

Nanoporöse gesputterte Platin-Iridium-Schichten für Anwendungen in der Medizin- und Energietechnik

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Gerald Ganske
aus Köln

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. W. Mokwa
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. A. Offenhäusser

Tag der mündlichen Prüfung: 05.10.2012

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei Professor Mokwa für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen und für seine Betreuung bedanken. Weiterhin danke ich Professor Offenhäusser für die Übernahme des Koreferats.

Evelina Slavcheva und Uwe Schnakenberg möchte ich besonders für die Anregungen zur Thematik und für ihre fachliche Unterstützung während meiner Forschungen danken.

Georgi Topalov danke ich für den offenen Austausch und die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Untersuchung der Platin-Iridium-Schichten. Besonders aber für seine Gastfreundschaft in Sofia. Ivan Radev möchte ich für die Untersuchungen der Schichten in der Easy-Test- und Brennstoffzelle danken.

Börge Wessling und Andre van Ooyen danke ich für Einführung in die Sputterthematik, die Simulation von Schichtabscheidungen und die Methoden der elektrochemischen Untersuchung von Stimulationselektroden und natürlich für die gegenseitige Unterstützung.

Jochen Heiss und Achim Malzahn danke ich dafür, dass sie mir dabei geholfen haben die Nordikos in Schuss zu halten und für ihre Hilfe bei den Umbaumaßnahmen.

Weiterhin möchte ich allen Assistenten, festangestellten Mitarbeitern und Studenten für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit danken.

Der DFG möchte ich für die finanzielle Unterstützung meiner Forschung im Rahmen des Graduiertenkollegs Biointerface danken.

Bei meiner Mutter, Schwester und meiner Freundin Susan möchte ich mich zuletzt besonders für ihre fortwährende Unterstützung, nicht nur bei der Fertigstellung dieser Arbeit, danken!

Inhalt

Danksagung	3
Inhalt	5
Abbildungen	7
Tabellenverzeichnis	9
Abkürzungsverzeichnis	10
1 Einleitung	13
2 Grundlagen.....	15
2.1 Platin, Iridium, Platin-Iridium	15
2.2 Grundlagen der Kathodenzerstäubung	17
2.2.1 Einfluss der Sputterparameter	18
2.2.2 Co-Sputtern	21
2.2.3 Simulation des Magnetronsputterns	21
3 Geräte und Methoden	29
3.1 Sputtern	29
3.2 Morphologische Untersuchungsmethoden	30
3.3 Elektrochemische Messungen	30
4 Morphologische Ergebnisse	33
4.1 Platin	33
4.1.1 Leistungsabhängigkeit	33
4.1.2 Druckabhängigkeit.....	37
4.1.3 Schichtdickeneinfluss	39
4.2 Platin-Iridium	42
4.2.1 Änderung der Sputterenergie	42
4.2.2 Variation des Iridiumanteils in Platinschichten.....	46

4.3	Simulation des PtIr-Schichtwachstums	50
5	Mikroelektroden für die Stimulation von Nervenzellen	54
5.1	Grundlagen zu Stimulationsmaterialien	54
5.1.1	Elektrochemie	55
5.1.2	Materialien für Stimulationselektroden.....	58
5.2	Analysemethoden für Stimulationselektroden	61
5.3	Untersuchung von Platin-Iridium als Material zur Elektrostimulation	65
5.3.1	Einfluss der Sputterparamter auf die elektrochemischen Eigenschaften	65
5.3.2	Elektrochemische Aktivierung von Platin-Iridiumproben.....	71
5.3.3	Iridiumproben mit Platindotierung	73
6	Elektroden für Brennstoffzellen.....	76
6.1	Grundlagen der Brennstoffzellentechnik	76
6.1.1	Wasserstoff-Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen.....	79
6.1.2	Katalysator.....	83
6.1.3	Gesputterte Katalysatormetalle.....	86
6.1.4	Mikro-Brennstoffzellen	88
6.1.5	Bio-Brennstoffzellen.....	91
6.2	Elektrochemie der Brennstoffzelle	91
6.3	Elektrochemische Untersuchungsmethoden für Brennstoffzellen.....	98
6.3.1	CV-Messungen.....	98
6.3.2	Potentiodynamische Messungen	98
6.3.3	Rotierende Scheibenelektrode	99
6.3.4	Easy Test Cell	100
6.4	Gesputterte Platinschichten als Katalysator für Brennstoffzellen	103
6.5	Platin-Iridium-Schichten als Katalysatormaterial für Brennstoffzellen.....	119
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	126
	Referenzen	129

