Spezies erklärt werden (siehe Abschnitt 2.2). Dieser Charakter hängt zudem stark von der Porengroße und der Dicke der TiO₂-Schicht ab.

Die I - V -Kennlinie von der Pt/TiO₂/Ti-Probe, die bei 170 V hergestellt und bei einer Temperatur von -41 °C gemessen wurde, kann mit Hilfe des Banddiagramms der

Pt/TiO₂(110)-Grenzfläche erläutert werden. Die I - V -Kennlinie folgt der Gleichung einer Schottky-Diode

$$I(V) = \{AA^*T^2 \exp(-\frac{e\Phi_{SB}}{KT})\} \{ \exp(\frac{e(V-IR_i)}{nKT}) - 1 \}$$

$$= I_S \{ \exp(\frac{e(V-IR_i)}{nKT}) - 1 \} \quad (34)$$

hier ist A die Schottky-Kontakt-Fläche, A^* die Richardson-Konstante mit $A^* = \frac{em_{eff} k^2}{2\pi^2 h^3}$ einer Funktion der effektiven Masse, T die Temperatur, e die Elementarladung, K die Boltzmann konstante, Φ_{SB} die Schottky-Barrierenhöhe, R_i der Innenwiderstand, n der Idealitätsfaktor, und I_S der Sättigungsstrom [103].

Da $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$ für alle reellen x (Taylorreihe) ist, kann die Zahl 1 in der Gleichung (34) vernachlässigt werden. Durch Fitten der Umkehrfunktion $V(I)$

$$V(I) = \frac{nKT}{e} \ln \frac{I}{I_S} + R_i I \quad (35)$$

erhalten wir den Innenwiderstand, die Schottky-Barrierenhöhe und den Idealitätsfaktor.

Somit ergibt sich für die Probe, die bei 170 V hergestellt und bei -41°C gemessen wurde, ein Innenwiderstand $R_i = 4 \text{ k}\Omega$, Schottky-Barrierenhöhe $\Phi_{SB} = 0,65 \text{ eV}$ und ein Idealitätsfaktor $n = 4,4$. Für die Spannung $\geq 120 \text{ V}$ sind die Proben nahezu isolierend bei Raumtemperatur über den gesamten Spannungsbereich von -1 V bis $+1 \text{ V}$. Dieser Effekt wird formal durch eine Erhöhung des Idealitätsfaktors $n > 12$ und der großen Dichte von Sauerstoffzuständen an der Pt/TiO₂-Grenzfläche verursacht.

Abbildung 47 zeigt die I - V -Kennlinie der Pt/TiO₂/Ti-Probe mit einer kompakten TiO₂-Schicht. Die TiO₂-Schicht wurde mit 60 V hergestellt.

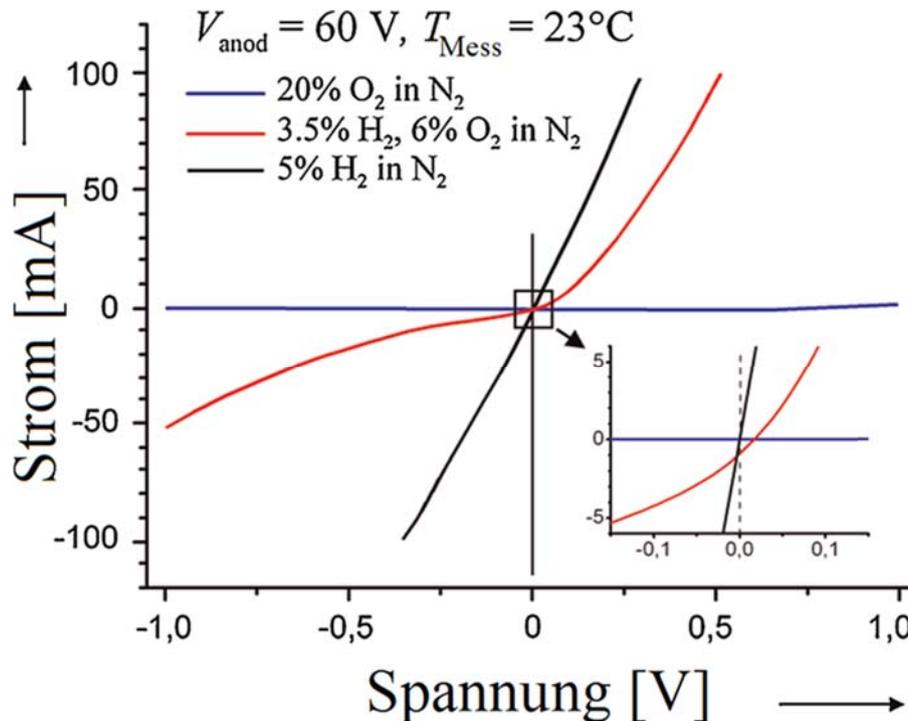


Abbildung 47. I - V -Kennlinien (Strom als Funktion der an der Pt-Schicht angelegten Spannung) von Pt/TiO₂/Ti-Probe in synthetischer Luft (20 % O₂ in N₂, blaue Kurve) und in 3,5 % H₂, 6,2 % O₂ in N₂ (rote Kurve) und 5% H₂ in N₂ (Schwarze Kurve). Das kleine eingefügte Bild zeigt eine Vergrößerung der I - V -Kurve nahe vom Ursprung der I - und V -Achsen. Die Oxidschicht ist bei 60 V Spannung (V_{anod}) gebildet. T_{Mess} ist die Temperatur der Probe während des I - V Messung. Rampengeschwindigkeit des Potentiostaten $dV/dt = 0,1 \text{ V/s}$.

In reinem Wasserstoff in Stickstoff (5 % H₂ in N₂) erfolgt ein Übergang zu einer ohmschen Charakteristik, bei der bei $V = 0$ kein Strom gemessen wurde ($I = 0$). Das letzte Ergebnis ist in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von Yamamoto et al. für das System Pd/TiO₂ (110) [12]. Dieser Effekt kann mit einer Wasserstoff-Dotierung und auch mit der Absenkung der Austrittsarbeit von Pt durch Wasserstoffadsorption erläutert werden [12,117]. Bei einem Angebot von 3,5 % H₂ und 6,2 % O₂ in N₂ und Raumtemperatur ergibt sich eine nicht nichtlineare I - V -Kennlinie mit einer drastischen Erhöhung der Leitfähigkeit.

Bei $V = 0$ ist ein Strom von 1 mA gemessen worden. Eine elektromotorische Kraft (EMK) ist bei Wasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff generiert. Die EMK bewirkt,

dass auch dann ein Strom in einem geschlossenen Stromkreis durch die Struktur fließt, wenn keine äußere EMK-Quelle vorhanden ist. Die elektromotorische Kraft kann nur entstehen, wenn Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig vorliegen.

Die Abbildung 48 zeigt die I - V -Kennlinie des Pt/TiO₂/Ti-Probe in synthetischer Luft (20 % O₂ in N₂) (Kurve *a*) nach dem Angebot von Wasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff (Kurve *b*) bei Raumtemperatur. Die TiO₂-Schicht ist bei einer Spannung von 170 V hergestellt worden.

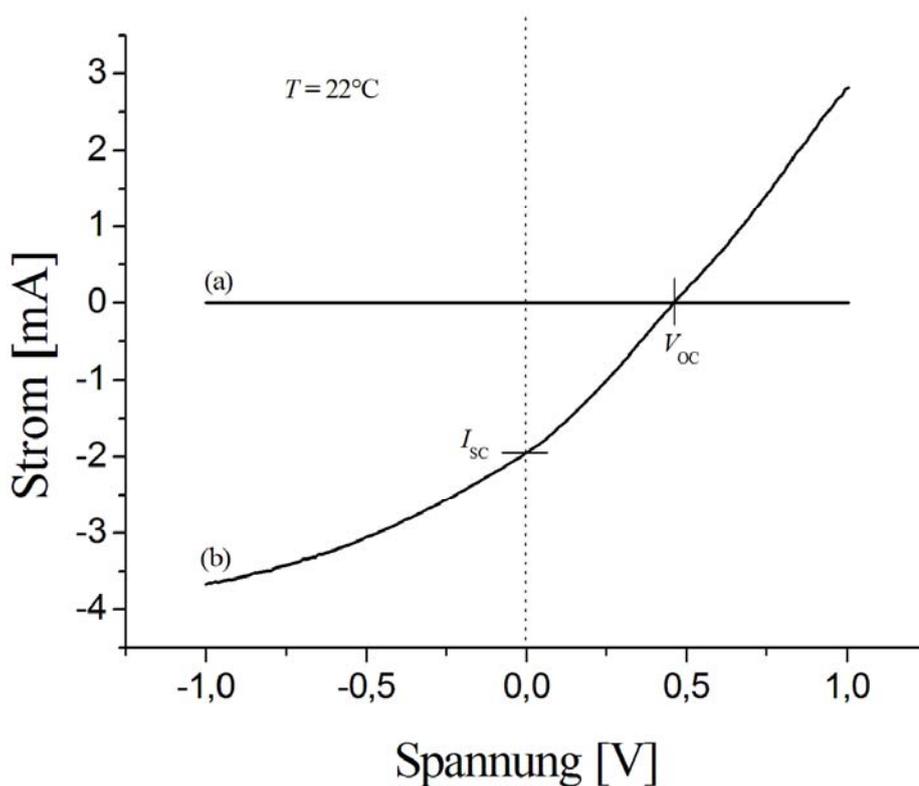


Abbildung 48. I - V -Kennlinien (Strom als Funktion der an der Pt-Schicht angelegten Spannung) von Pt/TiO₂/Ti-Probe in synthetischer Luft (20 % O₂ in N₂, Kurve *a*) und in 3,5 % H₂, 6,2 % O₂ in N₂ (Kurve *b*). Rampengeschwindigkeit des Potentiostaten $dV/dt = 0,1$ V/s. Negative Werte des Stromes I entsprechen einem Strom aus negativer Ladung im äußeren Stromkreis vom Titan zum Platin.

Die Kurve *b* zeigt die Wirkung von Wasserstoff zusammen mit Sauerstoff auf die *I-V*-Charakteristik. Der Kurzschlussstromdichte J_{SC} beträgt 20 mA/cm^2 und die Leerlaufspannung V_{OC} beträgt 465 mV bei einem Angebot von $3,5 \text{ H}_2$ und $6,2 \text{ \% O}_2$ in N_2 .

Im Vergleich mit der bei 60 V oxidierten TiO_2 -Schicht und Wasserstoffkonzentration ist anzunehmen, dass die Werte von I_{SC} und V_{OC} bei unterschiedlicher Probenvorbereitung (Spannung) variieren.

Die Experimente zeigen, dass das TiO_2 , welches bei 170 V in $14 \text{ Mol}\ell^{-1}$ Elektrolytkonzentration hergestellt wurde, eine deutlich eine größere Ausbeute von I_{SC} und V_{OC} haben.

4.5.2 Spannungs- und Stromtransienten mit ausgeprägter EMK-Generation

Im Folgenden wurde der Einfluss der eingestellten Mischung aus synthetischer Luft, 5-H_2 in Stickstoff und Temperatur auf die EMK-Generation der $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ -Proben untersucht. Die Strom- und Spannungs-Transienten wurden mit einer Anordnung aus Digitalvoltmeter/Digitalamperemeter in der Gasmischanlage bei einer Gasströmung von 100 ml/min ermittelt.

Die Wasserstoff-Volumenanteil wurde von 2 \% (20000 ppm) bis $3,5 \text{ \%}$ (35000 ppm) variiert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt.

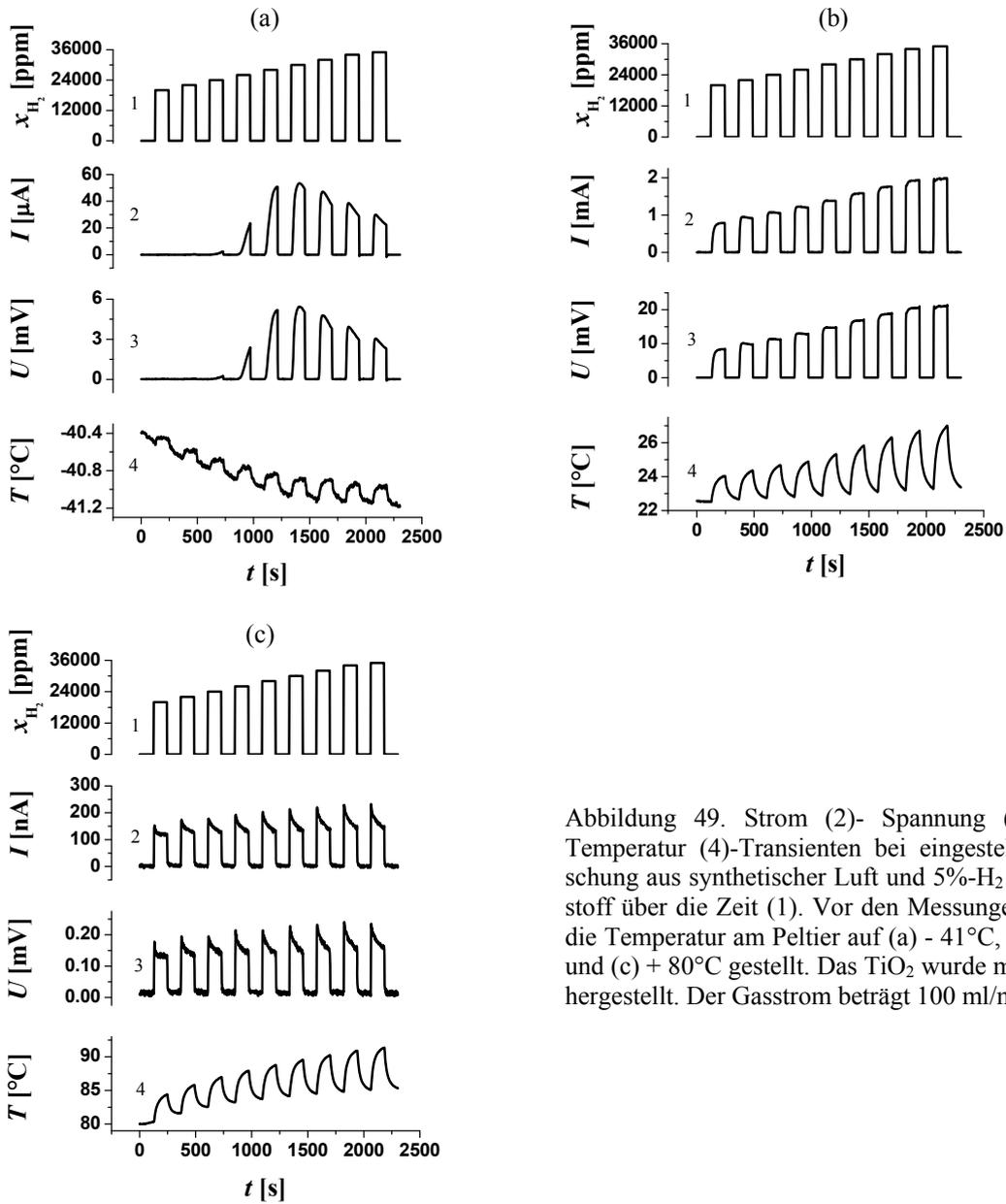


Abbildung 49. Strom (2)- Spannung (3)- und Temperatur (4)-Transienten bei eingestellter Mischung aus synthetischer Luft und 5%-H₂ in Stickstoff über die Zeit (1). Vor den Messungen wurde die Temperatur am Peltier auf (a) -41°C , (b) 23°C und (c) $+80^\circ\text{C}$ gestellt. Das TiO₂ wurde mit 170 V hergestellt. Der Gasstrom beträgt 100 ml/min.