Abbildungen

Abb. 2-1: Änderung des Atomabstands in Abhängigkeit des Iridiumanteils in PtIr.....	16
Abb. 2-2: Magnetron Sputterprozess.....	18
Abb. 2-3: Mikrostruktur-Zonenmodell für das Magnetron-Sputtern.	19
Abb. 2-4: Simulation der Auftreffenergie als Funktion des Druck-Abstands-Produkts	24
Abb. 2-5: Simulationsergebnisse für Iridium.....	27
Abb. 3-1: Schemazeichnung des Co-Sputterprozesses	29
Abb. 3-2: Elektrochemische Zelle	32
Abb. 4-1: Sputterrate von Pt in Abhängigkeit der Leistung	34
Abb. 4-2: REM-Bilder von mit unterschiedlichen Leistungen gesputterten Platinschichten. .	35
Abb. 4-3: XRD-Spektren von mit unterschiedlicher Leistung gesputterten Platinschichten. ..	37
Abb. 4-4: REM-Bilder von mit unterschiedlichen Drücken gesputterten Platinschichten.....	38
Abb. 4-5: XRD-Spektren von mit unterschiedlichen Drücken gesputterten Pt-Schichten.....	39
Abb. 4-6: Platinschichten mit verschiedenen Dicken.....	40
Abb. 4-7: XRD-Spektren von unterschiedlich dicken Pt-Schichten.	41
Abb. 4-8: REM-Bilder von PtIr bei unterschiedlichen Auftreffenergien.	44
Abb. 4-9: REM-Bilder von: a) Platin, b) Iridium und c) Platin-Iridium Schichten.	45
Abb. 4-10: Mittels EDX ermittelter prozentualer Iridiumanteil in PtIr-Schichten.	46
Abb. 4-11: REM-Bilder von PtIr-Schichten mit unterschiedlicher Ir-Leistung.....	47
Abb. 4-12: XRD-Spektren von mit verschiedenen PtIr-Leistungen gesputterten Schichten ..	48
Abb. 4-13: Gitterabstand in Abhängigkeit des Ir-Anteils.	49
Abb. 4-14: Kristallgröße in Abhängigkeit des Ir-Anteils	50
Abb. 4-15: Simulation von Platinschichten.	51
Abb. 4-16: Simulation von PtIr-Schichten und die entsprechenden REM-Bilder.	53
Abb. 5-1: Skizze der Helmholtz- und Gouy-Chapmanschicht.....	55
Abb. 5-2: Ladungsträger Injektionsmechanismen	59
Abb. 5-3: Typische CV-Kurve einer Platinschicht in 0,5 M H ₂ SO ₄	62
Abb. 5-4: CV-Messungen von PtIr mit unterschiedlichen Auftreffenergien	66
Abb. 5-5: Vergleich von bei hoher Energie gesputtertem PtIr und Pt.	67
Abb. 5-6: Wiederholung der Simulationsergebnisse für PtIr aus Abb. 4-16.....	68

Abb. 5-7: CV-Kurven von Pt, Ir und PtIr bei geringster Energie $E_{\text{inc}} = 0,2 \text{ eV}$.	69
Abb. 5-8: Vergleich der CV-Kurven von PtIr vor und nach einer Aktivierung	71
Abb. 5-9: REM-Bilder von PtIr vor und nach der Aktivierung.	72
Abb. 5-10: CV-Messung an Ir und PtIr 15W/100W.	74
Abb. 6-1: Strukturformel von Nafion	80
Abb. 6-2: Schema der Dreiphasengrenze (b mit Elektrolyt erweitert)	81
Abb. 6-3: Skizze eines Brennstoffzellenstacks	83
Abb. 6-4: Skizzen von Mikrobrennstoffzellenbauformen.	90
Abb. 6-5: Skizze einer Brennstoffzelle nach dem Konzept von Morse [194].	91
Abb. 6-6: Polarisationskurve, nach Atkins [202]	96
Abb. 6-7: Zeichnung der Easy-Test-Zelle	101
Abb. 6-8: CV-Kurven von mit unterschiedlicher Leistung gesputterten Pt-Substraten.	103
Abb. 6-9: CV-Kurven von mit unterschiedlichen Drücken gesputterten Platinschichten.	104
Abb. 6-10: Sputterleistungseinfluss auf die Q_{Hdes} und j_{ORR} von Platinproben.	105
Abb. 6-11: Sputterdruckeinfluss auf die Q_{Hdes} und j_{ORR} von Platinproben.	105
Abb. 6-12: CV-Diagramme von Pt-Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken.	106
Abb. 6-13: Q_{Hdes} von unterschiedlich dicken Pt-Schichten.	107
Abb. 6-14: Stationäre Sauerstoffreduktion von unterschiedlich dicken Platinschichten.	108
Abb. 6-15: Potentiodynamische Untersuchung unterschiedlich dicker Platinschichten.	108
Abb. 6-16: Auf Schichtdicke normierte PD-Kurven von unterschiedlich dicken Pt-Proben.	109
Abb. 6-17: REM-Bilder von mit unterschiedlichen Drücken auf TP abgeschiedenem Pt.	111
Abb. 6-18: Abhängigkeit des XRD-Spektrum vom Sputterdruck bei Pt auf TP.	112
Abb. 6-19: Einfluss des Sputterdrucks auf die CV-Kurven bei Platin auf Kohlenstoffpapier.	113
Abb. 6-20: PD-RDE Messungen an einer mit 9 Pa gesputterten Pt-Probe.	114
Abb. 6-21: RDE-Messung an bei unterschiedlichen Drücken gesputterten Platinschichten.	115
Abb. 6-22: Polarisationskurven der 9 Pa-Probe	117
Abb. 6-23: Polarisationskurven von bei verschiedenen Drücken gesputterten Pt-Elektroden	118
Abb. 6-24: CV-Kurven von Pt mit variablem Ir-Anteil in 0.5M H_2SO_4 -Lösung.	119
Abb. 6-25: PD-Kurven von gesputterten PtIr-Schichten	120
Abb. 6-26: Zeitlicher Spannungsverlauf von verschiedenen PtIr-Schichten	122
Abb. 6-27: Polarisationskurven von gesputterten PtIr-Schichten	123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zuordnungstabelle für die maximale Diffusionslänge.....	26
Tabelle 2: Sputterparamter PtIr	43
Tabelle 3: Messungen der Q_{CSC} von Pt, Ir, PtIr bei verschiedenen Sputterenergien	70
Tabelle 4: Q_{CSC} von PtIr mit unterschiedlichen Pt-Leistungen	75
Tabelle 5: Brennstoffzellenarten.....	77
Tabelle 6: Verbesserung der Katalysatoreigenschaften von Platinlegierungen	84
Tabelle 7: Austauschstromdichte verschiedener Elemente für die Wasserstoffelektrode	97
Tabelle 8: ESA und ORR für unterschiedlich dicke Pt-Schichten.....	110
Tabelle 9: Stromdichten im Bereich der kinetischen Reaktion und aktive Oberfläche	116
Tabelle 10: ESA und die Stromdichten j_{ORR} und $j_{0,625V}$ für gesputterte PtIr-Schichten.	121