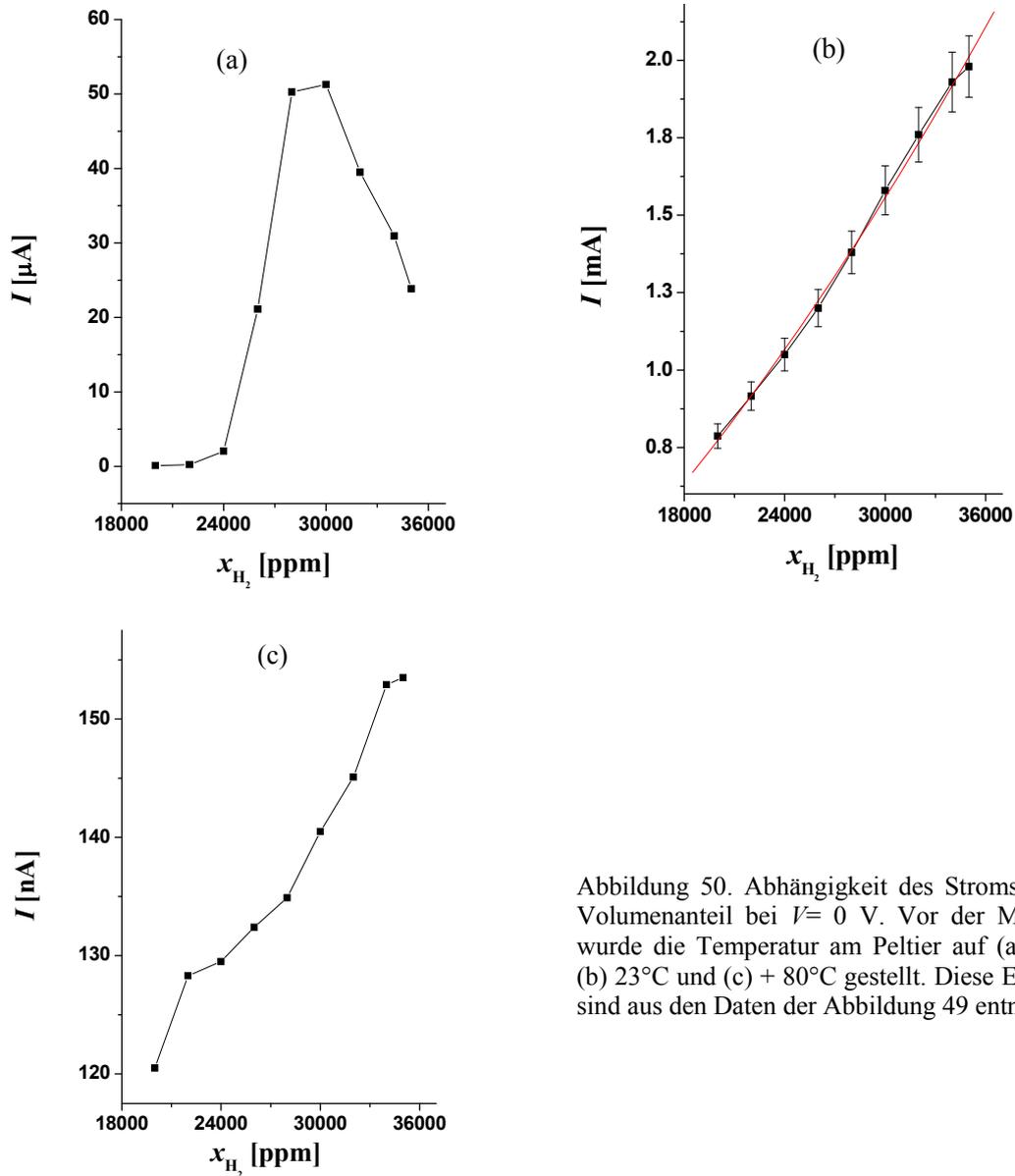


Abbildung 50. Abhängigkeit des Stroms von H_2 -Volumenanteil bei $V = 0$ V. Vor der Messungen wurde die Temperatur am Peltier auf (a) -41°C , (b) 23°C und (c) $+80^\circ\text{C}$ gestellt. Diese Ergebnisse sind aus den Daten der Abbildung 49 entnommen.

Die Graphen Nr.3 in der Abbildung 49 zeigen den Spannungsabfall, der von Innenwiderstand und Messbereich des Strommessgeräts abhängig ist.

Der Innenwiderstand beträgt bei (a) 100Ω , bei (b) 1000Ω und bei (c) 10Ω . Dies führt zu einer Abweichung von 0 V bei der Messung des Strom-Transienten. Die unteren Graphen (4) zeigen die Temperaturänderung der Probe bei einem Angebot von Wasserstoff mit Sauerstoff. Die steigenden Temperaturen bestätigen die Erzeugung der Reakti-

onswärme, die durch katalytische Wasserstoffoxidation am Platin steht. Dass dabei kein stationärer Wert der Temperatur auftritt, liegt an der Wärmeableitung und durch das strömende Gas und durch die Saphirplatte. Man sieht auch deutlich, dass die Aktivität des Pt-Katalysators bei Wasserstoffoxidation mit steigender Temperatur steigt.

Bei Raumtemperatur zeigen die Strom- und Spannungs-Transienten in Abhängigkeit der H_2 -Konzentration stationäre Werte. Abbildung 50 b zeigt, dass die stationären Werte durch Fitten der Kurve einem Polynom zweiter Ordnung folgen

$$I = 0,019 (x_{H_2}/100) + 1,1 (x_{H_2}/100)^2 \quad (36)$$

mit x_{H_2} in Vol %. Bei tiefen Temperaturen (hier - 41°C, Abbildung 49 a und Abbildung 50 a) ist zu erkennen, dass der generierte Strom nur oberhalb von 2,6 % (26000 ppm) x_{H_2} zu messen ist. Die Ursache der Stromdrift ist vermutlich die Bildung einer Eisschicht an der Probenoberfläche. Dadurch wird die Stoßzahl der Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle auf der Platinoberfläche kleiner.

Wie vorher erwähnt wurde, steigt die katalytische Aktivität des Platins bei Wasserstoffoxidation mit steigender Temperatur. Daraus folgt, dass mehr Wasser durch Wasserstoffoxidation über Platin gebildet wird.

Die Abbildung 49 c und Abbildung 50 c zeigen deutlich, dass der generierte Strom in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration bei steigenden Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur sinkt.

4.5.3 Mechanismus der EMK-Generation: Modellvorstellungen

Den Effekt der EMK wurde mit den im Abschnitt 3.2.2 genannten Methoden nachgewiesen:

- Hochempfindlicher Femto- I - V -Konverter

- Potentiostat
- Digital-Multimeter mit nA-Empfindlichkeit

Bei der gemessenen Stromdichte von 20 mA/cm^2 an der Pt/TiO₂/Ti-Struktur und einem Angebot von 3,5 vol % H₂ in Mischung mit 90,1 % N₂ und 6,2 % O₂ bei Raumtemperatur, war der Ti-Kontakt negativ geladen. Dies ist vergleichbar mit dem ITO-Kontakt bei der bestrahlten Solarzelle. Das Pt ist in beiden Fällen die positive Elektrode. Die generierte Stromdichte entspricht in unserem Fall einem Fluss von $1,25 \times 10^{17}$ Elementarladungen pro Sekunde und Quadratzentimeter.

Als Energiequelle kommen dabei verschiedene Modelle in Frage. Im Folgenden werden drei verschiedene Modelle diskutiert.

(i) Als Energiequelle kommt dabei die Gibbs'sche Energie der chemischen Reaktion. Platin ist ein Katalysator der Wasserbildung, in dem es verschiedene Teilschritte dieser Reaktion erleichtert. Beim EMK-Effekt muss neben der direkten H₂O-Bildung, die Wärme produziert, auch eine Ladungstrennung erfolgen in Analogie zur Elektronen-Loch-Paarbildung bei der Solarzelle. Im Unterschied zu Solarzelle erfolgt diese Reaktion nicht in der TiO₂ Randschicht, sondern am Pt.

Die Abtrennung der Elektronen kann aber wieder im elektrischen Feld der Schottkybarriere erfolgen, wobei die Elektronen am Ti-Kontakt gesammelt werden. Diese Elektronen könnten ihrer Natur nach „heiße Elektronen“ (hot electrons) sein (vgl. Abschnitt 2.2). Letztere werden bei verschiedenen exothermen Reaktionen unter der katalytischen „Umsatzrate“ (turnover number) an Pt/TiO₂-Nanodioden beobachtet [15,76,125,126]. Der entsprechende Strom wird „Chemostrom“ (chemicurrent) genannt. Die am Pt adsorbierten Teilchen beeinflussen dessen elektronische Austrittsarbeit, die Barrierenhöhe und das *I-V*-Verhalten der Diode in komplexer Weise. Frühere Experimentelle und theoretische Arbeiten haben bereits die grundlegende Physik der induzierten Elektronen-Loch-Paare bei Adsorption von H Atomen über Ag/Si, Cu/Si und anderen Metall-Halbleiterdioden [127] diskutiert. Dennoch ist es umstritten, ob überhaupt ein

„Chemostrom“ im Zusammenhang mit der Oxidation von H_2 oder CO induziert werden kann [128]. Grund dafür ist, dass es aktuell keine Informationen über die Isotopeneffekte gibt.

Die Chemostromausbeute ist definiert als Chemostrom (Anzahl der detektierten heißen Elektronen pro Sekunde) dividiert durch die Umsatzrate (Wassermoleküle, die durch Wasserstoffoxidation über die Pt-Oberfläche pro Sekunde Quadratzentimeter entstehen) [76].

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Zusammensetzung von 3,5 vol % H_2 in Mischung mit 90,1 % N_2 und 6,2 % O_2 bei 100 ml/min Gasströmung $1,5 \times 10^{18} \text{s}^{-1}$ Wassermoleküle pro Sekunde verwendet. Wenn alle Wassermoleküle über der $3 \times 3 \text{ mm}^2$ großen Platin-Fläche (Fläche der Probe) in Überschuss von Sauerstoff zu Wassermolekülen oxidiert werden, dann entspricht dies einer maximalen Umsatzrate der Wassermoleküle von $1,7 \times 10^{19} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Die beobachtete Stromdichte (20 mA cm^{-2}) in Form von elementaren Ladungen pro Sekunde und Quadratzentimeter ist nur 8,3 % von dem erwarteten Wert bei der Umsetzung aller Wassermoleküle d.h. nur ein Teil der H_2 -Moleküle im Gasstrom wird über der Probe zu Wasser umgewandelt. Die technisch mögliche Chemostromausbeute ist in Wirklichkeit größer.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Chemostromausbeute um einen Faktor 755 größer ist, als die Chemostromausbeute aus anderen Versuchen von $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-4}$ pro Sekunde und Quadratzentimeter, welche bei Wasserstoffoxidation auf einer Pt/ TiO_2 -Nanodiode [76] erhalten wurde.