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström	
A	Fläche der Arbeitselektrode	
α	Durchtrittsfaktor	
AE	Arbeitselektrode	
AFC	Alkali Fuel Cell	Alkalische Brennstoffzelle
Ag	Silber	
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid	
Ar	Argon	
β	Halbwertsbreite	
BZ	Brennstoffzelle	
C	Kapazität	
c_0	Elektrolytkonzentration	
CE	Counter Electrode	Gegenelektrode
C_{GC}	Gouy-Chapman Kapazität	
C_H	Helmholtz-Kapazität	
CO	Kohlenstoffmonoxid	
C^{OX}	Konzentration der Oxidantien	
C^{RED}	Konzentration der reduzierenden Atome	
Cu	Kupfer	
CV	cyclic voltammetry	Zyklovoltammetrie
d	Durchmesser	
D	Diffusionskonstante	
DC	Direct Current	Gleichspannung
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	Methanol Brennstoffzelle
E	Elektrisches Potential	
e	Elektron	
E^0	Standardpotential	
E_0	Leerlaufspannung	
E_a	anodische Potentialgrenze	
E_b	Bindungsenergie	
E_{BZ}	Spannung an einer Brennstoffzelle	
E_c	kathodische Potentialgrenze	
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_{inc}	Mean incident kinetic energy of atoms on the substrate	Auftreffenergie der Atome
E_{ion}	Auftreffenergie der Sputtergasionen	
E_r	Reaktionsspannung	
ESA	Effective Surface Area	Elektrochemisch aktive Oberfläche
ETEK	Torray Carbon Paper	Kohlenstoffpapier
F	Faraday Konstante	
G	Gibbsche Energie (freie Enthalpie)	

GDL	Gas-Diffusion-Layer	Gasdiffusionsschicht
η	Wirkungsgrad	
HER	Hydrogen evolution reaction	Wasserstoff Entwicklungsreaktion
HOR	Hydrogen oxidation reaction	Wasserstoff-Oxidationsreaktion
i_0	Austauschstromdichte	
i_L	diffusionsbedingter Limitierungsstrom	
i_{lim}	Grenzstrom	
i_{loss}	diffusionsbedingter Strom	
Ir	Iridium	
IWE 1	Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik 1 der RWTH Aachen	
j	Stromdichte	
J	Joule	
J_{ORR}	Stromdichte der Sauerstoffreduktion	
J_{sp}	Stromdichte	
k^0	Standardgeschwindigkeitskonstante	
k_b	Boltzmann Konstante	
kT	Thermische Energie	
λ	Wellenlänge	
L	Maximale Diffusionslänge	
μ	Potential	
m_{Ar}	Masse von Argon	
MCFC	Molton Carbonate Fuel Cell	Karbonatschmelzen Brennstoffzelle
MEA	Membran-Electrode-Assembly	Verbund aus Membran und Katalysator
m_{Ir}	Atomare Masse (Iridium)	
NHE / SHE	Normal/Standard Hydrogen Electrode	Standard Wasserstoffelektrode
ORR	Oxide reduction reaction	Sauerstoffreduktionsreaktion
p	pressure	Druck
P	Power	(Sputter)-Leistung
Pa	Pascal	
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell	Phosphorsäure-Brennstoffzelle
PD	potentiodynamisch	
PDMS	Polydimethylsiloxan	
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Wasserstoff Membran Brennstoffzelle
P_{Ir}	Sputterleistung (Iridium)	
PMMA	Polymethylmethacrylat	
Pt	Platin	
PtIr	Platin-Iridium	
PtO	Platinoxid	
PtOH	Platinhydroxid	

PVD	Physical Vapor Deposition	Physikalische Dampfphasenabscheidung
θ	Austrittswinkel	
Θ	Bragg-Winkel	
Q	Ladung	
Q_{CSC}	Charge Storage Capacity	Ladungstransferkapazität
Q_{HDES}	Wasserstoffdesorptionsladung	
Q_{inj}	Injektionsladung	
R	molare Gaskonstante	
RDE	Rotating Disc Electrode	Rotierende Scheibenelektrode
REM	Raster-Elektronenstrahlmikroskop	
RF	Radio Frequency	Hochfrequenz
R_i	Ohmscher Innenwiderstand	
RRelectrode	Reference Electrode	Referenzelektrode
r_{sg}	Born-Meyer-Atomabstand	
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell	Oxidkeramische Brennstoffzelle
T	Temperatur	
TE	Testelektrode	
Ti	Titan	
TiN	Titannitrid	
T_m	Melting temperature	Schmelztemperatur
TP	Torray-Paper	Kohlenstoffpapier
T_{Gas}	Gastemperatur	
T_{sub}	Substrattemperatur	
URFC	Unitized Regenerative Fuel Cell	Aufladbare Brennstoffzelle
ν	Viskosität/Dichte	
ν_s	Spannungsvorschubgeschwindigkeit	
ω	Winkelgeschwindigkeit	
WD	Working distance	Abstand Target-Substrat
XRD	X-Ray Diffraction	Röntgenbeugungsspektrometer
ΔV_{act}	Aktivierungspolarisation	
ΔV_{conc}	Konzentrationspolarisation	
ΔV_{ohm}	Ohmsche Verluste	
Z	Zufallszahl [0;1[	

1 Einleitung

Einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeit eines Materials haben dessen Grenzflächen, also der Übergang des Materials zu einem anderen. Die bedeutendste Grenzfläche stellt zweifelsohne die Oberfläche dar. Durch spezielle Techniken oder Beschichtungen können die Eigenschaften an die Bedürfnisse des Einsatzgebietes angepasst werden. Dies können zum Beispiel Antireflex-, Rostschutz-, Benetzungs- oder Katalysatoreigenschaften sein.