Das Heiße-Elektron-Modell ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Polarität des EMK, aber dieser Effekt kann wegen der in der Literatur fehlenden Isotopen-Experimente und den beobachteten großen Stromdichten nicht herangezogen werden.

(ii) Als nächstes wurde überprüft, ob ein thermoionische Effekt die Ursache der EMK sein kann. Der thermoionische Effekt (Seebeck-Effekt) beruht auf einem Temperaturgradienten zwischen dem Pt-Kontakt, an dem die Wärme der katalytischen Wasserstoff-

foxidation freigesetzt wird und dem kälteren Ti-Kontakt. Unter der Annahme, dass in dem vorliegenden Experiment eine vollständige Wasserstoffoxidation in dem Gasstrom stattfindet, würde die Energieumwandlung zu einer Wärme von $0,6 \text{ Js}^{-1}$ führen.

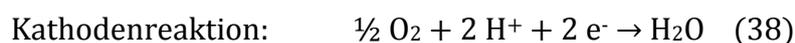
Aufgrund der thermischen Leitfähigkeit von PEO-TiO₂ ($k \approx 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [129], der geringen Dicke der TiO₂-Schicht (in die μm Bereich) und des niedrigen Seebeck-Koeffizienten von Metallen (in Bereich von mehreren μVK^{-1}), wurde der Temperaturunterschied auf weniger als 0,1 K geschätzt. Daher kann der thermoionische Effekt keinen signifikanten Beitrag zu der beobachteten Leerlaufspannung von 465 mV beitragen.

Um dieses experimentell zu bestätigen, wurde eine Pt/TiO₂/Ti- Probe von gleicher Größe wie die Probe Pt/TiO₂/Ti verwendet, wobei bei der Pt-Kontakt auf einer sauberen und thermisch oxidierten Ti-Folie hergestellt wurde. Bei gleichen Bedingungen (Angebot von 3,5 vol % H₂ in Mischung mit 90,1 % N₂ und 6,2 % O₂ bei Raumtemperatur) erreicht der Strom bei $V = 0$ nur 10 nA im Vergleich zu den Pt/TiO₂/Ti Proben. Jedoch ist die Temperatur in beiden Proben um den nahezu gleichen Wert von 3,1 K auf der Rückseite der Probe erhöht. Damit kann mit dem vorliegenden Ergebnis der Experimente ein thermoionischer Effekt ausgeschlossen werden.

(iii) Es wurde bereit veröffentlicht [130], dass ein galvanostatischer Fest-Elektrolyt-Sensor als Konzentrationszelle des Wasserstoffs eine elektromotorischen Kraft (EMK) erzeugt, welche sich aus einer Differenz der chemischen Potentiale der Wasserstoffkonzentration durch zwei getränkte Elektroden hergerufen wird. Die Trennung erfolgt durch eine protonenleitende Membran. In amperometrischen Festelektrolyt-Sensoren und auch bei einigen Brennstoffzellen werden die eingesetzten Reaktanden der chemischen Reaktion (Edukte) vorher getrennt zugeführt. Die Umwandlung der Freien Enthalpie führt nur teilweise zum Entstehung einer elektromotorischen Kraft. Dabei tritt an der Platin-Elektrode eine anodische Oxidation auf



Das Platin bildet hier den negativen Pol. Die Gegenreaktion ist eine kathodische Reduktion des Sauerstoffes.



Die Standard-EMK dieses Prozesses ist 1,25 V. Dies entspricht der Differenz $\Delta\varphi$ der Standard elektrochemischen Potentiale von sogenannten normalen Wasserstoff und Sauerstoff Elektroden. In unserem Experiment wird ein umgekehrter Strom beobachtet: Elektronen fließen dabei im äußeren Stromkreis zum Platin. Das Platin ist die positive Elektrode und Titan ist die negative Elektrode. Ein einfaches Modell zur Erklärung der EMK-Generation bei H₂-Oxidation an Pt/TiO₂/Ti zeigt die Abbildung 51.

Bei Raumtemperatur bildet H₂ mit atomarem Sauerstoff an der TiO₂-Oberfläche Hydroxylgruppen. Wegen des kleinen Ratenkoeffizienten der Hydroxylierung k_H und der begrenzten Anzahl von Oberflächensauerstoffplätzen ändert sich die Wasserstoffkonzentration nicht wesentlich (Abbildung 51, Bereich I auf der linken Seite). Durch die Hydroxylierung werden zwei Elektronen pro H₂-Molekül in das Leitungsband des Titandioxides frei gesetzt. In der Nähe vom Rand des Pt-Kontaktes werden die Oberflächen- und Untergrundporen der TiO₂-Schicht dem Bereich I zugeordnet und die inneren Poren im TiO₂ unter dem Pt-Kontakt werden dem Bereich II zugeordnet. Für eine solche Hypothese stehen experimentelle Beweise noch aus.

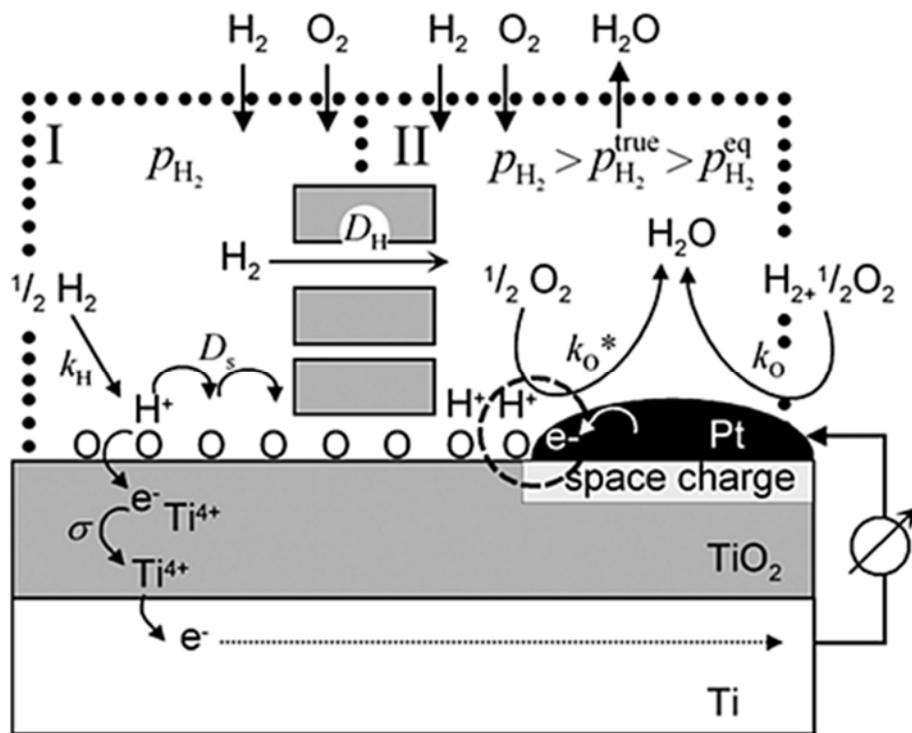


Abbildung 51. Schematische Darstellung von zwei Bereichen des Porensystems der Pt/TiO₂/Ti-Strukturen, in denen sich unterschiedliche Partialdrücke von Wasserstoff bei Anwesenheit des H₂/O₂-Gasgemisches ausbilden. O bezeichnet die Sauerstoffatome an der TiO₂-Oberfläche, die durch Reduktion mit H₂ Hydroxyl bilden. Der gestrichelte Kreis markiert die drei Phasen-Grenze (TPB: Gas/Pt/TiO₂), an der die Wasserstoffoxidation stattfindet. k_H , k_o^* und k_o sind die Geschwindigkeitskonstanten (Ratenkoeffizienten) der Hydroxylierung, der Wasserbildung in TPB und der Wasserbildung über Platin. Elementare Schritte der EMK sind im Text erläutert.

Wegen der unterschiedlichen Wasserstoff-Partialdrücke im Bereich I (p_{H_2}) und II ($p_{H_2}^{true}$) baut sich eine Differenz des chemischen Potentials von Wasserstoffes $\Delta\mu_H$ auf. Dadurch ergibt sich ein Potentialunterschied $\Delta\varphi$ zwischen den beiden Bereichen.

Die molare Gibbs'sche Standardenergie der Reaktion (1) ist $\Delta G^0 = -2 F \Delta\varphi = -237 \text{ kJ mol}^{-1}$, wobei F die Faraday-Konstante und die Zahl 2, die Anzahl der Elementarladungen e^- ist, welche vom Wasserstoff auf Sauerstoff übertragen wird.

Unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes dieser Reaktion und der Wasserstoffkonzentration c_{H_2} kann man das Gleichgewicht von dem Wasserstoffpartialdruck durch folgende Gleichung berechnen.

$$p_{\text{H}_2}^{\text{eq}} = [p_{\text{H}_2\text{O}} / (2^{1/2} \Delta G^0)]^{2/3} \quad (40)$$

Dies ergibt ein Wert von $1,2 \times 10^{-29}$ bar unter der Annahme von $p_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2} \times 1$ bar. Für zwei unterschiedliche Konzentrationen p_{H_2} und $p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ in einer Konzentrationszelle mit zwei getrennten Bereichen erhalten wir bei Raumtemperatur mit der nach Walter Nernst benannte Nernst'sche Gleichung

$$\Delta\varphi = (RT/2F) \ln(p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2}^{\text{eq}}) \quad (41)$$

eine Gleichgewichtspotential $\Delta\varphi = 806$ mV. Dabei ist R die Gaskonstante und T die Absolute Temperatur.

Wasserstoffatome können ungehindert durch die Poren-System diffundieren. Sie können sich auch bei Raumtemperatur über die O-Atome an der TiO_2 -Oberfläche bewegen. Diese Bewegung ist mittels eines Experimentes mit dem Rastertunnelmikroskop an der $\text{TiO}_2(110)$ Oberfläche nachgewiesen [131]. Die Diffusion der Wasserstoffatome durch das metallische Titan ist durch die Experimente mit elektrochemischer Permeation bekannt [132]. Der Diffusionskoeffizient ist in dem Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und damit vernachlässigbar.

Der experimentelle Wert von 465 mV ist kleiner als der theoretisch errechnete Wert von 806 mV, weil der echte Wasserstoffdruck innerhalb der Poren, p^{true} größer als der Gleichgewichtswert p^{eq} ist. Dies ist die Folge der verschiedenen Transportvorgänge von Wasserstoff, z. B. die molekulare-Wasserstoffdiffusion D_{H} aus dem Bereich I zu II und die Oberflächendiffusion D_{s} von H-Atomen über die Sauerstoff-Atome, die sich an der TiO_2 -Oberfläche befinden (Abbildung 51).

Wasserstoffatome dotieren das TiO_2 und erzeugen damit eine Zunahme der Donator-Grenzflächenzustände zwischen der Pt und TiO_2 -Grenzfläche. Die Leitfähigkeit σ wird dadurch drastisch erhöht. Die Elektronen, die sich in dem Leitungsband des TiO_2 befinden, können durch den Ohm'schen Kontakt (TiO_2/Ti) in einem geschlossenen Stromkreis zum Platin fließen und als induzierten Strom gemessen werden.

Bei der Temperatur von 85°C wurden niedrige Ströme I_{SC} festgestellt. Die Ursache dafür kann die Zunahme der molekularen Diffusion von Wasserstoff durch die Poren sein, die die Wasserstoff-Partialdrücke im Bereich I (p_{H_2}) und II ($p_{\text{H}_2}^{\text{true}}$) nahezu gleich machen und damit zu einer Verringerung von $\Delta\mu_{\text{H}}$ führt. Eine zweite Ursache ist wahrscheinlich die höhere Aktivität des Platins, welche zur höheren Wasserstoffoxidation führt. Die Bildung von Wasser kann erheblich die Transportmechanismen der Wasserstoffatome sowie den Ladungstransfer an den Grenzflächen beeinflussen.

Der reduzierte Wert von I_{SC} bei einer Temperatur von -41°C kann durch die Eisbildung und die geringere Aktivität des Platins erklärt werden. Dies führt zu einer geringeren EMK.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Herstellung von Schichtstrukturen mit einer Abfolge von Platin und Titandioxid auf einer Titanfolie, die als Wasserstoffsensoren und als elektrochemische Generatoren zur Umwandlung der chemischen Energie der Wasserstoffoxidation in elektrische Energie eingesetzt werden können. Zur Herstellung der Oxidschicht habe ich eine spezielle elektrochemische Anodisation durchgeführt; bei dem Verfahren wird das Titan mit relativ hohen Spannungen in konzentrierter Schwefelsäure anodisiert: wird häufig als plasmaelektrolytische Oxidation oder auch Mikroentladungselektrolyse bezeichnet. Allerdings zeigen die Ergebnisse der Arbeit, dass das Verfahren insbesondere in der von mir ausgearbeiteten Variante besser als kontrollierte anodische und thermische Oxidation von Titan, gekoppelt mit plasma-induzierte partieller Phasenumwandlung von Anatas zu Rutil und partieller Titanauflösung, beschrieben werden kann. Die Kontrolle bezieht sich dabei auf eine genaue zeitliche Abfolge der Anodisationsspannung bei gewählter Strombegrenzung und Elektrolytkonzentration, die hier 14 mol/l beträgt. Die Oxidschicht, die als Funktion der Zeit gewissermaßen durch Konversion des Titans der Folie entsteht, hat eine offenporige Struktur und hat sowohl Rutil- als auch Anatas-Anteile in einer durch das Verfahren vorgegebenen räumlichen Verteilung.

Gefunden wurde, dass man mit dem Verfahren gut haftende Oxidschichten erzeugen kann, in der die innige Verbindung von Titandioxid und Titanfolie auch einen gut leitenden Rückseitenkontakt bewirkt. Die Schichtmorphologie wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt. Die Oxidschichten haben eine komplexe Porenstruktur, die von den Bedingungen des Verfahrens abhängig ist, insbesondere von der Spannung. Diese Strukturen weisen auf hohe lokale Temperaturen und Drücke beim Prozess hin. Zur Bestimmung der Kristallstruktur der Titanoxidschicht wurde Röntgenbeugungsdiffraktometrie (XRD) eingesetzt. Man findet, dass die Anodisierung zunächst

zur Bildung von Anatasschichten führt, was durch die Beugungsreflexe des kristallinen TiO_2 -Anatas nachgewiesen wird, die neben den typischen metallischen Beugungsreflexen des α -Titans der Folie auftreten. Bei höherer Spannung (170 V) findet man Reflexe der Rutil-Phase des TiO_2 . Das beweist die Umwandlung von Anatas in die thermodynamisch stabilere Rutil-Modifikation bei höherer Spannung im Elektrolyten. Allerdings scheint diese Umwandlung die Folge einer thermischen bedingten Phasenumwandlung zu sein, die daher räumlich auf die Umgebung der Entladungskanäle beschränkt sein sollte. Da die Mikroentladungen bis zu der Titanunterlage reichen, bildet sich beim weiteren Wachstum an diesen Stellen nach dem Erlöschen der Mikroentladung wieder Anatas aus. Im Endeffekt erhält man also Oxidschichten mit dünnen Anatas-Schichten am Grunde der Poren, während die Porenwände aus Rutil bestehen. Die energiedisperse Röntgenanalyse (EDX) zeigt daher, dass die chemische Zusammensetzung der Titanoxidschicht überall TiO_2 ist; man findet aber auch Spuren von Schwefel aus dem Elektrolyten. Der Anteil von S beträgt 0,14 Atom % bei der mit 170V oxidierten Probe. Vermutlich bilden sich auch geringe Mengen einer oberflächlichen Ti-O-S-Verbindung.

Wird die Titanoxidschicht mit einer porösen Platinschicht als Deckelektrode beschichtet, erhält man die besagte sandwichartige Festkörperstruktur mit zwei elektrischen Kontakten – Platin und Titanfolie – mit einer dazwischenliegenden Titanoxidschicht.

Wichtig ist ein bestimmtes Prozedere bei der Beschichtung mit Platinpaste. Die kurz geheizten Proben (400°C , 20 s) werden unmittelbar mit gut aufgeschüttelten Platinsuspensionen beschichtet und anschließend nochmals thermisch nachbehandelt. Dabei dringen die Platinkristallite auch in das Porensystem ein und bilden insgesamt eine leitfähige Matrix, die als elektrischer Deckkontakt fungiert.

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften – insbesondere der I - V -Kennlinien und der H_2 -Effekte auf diese, wurden die Pt/ TiO_2 /Ti-Proben in einer Normaldruck-Gasmischanlage mittels verschiedener elektrischer Messverfahren untersucht.

Gefunden wurde, dass der Widerstand der Proben mit steigender Anodisationsspannung ansteigt. Bei Raumtemperatur und in Luft unterscheiden sich die I - V -Kurven in einem Spannungsbereich von -1 V bis $+1\text{ V}$ erheblich. Während die Proben mit der bei 60 V und 90 V hergestellten TiO_2 -Schicht nicht-lineare Kennlinien zeigen, sind die $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ -Strukturen mit der bei 120 V und 170 V hergestellten TiO_2 -Schicht isolierend. Bei -41°C weist das System $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ das Verhalten einer Schottky-Diode auf; die Berechnungen ergeben für die 170 V -Probe einen Innenwiderstand $R_i = 4\text{ k}\Omega$, eine Schottky-Barrierenhöhe $\phi_{SB} = 0.65\text{ eV}$ und ein Idealitätsfaktor $n = 4.4$.