Durch die Kathodenzerstäubungsprozesstechnologie (Sputtern) ist es möglich Strukturen zu erzeugen, die nur einige Atomlagen dick sind und diese durch Einstellung der Prozessparameter in die Richtung zu verändern, die für die jeweilige Anwendung eine optimierte Nutzung erlaubt. In dieser Arbeit sollen Oberflächen auf ihre Anwendbarkeit, sowohl in biologischen Systemen als Stimulationselektrode für einzelne Nervenzellen, als auch auf ihre Nutzung in der Sicherung der zukünftigen Energieversorgung, also im Bereich der Wasserstoff-Brennstoffzellen, untersucht und bewertet werden.

Als Materialien sollen die Edelmetalle Platin und Iridium betrachtet werden, die auf Grund ihrer Eigenschaften ideal für diese Anwendungen sind. Andererseits sind sie auf Grund ihrer Seltenheit und Begehrtheit so teuer, dass bei jedem Einsatz auch immer nur eine möglichst geringe Menge verwendet werden sollte. Auch hier ist die Nutzung von Dünnschichtverfahren ideal, da sie eine gerichtete Deposition von nur wenigen Nanometer dicken Schichten erlaubt, so dass wirklich nur die Oberfläche, die chemisch aktiv ist, erzeugt und wirksam wird.

Das „Biointerface“ stellt aus der Sicht der Elektrotechnik die Schnittstelle zwischen der elektrischen und der biologischen Welt dar. Hier ist es nötig, Signale, die in der Elektrotechnik meist als Elektronen übertragen werden, in eine biochemische Ionenleitung zu übersetzen. Diese Schnittstelle bilden bei elektrisch betriebenen Implantaten, wie dem Herzschrittmacher, dem Cochlea- oder Retinaimplantat, die Stimulationselektroden. An deren Grenzfläche wird durch einen elektrochemischen Prozess Ladung in die Flüssigkeit der Zellzwischenräume eingebracht, so dass es zu einer Polarisierung der Nervenzelle und damit der Auslösung eines Signals (Aktionspotential) kommt. Da dieser Prozess nicht zu einer dauerhaften Veränderung der Flüssigkeit führen darf, ist es notwendig, dass der Prozess

vollständig reversibel ist und vor allem nicht zu einer Elektrolyse führt. Es muss sich also um einen kapazitiven oder faradayschen Übergang handeln. Weiterhin müssen die Materialien bioverträglich, chemisch inert und stabil sein. Diese Eigenschaften werden hervorragend durch die Edelmetalle Platin und Iridium erfüllt.

Zudem ist während der experimentellen Tätigkeit aufgefallen, dass die gesputterten Platin-Iridiumschichten auch als Katalysatormaterial für Wasserstoff-Brennstoffzellen interessant sind. Brennstoffzellen haben das Potential, zukünftig die mobile Energieversorgung sicherzustellen. Die Verwendung von reinem Wasserstoff als Energieträger verspricht eine vollkommen klimaneutrale Erzeugung von elektrischer Energie, da als Edukt der Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff nur reines Wasser entsteht.

Dem kommerziellen Erfolg der Brennstoffzelle steht im Moment – neben der fehlenden Wasserstoffinfrastruktur – die noch relativ hohen Kosten, besonders für das Katalysatormaterial Platin, entgegen. Eine Reduktion der Platinmenge durch die Anwendung der Sputterbeschichtung bei gleichzeitiger Steigerung der Zelleneffizienz durch die Beimischung von Iridium ist ein kleiner Schritt in Richtung einer effektiveren günstigeren Brennstoffzelle und in eine „grünere“ Zukunft.

In dieser Arbeit wird zunächst der Einfluss von unterschiedlichen Prozessparametern bei der Deposition von Platin-Iridiumschichten morphologisch untersucht. Im Anschluss wird versucht, die daraus resultierenden Ergebnisse mittels Monte-Carlo-Simulation zu erklären. Nach einem kurzen Stand der Technik werden die Schichten hinsichtlich ihrer Eignung für einen Einsatz als Stimulationselektrode oder Brennstoffzellenkatalysator elektrochemisch charakterisiert und bewertet.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst grundlegende Informationen zu den Elementen Platin und Iridium und den Legierungen aus beiden Metallen gegeben. Im zweiten Abschnitt wird das Prinzip der Kathodenzerstäubung erläutert und der Einfluss der Abscheideparameter auf deponierte Schichten vorgestellt. Weiterhin werden Methoden vorgestellt mehrere Materialien gleichzeitig abzuscheiden. Als letztes wird ein Simulationsmodell für den Transport und die Abscheidung von kathodenzerstäubten Schichten vorgestellt.

2.1 Platin, Iridium, Platin-Iridium

Iridium und Platin gehören zur sogenannten Platingruppe, die ein Teil der 8. Nebengruppe im Periodensystem der Elemente ist. Diese zeichnen sich neben einer hohen Dichte und einer hohen chemischen Widerstandsfähigkeit besonders durch ihre hervorragenden Katalysatoreigenschaften aus. Die hier betrachteten Übergangsmetalle Platin und Iridium haben die Ordnungszahlen 78 und 77, weisen eine atomare Masse von 192,22 beziehungsweise 195,08 auf und liegen in elementarer Form in kubisch flächenzentrierter Struktur vor [1].

Platin ist heute nach Rhodium das zweit teuerste Edelmetall, obwohl der Name sich vom spanischen Wort *platina*, das Diminutiv von *plata* „Silber“, ableitet, da es als unerwünschter Zusatz bei der Goldförderung im 17. Jahrhundert auftauchte [2]. Es weist einen hohen Schmelzpunkt von über 2000°C auf und ist umformbar. Neben der Schmuckindustrie und der Automobilindustrie (Katalysator zur vollständigen Oxidation der Abgase, Zündkerzen) wird Platin beispielsweise für thermische Anwendungen (Heizelement, Thermowiderstand) verwendet. Zudem wird Platin auch als Stimulations- und Ableitungsmaterial bei Herzschrittmachern sowie als Katalysator in Brennstoffzellen genutzt [3].