Die unterschiedlichen I - V -Kennlinien können durch das Modell der grenzflächenzustandskontrollierten Barriere erklärt werden, deren Höhe und Idealitätsparameter durch die Dichte von Elektronenakzeptor-Sauerstoffzuständen an der Pt/TiO_2 -Grenzfläche bestimmt wird.

Die Kennlinie verändert sich bei Wechselwirkung mit Wasserstoff reversibel. Stabiler Betrieb der $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ -Proben als H_2 -Sensoren ist in einem technisch interessanten Temperaturregime von -40°C bis $+100^\circ\text{C}$ möglich, wobei – anders als bei konventionellen Halbleitersensoren – keine zusätzliche elektrische Heizleistung erforderlich ist und ein schnelles Ansprechen und Abklingen des Sensorsignal im Sekundenbereich erfolgt. Festgestellt wurde, dass $14\text{ mol}\ell^{-1}$ Schwefelsäure (H_2SO_4) als Elektrolyt und stufenweise Erhöhung der Spannung bis zur Endspannung von 170 V die besten Leistungsdaten für die als Wasserstoffsensoren liefert. Die Vorteile der nach meinem Verfahren erzeugten Titanoxidschichten scheinen mit der großen inneren Oberfläche und der dadurch ermöglichten Diffusion durch das Porensystem verknüpft zu sein.

Mittels eines mikrokalorimetrischen Messaufbaus wurden die chemischen Reaktionen untersucht, die bei der Wechselwirkung von H_2 mit $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ti}$ auftreten. Dabei wurden der während der H_2 -Oxidation gebildete Wasserdampf mit einem Feuchtedetektor und der nicht-umgewandelte Anteil des H_2 mit einem Wasserstoffdetektor quantitativ bestimmt. Die Reaktionswärme wurde mikrokalorimetrisch gemessen. Wir fanden, dass die gebildete H_2O -Konzentration bei einer Volumenströmung von 100 ml/min und

einem H_2 -Rate von bis zu $2,389 \times 10^{-6}$ mol/s Werte von $0,835 \times 10^{-6}$ mol/s ($T = 373$ K) bis $0,939 \times 10^{-6}$ mol/s ($T = 423$ K) einnimmt. Die Reaktionsordnung ist bezüglich Wasserstoffs Eins. Die Aktivierungsenergie fällt von $5,65$ kJ/mol⁻¹ ($\dot{n}_{H_2, \text{ein}} = 0,341 \times 10^{-6}$ mol/s) auf $3,08$ kJ/mol⁻¹ ($\dot{n}_{H_2, \text{ein}} = 2,389 \times 10^{-6}$ mol/s). Das könnte mit der autokatalytischen Wirkung des am Platin gebildeten H_2O zusammenhängen. Auf jeden Fall beweist die niedrige Aktivierungsenergie eine hohe Reaktivität der Pt/TiO₂/Ti-Strukturen für die H_2 -Oxidation, was konsistent mit dem Vorhandensein des Anatas wäre, die die im Vergleich zum Rutil reaktivere Titandioxidphase darstellt.

In meiner Arbeit konnte ich zeigen, dass bei Exposition von Wasserstoff an den bei 170 V erzeugten Pt/TiO₂/Ti-Proben in Gegenwart von Sauerstoff elektrische Spannungen und Ströme generiert werden, selbst wenn keine äußere Spannung angelegt wird. Über die Generation einer elektromotorischen Kraft wurde bislang in der Literatur nur im Zusammenhang mit dem „hot-electron-effect“ berichtet. Durch die jetzt entwickelten Sandwichstrukturen können sehr viel größere Stromdichten von bis zu 20 mA/cm² erreicht werden. In der Diskussion des Effektes werden drei verschiedene Modelle berücksichtigt; die ersten beiden in der folgenden Aufzählung wurden der Literatur entnommen:

- Chemostrom (chemicurrent): Sie wurde bei verschiedenen exothermen Reaktionen unter der katalytischen Umsatzrate („turnover number“) an Pt/TiO₂-Nanodioden beobachtet. Das Chemostrom-Modell ist in Übereinstimmung mit der bei uns beobachteten Polarität des EMK, aber dieser Effekt kann wegen der um den Faktor 755 größeren Stromausbeute im Vergleich zu den Pt/TiO₂-Nanodioden in der Literatur (ist, als die Nanodiode) nicht herangezogen werden.
- Thermoionischer Effekt (Seebeck-Effekt): Der thermoionische Effekt wurde experimentell an einer Pt/TiO₂/Ti- Probe untersucht, wobei der Pt-Kontakt auf einer sauberen und thermisch oxidierten Ti-Folie hergestellt wurde. Bei gleichen Bedingungen (Angebot von 3,5 vol % H_2 in Mischung mit 90,1 % N_2 und 6,2 % O_2 bei Raumtemperatur) findet man bei $V = 0$ nur Ströme bis zu

10 nA. Der thermoionische Effekt liefert damit keinen signifikanten Beitrag zu dem beobachteten Kurzschlußstrom.

- In dieser Arbeit wurde ein einfaches Model zur Erklärung der EMK-Generation der Pt/ TiO₂/Ti-Strukturen vorgeschlagen: Durch Ausbildung von unterschiedlichen Partialdrücken von Wasserstoff bei Anwesenheit des H₂/O₂-Gasgemisches in zwei unterschiedlichen Bereichen des Porensystems baut sich eine Differenz des chemischen Potentials von Wasserstoff $\Delta\mu_H$ auf. Dadurch ergibt sich ein Potentialunterschied $\Delta\varphi$ zwischen diesen beiden Bereichen. Theoretisch ergibt sich für eine elektrochemische Anordnung mit vollständig räumlich getrennten Anoden- und Kathodenraum mit der Nernst-schen Gleichung ein Gleichgewichtspotential $\Delta\varphi$ von 806 mV bei der eingesetzten H₂-Konzentration. In unserem Experiment gibt es keine räumliche Trennung. Immerhin ist der experimentelle Wert des Potentials von 465 mV kleiner, was mit der Limitierung des Wasserstoffumsatzes zusammenhängen kann.

6 Literaturverzeichnis

- 1 Schottky, W. *Thermodynamik*. Springer, Berlin, 1929.
- 2 Brennstoffzellen-Verband, Deutscher Wasserstoff- und. *Wasserstoff - Der neue Energieträger*. Hydrogeit Verlag, Oberkrämer, Erstauflage: 2002, überarbeitet: 2006, 2007 & 2009.
- 3 Schindler, J. and Schmidt, P. *Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien als wirtschaftliche Chance Hamburgs*. 2004.
- 4 Appel, C. *Katalytisch stabilisierte Verbrennung von Wasserstoff-Luft-Gemischen über Platin in laminaren und turbulenten Kanalströmungen*. Zürich, 2002.
- 5 Bevenot, X., Trouillet, A., Veillas, C., Gagnaire, H., and Clement, M. *Meas. Sci. Technol*, 13 (2002), 118-124.
- 6 Yoshimura, K., Bao, S., Uchiyama, N., Matsumoto, H., Kanai, T., Nakabayashi, S., and Kanayama, H. *Vacuum*, 83 (2009), 699-702.
- 7 Nau., Orzekowsky, R. B., Seidel, A., Meyrath, T, P., and Giessen, H. *Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS)* (May 4, 2008).
- 8 Fedtke, P., Wienecke, M., Bunescu, M, C., Pietrzak, M., Deistung, K., and Borchardt, E. *Sens. Actuators B*, 100 (2004), 151-157.
- 9 Benetti, M., Cannata, D., Di Pietrantonio, F., Foglietti, V., and Verona, E. *Appl. Phys. Lett*, 87 (2005), 173-504.
- 10 Eisele, I., Doll, T., and Burgmair, M. *Sens. Actuators B*, 78 (2001), 19-25.

- 11 Hyodo, T., Baba, Y., Wada, K., Shimizu, Y., and Egashira, M. *Sens. Actuators B*, 64 (2000), 175-181.
- 12 Yamamoto, N., Tonomura, S., Matsouoka, T., and Tsubomura, H. *Surf. Sci*, 92 (1980), 400-406.
- 13 Shimizu, Y., Kuwano, N., Hyodo, T., and Egashira, M. High H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ films contacted with Pd. *Sensors and Actuators B* (2002), 195-201.
- 14 Klapkiv, M. D. *Materials Science*, 35 (1999), 279-282.
- 15 Park, J. Y. and Somorjai, G. A. *ChemPhysChem*, 7 (2006), 1409-1413.
- 16 Rocker, G. and Göpel, W. *Surface Science Letters*, 175 (1986), L675-L680.
- 17 Göpel, W., Rocker, G., and Feierabend, R. *Physical Review B*, 28 (1983), 3427-3438.
- 18 Jafari, M., Vaezzadeh, M., and Noroozizadeh, S. *Metall. Mat. Trans*, 41A (2010), 3287-3290.
- 19 Keller, T. *Verhalten von Wasserstoff in Titanlegierungen: Absorption, Diffusion und Phasenumwandlungen, Dissertation*. Technischen Universität Darmstadt, 2005.
- 20 Davepon, B. *Untersuchung der Kornorientierungsabhängigkeit elektrochemischer Reaktionen am Titan, Dissertation*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001.
- 21 Rosi, F. D. and Dube, C. A. *J. of Metals* (1952), 145-146.

- 22 Zwicker, U. *Titan und Titan-Legierungen*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg–New York, 1974.
- 23 Breutinger, F. *Verformungsverhalten und Verformungskinetik von Titan technischer Reinheit und der Titanlegierung TiAl6V4 im Bereich niedriger homologer Temperaturen von 0,22 (150° C) bis 0,48 (650°C)*, Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg, 2006.
- 24 Blum, W. Plastic Deformation and Fracture of Materials. In Verlagsgesellschaft, VCH, ed., *Volume 6 of Materials Science and Technology*. Mughrabi, H, Weinheim, 1993.
- 25 Voigt, O. *Untersuchung von Oberflächeninhomogenitäten im System Ti/TiO₂ mittels in- und ex-situ SPM-Methoden*, Dissertation. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2003.
- 26 Keidel, E. *Farben-Zeitung*, 34 (1929), 1242.
- 27 Fujishima, A. and Honda, K. *Nature*, 238 (1972), 37.
- 28 Trimboli, J. and Dutta, P. K. *Sens. Actuators B*, 102 (2004), 132-141.
- 29 Kirner, U., Schierbaum, K. D., Göpel, W. et al. *Sensors and Actuators B*, 1 (1990), 103-107.
- 30 Shen, G. X., Chen, Y. C., and Lin, C. J. *Thin Solid Films*, 489 (2005), 130-136.
- 31 Meng, F. *Materials Science and Engineering B*, 117 (2005), 77-80.
- 32 DeVries, R.C. and Roy, R. *American Ceramic Society Bulletin*, 33 (1954), 370–372.

- 33 Andresson, S., Collen, B., Kuylenstierna, U., and Magneli, A. *Acta Chem. Scand*, 11 (1957), 1641.
- 34 Lazzeri, M., Vittadini, A., and Selloni, A. *Phys. Rev. B*, 63 (2001), 155409-1-9.
- 35 Diebold, U., Ruzycski, N., Herman, G. S., and Selloni, A. *Catalysis Today*, 85 (2003), 93-100.
- 36 Ramamoorthy, M., Vanderbilt, D., and King-Smith, R. D. *Phys. Rev. B*, 49 (1994), 16721-16727.
- 37 Tu, R. and Goto, T. *Materials Transactions*, 49 (2008), 2040 - 2046.
- 38 Khataee, A. and Mansoori, G, Ali. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials, Properties, Preparation and Applications* . Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2012.
- 39 Murray, J. L. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys* . Metals Park, Ohio, 1987.
- 40 Batzill, M., Morales, E. H., and Diebold, U. *Phys. Rev. Lett*, 96 (2006), 26103.
- 41 Huang, P. J., Chang, H., Yeh, C. T., and Tsai, C. W. *Thermochimica Acta*, 297 (1997), 85-92.
- 42 Aroyo, R., Córdoba, G., Padilla, J., and Lara, V. H. *Mater. Lett*, 54 (2002), 397-402.
- 43 Zhang, H. and Bandfield, J. F. *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000), 3481-3487.
- 44 He, G., Fang, Q., Zhu, L., Liu, M., and Zhang, L. *Chem. Phys. Lett*, 395 (2004), 259-263.

- 45 San Andre's, E., Toledano-Luque, M., del Prado, A. et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23 (2005), 1523–1530.
- 46 Hench, L. L. and West, J. K. *Chemical Reviews*, 90 (1990), 33-72.
- 47 Heald, E. F. and Weiss, C. W. *American Mineralogist*, 57 (1972), 10-23.
- 48 Ranade, M. R., Navrotsky, A., Zhang, H, Z. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99 (2002), 6476-6481.
- 49 Rosenthal, D. *Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(10-10) und Ru(0001)*, Dissertation. Freien Universität Berlin, 2007.
- 50 Diebold, U. *Surface science reports* (2003), 53-229.
- 51 Diebold, U., Li, S-Chun., and Schmid, M. *Annu. Rev. Phys. Chem* (2010), 129-148.
- 52 Tracy, L., Thompson., John, T, and Yates, Jr. *Chem. Rev*, 106 (2006), 4428-4453.
- 53 Schierbaum, K, D. *Edelmetall/Metalloxid-Grenzflächen von heterogenen Katalysatoren und elektronischen Bauelementen: Die Modellsysteme Pt/TiO₂(110) und Pd/SnO₂(110)*, Habilitationsschrift. Universität Tübingen, 1994.
- 54 Deák, P., Aradi, B., and Frauenheim, T. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011), 3443–3446.
- 55 Roy, P., Berger, S., and Schmuki, P. *Angew. Chem*, 123 (2011), 2956-2995.
- 56 Bermudez, V. M. *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010), 3063–3074.

- 57 Zhang, Z., Bondarchuk, O., Kay, BD., White, JM., and Dohnalek, Z. *J Phys Chem B*, 110(43) (2006), 21840-5.
- 58 Zhang, Z, Ge, Q., Li, SC., Kay, BD., White, JM., and Dohnálek, Z. *Phys Rev Lett*, 99(12) (2007), 126105.
- 59 Lira, E., Wendt, S., Huo, P. et al. *J Am Chem. Soc*, 133(17) (2011), 6529-6532.
- 60 Tan, S., Ji, Y., Zhao, Y., Zhao, A., Wang, B., Yang, J., and Hou, JG. *J Am Chem Soc*, 133(6) (2011), 2002-9.
- 61 Rasmussen, M. D., Molina, L. M., and Hammer, B. *The Journal of chemical physics*, 120 (2004), 988-997.
- 62 Matthiesen, J. *The influence of point defects on TiO₂(110) surface properties. A scanning tunneling microscopy study, Dissertation* . University of Aarhus, Denmark, 2007.
- 63 Somorjai, G. A. *Science*, 227 (1985), 902-908.
- 64 Aktins, P, W. and De Paula, J. *Physikalische Chemie. 4*. WILEY-VCH, 2007.
- 65 Sachs, C., Hildebrand, M., Völkening, S., Wintterlin, J., and Ertl, G. *Journal of Chemical Physics*, 116 (2002), 5759-5773.
- 66 Christmann, K. *Surf. Sci. Rep*, 9 (1988), 1-163.
- 67 Gland, J. L. *Surfaces, Surf. Sci*, 93 (1980), 487-514.
- 68 Gland, J. L., Sexton, B. A., and Fisher, G. B. *Surface, Surf. Sci*, 95 (1980), 587-602.

- 69 Steininger, H., Lehwald, S., and Ibach, H. *Surf. Sci* (1982), 1-17.
- 70 Gorodetskii, V. V., Sametova, A. A., Matveev, A. V., and Tapilin, V. M. *Catalysis Today*, 144 (2009), 219-234.
- 71 Tholl, H. *Bauelemente der Halbleiterelektronik, Teil 1 Grundlagen, Dioden und Transistoren*. B. G. Teubner Stuttgart, 1976.
- 72 Schierbaum, K. D., Kirner, U. K., Geiger, J. F., and Göpel, W. *Sensors and Actuators B*, 4 (1991), 87-94.
- 73 Schierbaum, K. D. *Sensors and Actuators B*, 24-25 (1995), 239-247.
- 74 Luther, B. P., Wolter, S. D., and Mohny, S. E. *Sensors and Actuators* , 56 (1999), 164-168.
- 75 Kittel, C. *Einführung in die Festkörperphysik* . R. Oldenbourg , München, Wien, 1988.
- 76 Hervier, A., Renzas, J. R., Park, J. Y., and Somorjai, G. A. *Nano Lett*, 9 (2009), 3930.
- 77 Nienhaus, H. *Physik in unserer Zeit*, 33 (2002), 52.
- 78 Flory, P. J., Hench, L. L., and Ulrich, D. R. *Science of Ceramic Chemical Processing*. Wiley, New York, 1986.
- 79 Zhang, X., Zhou, M., and Lei, L. *Applied Catalysis A: General*, 282 (2005), 285-293.
- 80 Chen, X. and Mao, S.S. *Chemical Reviews*, 107 (2007), 2891-2959.