Iridium ist wegen der Vielfarbigkeit seiner Oxidationsstufen nach dem Regenbogen (alt gr. Iris) benannt worden. Es ist eines der seltensten nichtradioaktiven Metalle und ist nur aufgrund der eher geringen Nachfrage günstiger als Platin. Es ist das zweitchteste Element, hat eine hohe Härte und mit 2450°C einen extrem hohen Schmelzpunkt. Es wird als das widerstandsfähigste Metall bezeichnet, da es sich noch nicht einmal in Königswasser lösen lässt. Allerdings ist auf Grund dieser Faktoren und der Spröde des Metalls die spanende

Verarbeitung nur schwer möglich. Iridium wird meist als Legierungsbestandteil verwendet oder als Tiegel für Hochtemperaturschmelzen [3].

Das bekannteste Beispiel für die Legierung von Platin und Iridium ist wohl das Pariser „Urmeter“ von 1889. Dieser 250 kg schwere Standard für die Definition des Meters war bis 1960 gültig und hatte einen Anteil von 90% Platin und 10% Iridium. Auch das heute noch gültige Urkilogramm, welches die Definition der Masse im metrischen System darstellt, besteht aus Platin-Iridium (PtIr). Die Forscher dieser Zeit haben erkannt, dass durch die Hinzulegierung von Iridium die Härte, Dichte und chemische Stabilität von Platin signifikant erhöht werden kann [4].

Eine Legierung von Platin und Iridium ist in jeglicher Konzentration möglich und führt zu einer Änderung des Atomabstands (Abb. 2-1) [4-6]. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Gitterkonstante mit steigendem Iridiumanteil linear abnimmt bis sie den Wert für reines Iridium erreicht.

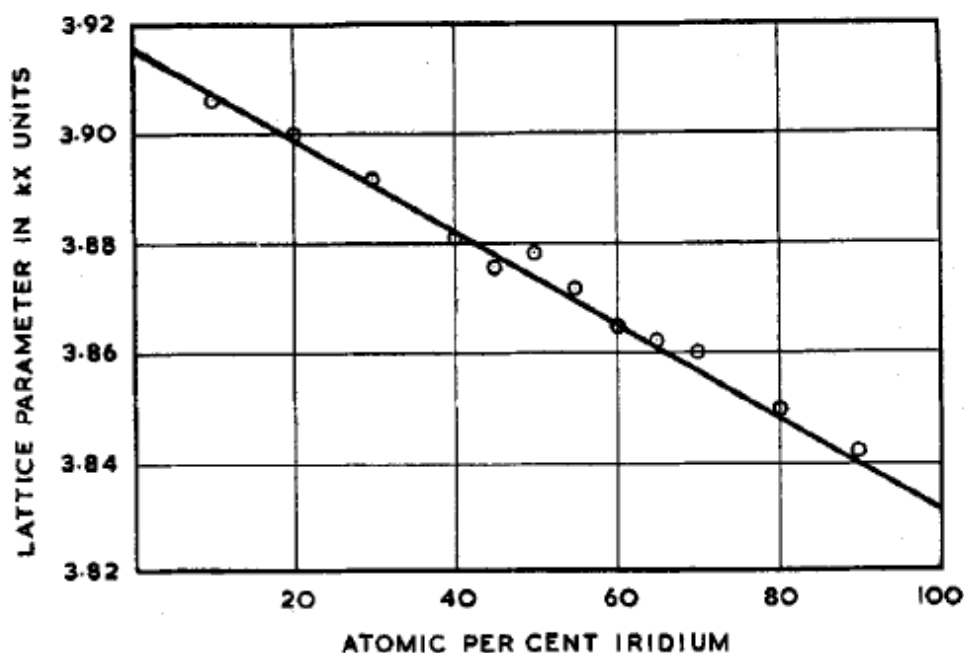


Abb. 2-1: Änderung des Atomabstands in Abhängigkeit des Iridiumanteils in PtIr (geschmiedet, Raub und Plate [7], gefunden bei Darling [4]).

Platin-Iridium-Legierungen werden heute hauptsächlich für Laborgeräte und elektrische Kontakte eingesetzt, da der Übergangswiderstand gering und die mechanische Stabilität sehr hoch ist [4;6]. Weiterhin werden legierte Platin-Iridium-Drahtelektroden zur Stimulation von Nervenzellen verwendet und sind kommerziell erhältlich.

2.2 Grundlagen der Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung (Sputtern) ist eine physikalische Dünnschichtabscheidungs-technologie (Physical Vapor Deposition, PVD), die in der Mikrosystemtechnik und Halbleitertechnologie weit verbreitet ist. Atome eines Edelgases (meist Argon) werden durch ein elektrisches Feld ionisiert und auf ein Festkörperziel (Target) beschleunigt. Durch die Stoßenergie lösen die Edelgasionen einzelne Atome oder Partikel aus dem Target heraus, welche auf dem zu beschichtenden Substrat kondensieren.

Das Verfahren weist eine hohe Reproduzierbarkeit und eine gleichmäßige Abscheiderate auf. Durch die Variation der Prozessparameter kann eine Anpassung an die zu beschichtende Probe erfolgen, so können z. B. auch Kanten sehr homogen bedeckt werden. Das Hinzufügen von reaktiven Gasen erlaubt unter anderem die Abscheidung von Oxiden oder Nitriden mit wählbarer Stöchiometrie. Es wird zwischen Diodensputtern, Hochfrequenzsputtern (Radio Frequency, RF-Sputtern) und Magnetron-Gleichspannungssputtern (Direct Current, DC-Sputtern) unterschieden. Diese Arbeit befasst sich ausschließlich mit Magnetron-Gleichspannung erzeugten Plasmen (Abb. 2-2). Hierbei wird ein Plasma zwischen dem Target und einem Anodenring gezündet. Durch Permanentmagneten (Magnetron) werden die freien Elektronen auf Kreisbahnen gezwungen. Dadurch entsteht im Bereich zwischen den Magnetpolen eine höhere Plasmadichte, die zu einem erhöhten Materialabtrag führt. Die dadurch bedingte höhere Depositionsrate und die geringen Strahlungsschäden auf dem Substrat, welche durch das über dem Target lokalisierte Plasma bedingt sind, sind die Hauptvorteile des Magnetronsputterns. Nachteile sind der ungleichmäßige Materialabtrag, der aber durch geeignete Targetgeometrie ausgeglichen werden kann. Es können nur leitende Materialien problemlos gesputtert werden. Für das Sputtern von Nichtleitern kann RF-Sputtern oder eine gepulste Spannung verwendet werden, die eine positive Aufladung des Targets verhindert, welche zu einer Abstoßung der positiv geladenen Argonionen führen würde.

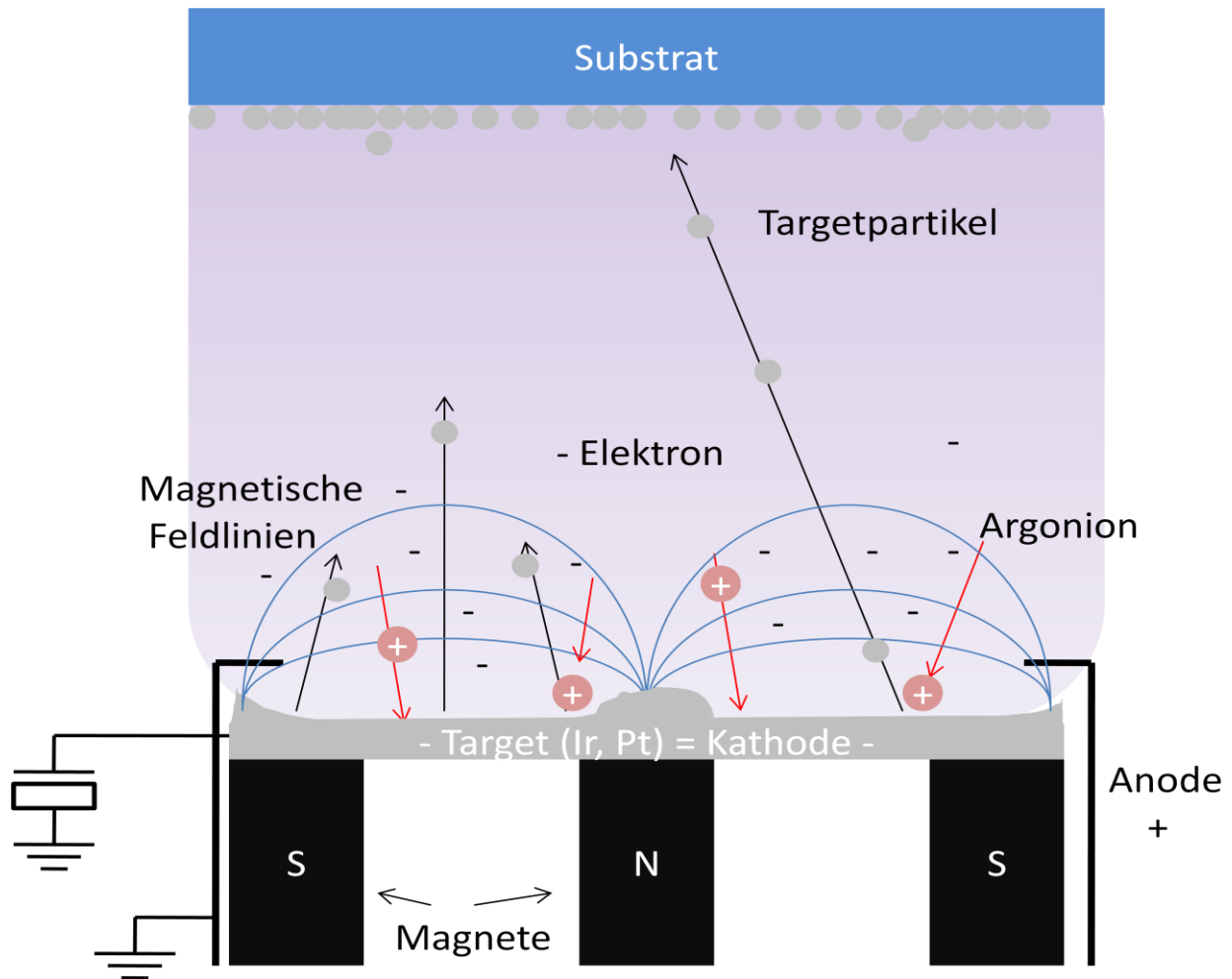


Abb. 2-2: Magnetron Sputterprozess

2.2.1 Einfluss der Sputterparameter

Das Wachstum von gesputterten Schichten wird heutzutage über das Modell von Thornton beschrieben, der die Parameter Temperatur und Sputterdruck verbunden hat [8;9]. Er hat gezeigt, dass das Schichtwachstum in Zonen (Abb. 2-3) aufgeteilt werden kann, die im Wesentlichen von dem Verhältnis zwischen Substrattemperatur und Schmelztemperatur des gesputterten Metalls abhängen (T_{Sub}/T_m).

Zone 1 ($T_{\text{Sub}}/T_m < 0,3$): Säulenwachstum mit abgerundeten Spitzen und Abständen zwischen den Säulen. Die Energie der Adatome ist so gering, dass Abschattungen das Schichtwachstum bestimmen.

Zone 2 ($0,3 < T_{\text{Sub}}/T_m < 0,5$): Breitere Säulen ohne Abstand. Dies führt zu einer glatten aber matten Oberfläche. Die gesputterten Partikel haben genug Energie für eine Diffusion entlang der Substratoberfläche.

Zone 3 ($T_{\text{sub}}/T_m > 0,5$): Globulitische gleichachsige Kristalle, deren Größe mit steigender Diffusionsenergie wächst. Hier ist die Energie hoch genug, so dass eine Diffusion im Kristallinneren auftreten kann.