- 81 Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Lee., Kee, and Park, D. *Journal of Hazardous Materials*, 73 (2000), 199-206.
- 82 Moret, M. P., Zallen, R., Vijay, D. P., and Desu, S. B. *Thin Solid Films*, 366 (200), 8-10.
- 83 Sankapal, B. R., Sartale, S. D., Lux-Steiner, M. C., and Ennaoui, A. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006), 702-707.
- 84 Tacconi, N. R., Chenthamarakshan, C. R., Yogeeswaran, G., Watcharenwong, A., de Zoysa, R. S., Basit, N. A., and Rajeshwar, K. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(50) (2006), 25347-25355.
- 85 Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Arghese, O. K., and Grimes, C. A. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(20) (2007), 7235-7241.
- 86 Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., and Dowey, S. J. *Surface and Coatings Technology*, 122 (1999), 73-93.
- 87 Yerokhin, A. L., Leyland, A., and Matthews, A. *Applied Surface Science*, 200 (2002), 172-184.
- 88 Rakoch, A. G., Khokhlov, V. V., Bautin, V. A., Lebedeva, N. A., Magurova, Yu. V., and Bardin, I. V. *Protection of Metals*, 42 (2006), 158-169.
- 89 Meyer, S., Gorges, R., and Kreisel, G. *Thin Solid Films*, 450 (2004), 276-281.
- 90 Xiaohong, W., Wei, Q., Xianbo, D., Yang, W., Huiling, L., and Zhaohua, J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007), 2387-2393.
- 91 Gunterschultze, A. and Betz, H. *Electrolytkondensatoren* (1937).

- 92 Kurze, P., Kletke, H. J., and Banerjee, D. Verfahren zur Erzeugung von ggf. modifizierten Oxidkeramiksichten auf sperrschichtbildenden Metallen und damit erhaltene Gegenstände. *Europäische Patentanmeldung EP 0 545 230 A1* (1993).
- 93 Bergmann-Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*. Berlin, New York, 2004.
- 94 Rom, W, ed. *Handbuch der Nanoanalytik Steiermark*. 2005.
- 95 Bertsche, G. *Das Rasterelektronenmikroskop (REM), Praktikumsanleitung*. Uni-tuebingen.
- 96 Goldstein., Joseph I., Newbury., Dale E., and al, et. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* . Plenum Press, New York and London, 1981.
- 97 Haarer, D. and Spiess, H. W. *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Dr. Dietrich Steinkopff , 1995.
- 98 Hunklinger, S. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2009.
- 99 Frank, O., Zikalova, M., Laskova, B., Kürti, J., Koltai, J., and Kavan, L. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 14 (2012), 14567–14572.
- 100 Ohsaka, T. *J. Phys. Soc. Jpn*, 48 (1980), 1661-1668.
- 101 Balachandran, U. and Eror, N. *Journal of Solid State Chemistry* , 42 (1982), 276-282.
- 102 Schierbaum, K. D. *Fortgeschrittenen-Praktikum. Versuch “ Chemische Sensoren”*. Heinrich-Heine-Universität-Düsseldorf, 2007.

- 103 Müller, B. *Elektrochemische Präparation von Platin/Metalloxid/Metall-Schichtsystemen für die H₂-Sensorik, Diplomarbeit* . Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2011.
- 104 Hamouich, R. *Strukturelle Charakterisierung von H₂-Sensoren auf der Basis von Platin/Titandioxid/Titan, Diplomarbeit*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2012.
- 105 Levasseur, A., Vinatier, P., and Gonbeau, D. *Bull. Mater. Sci*, 22 (1999), 607-614.
- 106 Hardcastle, F. D. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 65 (2011), 43-48.
- 107 Reiss, Pers. Mitteilung Dr. Guido. *ASM International & Material Phases Data System*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2007.
- 108 Schultze, J. W., Lohrengel, M. M., and Ross, D. *Electrochim. Acta*, 28 (1983), 973.
- 109 Kozłowski, M. R., Tyler, P. S., Smyrl, W. H., and Aranasoki, R. R. *Surf. Sci*, 194 (1988), 442.
- 110 Ohtsuka, T., Masuda, M., and Sato, N. *J. Electrochem. Soc*, 132 (1985), 787.
- 111 Leach, J. S. L. and Pearson, B. R. *Corros. Sci*, 28 (1988), 43.
- 112 Macák, J. *Growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers, Dissertation, Universität Erlangen*. Erlangen, 2008.
- 113 Modes, T. *Struktur und Eigenschaften von Ti O₂-Schichten, abgeschieden durch reaktive plasmaaktivierte Elektronenstrahl-Bedampfung, Dissertation*.

Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2006.

- 114 Yang, Guan-Jun., Li, Chang-Jiu., Wang, Yu-Yue., and Li, Cheng-Xin. *Materials Letters*, 62 (2008), 1670-1672.
- 115 Spurr, R. A. and Myers, H. *Anal. Chem*, 29 (1957), 760-762.
- 116 Konrad, R. and Chakraborty, A. K. Katalysatoren zur Beseitigung von Wasserstoff aus einer Wasserstoff, Luft und Dampf enthaltenden Atmosphäre. *Patentschrift DE4319973A1* (1995).
- 117 Lewis, R. and Gomer, R. *Surf. Sci*, 17 (1969), 333-345.
- 118 Barin, Ihsan. *Thermochemical Data of pure Substances, 3rd ed* . Weinheim, New York, 1995.
- 119 Feßmann, Orth. *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure*. ecomed verlagsgesellschaft, 1999.
- 120 Michael J, Moran., Howard N, Shapiro., Daisie D, Boettner., and Margaret B, Bailey. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, United States of America, 2011.
- 121 <http://de.wikipedia.org/wiki/Sättigungsdampfdruck>.
- 122 Peters, E. H. N. *Technische Verbrennung I* . http://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/LehreSeminar/TechnischeVerbrennung/VL_Technische_Verbrennung/Technische_Verbrennung.pdf, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- 123 Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, USA, 1999.

- 124 Mueller-Erlwein, E. *Chemische Reaktionstechnik*. B.G. Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2007.
- 125 Park, J. Y. and Somorjaia, G. A. *J. Vac. Sci. Technol B*, 24(4) (2006), 1967-1971.
- 126 Park, J. Y., Renzas, J. R., Contreras, A. M., and Somorjai, G. A. *Topics in Catalysis*, 46 (2007), 217-222.
- 127 Nienhaus, H., Bergh, H. S., Gergen, B., Majumdar, A., Weinberg, W. H., and McFarland, E. W. *Appl. Phys. Lett*, 74 (1999), 4046-4048.
- 128 Stella, K., Kovacs, D. A., Diesing, D., Brezna, W., and Smoliner, J. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(5) (2011), 65-74.
- 129 Curran, J. A. and Clyne, T. W. *Surface & Coatings Technology*, 199 (2005), 177-183.
- 130 Yajima, T., Koide, K., Takai, H., Fukatsu, N., and Iwahara, H. *Solid State Ionics*, 79 (1995), 333-337.
- 131 Li, S. C., Zhang, Z., Sheppard, D. et al. *J. AM. CHEM. SOC*, 130 (2008), 9080-9088.
- 132 Abdul-Hamid, O. S. *Diffusion of hydrogen in titanium*. Thesis, Massachusetts Inst. of Tech, Cambridge, MA (United States), 1993.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Experimentelle Physik der kondensierten Materie in der Abteilung für Materialwissenschaft der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Schierbaum angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken. Mein besonderer, herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. K. Schierbaum für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, die zahlreichen und fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen, die Unterstützung und die Betreuung bei der Fertigstellung dieser Arbeit,

Herrn Prof. Dr. P. Hering für die Übernahme des Korreferats,

Herrn Prof. Dr. T. Heinzl für zahlreiche Diskussionen und die Überlassung des Potentiostaten.

Herrn Dr. A. Erbe für die Zusammenarbeit bei der Durchführung zahlreicher XRD- und Raman- Aufnahmen,

Herrn Dr. G. Koschek für die Zusammenarbeit bei der Durchführung zahlreicher REM- Aufnahmen,

Frau Dr. M. Schleifer für die Zusammenarbeit bei der Durchführung zahlreicher EDX- Aufnahmen,

Frau C. Braun für ihre Hilfe in jeder Situation des Institutslebens,

Herrn J. van Ommen für die zuverlässige technische Unterstützung und

allen Mitarbeitern des IPkM, insbesondere Herrn Dipl. Phys. B. Müller, Herrn Dipl. Phys. Ö. Cakabay und Herrn Dipl. Phys. R. Hamouich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, Diskussionen und die Unterstützung.

Herrn Dr. D. Ostermann und alle Mitarbeiter der ODB-Tec für die gute Zusammenarbeit im Kooperationsprojekt und die zahlreichen anregenden Diskussionen.

Frau Dipl.-Chem. Dipl.-Wirt. Chem. C. Schüle für die Unterstützung beim Korrekturlesen,

Meinen Eltern und meinem Bruder Mostafa für die stetige Unterstützung während dieser Arbeit,

Meiner Frau Khadija für die stetige Unterstützung.

Ganz besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei „Mama“ Eva Leikam für die liebevolle, moralische sowie seelische Unterstützung herzlich bedanken und

Allen, die ich hier zu nennen vergessen habe, danke ich für ihre Nachsicht.

Erklärung

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 25.03.2013

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mhamed El Achhab', enclosed in a simple rectangular box.

(Mhamed El Achhab)