Zwischen Zone 1 und 2 wird außerdem die Zone T (Transition) eingeführt, die einen Übergang zwischen den beiden Zonen darstellt und sich durch dünne („faserförmige“) Säulen mit geringen Abständen auszeichnet.

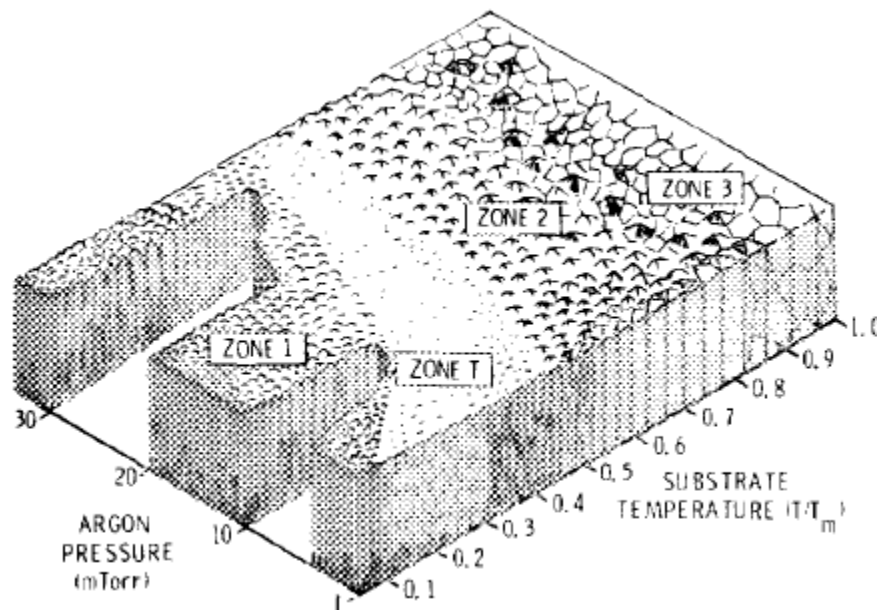


Abb. 2-3: Mikrostruktur-Zonenmodell für das Magnetron-Sputtern. Die Schichtstruktur wird je nach Sputterdruck und Verhältnis zwischen Substrat- und Schmelztemperatur des Materials in vier Zonen eingeteilt. Modell von J. Thornton aus [9].

Der Sputterdruck wirkt in Thorntons Modell wie eine Temperaturabsenkung, das heißt bei höherem Druck (~ 4 Pa Argon) kann auch bei höherer Temperatur von $T/T_m = 0,5$ noch ein Schichtwachstum der Zone 1 vorliegen. Dies führt er auf eine hohe Argonadsorption auf der Substratoberfläche zurück, die eine Oberflächendiffusion des gesputterten Metalls verhindert [9]. Heute wird dieser Effekt aber meist mit der verringerten kinetischen Energie der Adatome durch Stöße mit dem Hintergrundgas erklärt [10].

Der Druck und Fluss des Sputtergases ist für die Plasmadichte entscheidend, wobei nur jedes 1/100.000 Gasatom tatsächlich ionisiert ist. Durch den Druck wird maßgeblich die freie Weglänge der gesputterten Teilchen bestimmt [11]:

$$\lambda = \frac{k_b * T_{Gas}}{\sqrt{2} * d * p} \quad (2.1)$$

Hier ist k_b die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur des Gases, d der Moleküldurchmesser und p der Gasdruck.

Eine Vergrößerung des Abstands zwischen Target und Substrat bewirkt das Gleiche wie eine Erhöhung des Druckes. Die statistische Wahrscheinlichkeit von Stößen wird erhöht und die Energie, mit der Adatome die Substratoberfläche erreichen, sinkt. Für Berechnungen oder Simulationen des Sputterprozesses wird üblicherweise der Druck (p) mit dem Abstand zwischen Target und Substrat (WD) multipliziert. Dieses so genannte Druck-Abstands-Produkt ist von J. H. Keller und R. G. Simmons 1974 für die Modellierung von RF-Sputterprozessen entwickelt worden [12].

$$r = \Phi_0 \frac{p_0 * WD_0}{p * WD} \left[1 - \exp\left(-\frac{p * WD}{p_0 * WD_0}\right) \right] \quad (2.2)$$

Glg. (2.2) zeigt die Sputterrate (r), die sich aus dem Keller-Simmons-Modell ergibt, wobei p_0 und WD_0 charakteristische Konstanten des Abstands-Druck-Produktes und Φ_0 die Anzahl der gesputterten Partikel pro Zeit und Fläche sind [13]. Die Formel ist in den letzten Jahren noch mal von Palmero um die Targettemperatur (T_k) und Substrattemperatur (T_{Sub}) erweitert und an Hand der Sputterraten von Aluminium, Silizium, Vanadium, Chrom, Germanium, Tantal und Wolfram überprüft worden [13;14].

$$r = \frac{\Phi_0}{\frac{WD * p * \sigma}{k_b * (T_k - T_{Sub})} + 1} * \frac{(T_k / T_{Sub}) - (T_k / T_{Sub})^{-\frac{WD * p * \sigma}{k_b * (T_k - T_{Sub})}}}{(T_k / T_{Sub}) - 1} \quad (2.3)$$

σ ist der Durchmesser der Sputteratome bei elastischen Streuungen. Turner hat gezeigt das das Abstands-Druck-Produkt auch für DC-Magnetron-Sputterprozesse gültig ist [15].

Die Geschwindigkeit der Partikel ist proportional zur Beschleunigungsspannung, die die ionisierten Edelgasatome durchlaufen. Diese vermindert sich durch inelastische Stöße mit Atomen des Sputtergases.

Die Streuung der Einfallswinkel auf dem Substrat ist relativ klein, was dazu führt, dass das Wachstum von Säulenstrukturen begünstigt wird. Die Substrattemperatur ist meist viel

kleiner als die Schmelztemperatur der gesputterten Metalle, was zu einer geringen Diffusionsneigung der Adatome führt [9].

2.2.2 Co-Sputtern

Unter Co-Sputtern wird die gleichzeitige Deposition von mehreren Festkörpermaterialien in einem Kathodenzerstäubungsprozess verstanden. Diese kann mittels zwei Targets geschehen, die auf ein Substrat gerichtet sind [16] oder durch das Bewegen der zu bedampfenden Probe durch den Aufdampfkegel verschiedener Targets [17;18]. Alternativ kann auch ein Target aus unterschiedlichen Materialien verwendet werden [6;19-21]. Selbach hat gezeigt, dass, wenn Platin unsymmetrisch auf ein Iridiumtarget gelegt wird, ein Gradient der Konzentration zwischen Platin und Iridium im Substrat entsteht [6]. Kuribiyashi hat Iridiumplättchen auf ein Platintarget gelegt und kann über deren Menge die Konzentration im Substrat einstellen [19], bei T. You sind es Platinpellets auf einem Kohlenstofftarget [21]. X. Yu hat ein Platintarget mit einer Rutheniumplatte teilweise abgedeckt und kann so Legierungen sputtern [20].

Häufig ist ein Gradient der einzelnen Materialien auf der Probe zu finden, der auf einem schrägen Aufdampfwinkel beruht [22] oder, bei rotierendem Substratteller, durch spezielle Blenden zwischen Target und Substrat erreicht wird [23]. Dies kann erwünscht sein, um in einem Aufdampfprozess eine kombinatorische Verteilung auf der Probe zu erreichen, welche es erlaubt, die Eigenschaften verschiedener Legierungen nach nur einer einzigen Beschichtung zu vergleichen, um so Anlagenzzeit und Edelmetallverbrauch zu reduzieren.

2.2.3 Simulation des Magnetronsputterns

Die Entwicklung neuer Methoden zur Analyse des Schichtwachstums von dünnen PVD-Schichten macht es möglich, ein immer detaillierteres Modell des Sputterprozesses zu entwickeln. Hierbei werden für die Simulation meist zwei Prozesse unterschieden: Zum einen das Herauslösen der neutralen Partikel aus dem Target und deren Transport durch die Sputterkammer; zum anderen das Schichtwachstum auf dem Substrat. Letzteres ist selbstverständlich vom Transport abhängig.

Die hier vorgestellte Transport- und Abscheidemodell des Magnetronsputters von Platin-Iridium mittels Monte-Carlo-Methoden beruht auf Ergebnissen von Wessling et al. zur Abscheidung von Iridium [24].

2.2.3.1 Transportmodell

Die Simulation berechnet den Transport von gesputterten Teilchen vom Target durch die Gasphase zur Oberfläche des Substrats. Dabei werden der Winkel, die Energie und die XY-Position berechnet. Wenn ein Teilchen auf dem Substrat auftrifft oder den Berechnungsbereich verlässt (also z. B. die Kammerwand trifft) wird das nächste Teilchen betrachtet. Während des Transports wird berechnet wie häufig ein Sputteratom mit einem Atom des Sputtergases Argon zusammentrifft und dadurch abgelenkt und gebremst wird. Nach jedem Stoß entstehen also neue Winkel und Geschwindigkeitswerte. Als Eingangswerte dienen der Target-Substrat-Abstand, die Beschleunigungsspannung und der Kammerdruck. Die Transportsimulation liefert den Auftreffort und -winkel sowie die Energie der Adatome.

Für Details des Simulationsprozesses sei hier auf die Dissertation von Wessling verwiesen [25]. Als Ausgangspunkt für das Transportmodell ist der Abtrag des Iridium-Targets herangezogen worden. Es ist angenommen worden, dass die Sputtergasionen senkrecht auf das Target auftreffen mit einer Energie (E_{ion}), die 73,3% der Spannung zwischen Kathode und Anode entspricht, da viele durch Stöße abgebremst werden oder erst sehr nah am Target ionisiert werden [26]. Die Energieverteilung der gesputterten Atome ist nach der Formel von Thompson berechnet worden [27;28]:

$$f(E) = \frac{1 - \sqrt{\frac{E_b + E}{\Delta E_{ion}}}}{E^2(1 + E_b/E)^3} \quad (2.4)$$

Hierbei ist E_b die Bindungsenergie von Iridium (5,8 eV), ΔE_{ion} berechnet sich aus atomaren Massen des Sputtergases Argon m_{Ar} (39,948) und des Targetatoms Iridium m_{Ir} (192,22):

$$\Delta E_{ion} = \frac{4m_{Ar}m_T}{(m_{Ar} + m_{Ir})^2} * E_{ion} \quad (2.5)$$

Für die Simulation ist die Energie der gesputterten Atome als Zufallsfunktion von $0 \leq Z < 1$ berechnet worden [29]:

$$E = \frac{E_b \Delta E_{ion} \sqrt{Z}}{E_b + \Delta E_{ion} (1 - \sqrt{Z})} \quad (2.6)$$

Weiterhin ist die Annahme gemacht worden, dass die Austrittswinkel (θ) einer Cosinusfunktion entlang des Erosionsgrabens des Targets entsprechen [30;31]:

$$f(\theta) = \cos \theta \left(1 + 0,488 \ln \left(\frac{m_{Ir} E_{ion}}{m_{Ar} E_b} \right) - 2,44 \right) \cos^2 \theta \quad (2.7)$$

Ein variables Hartschalenmodell wird zur Berechnung der mittleren freien Weglänge (Glg. (2.1)) und der elastischen Stöße zwischen Argon und dem Sputteratom herangezogen [32]. Dabei wird der Atomdurchmesser d durch den Born-Meyer Atomabstand ersetzt, der auf dem abstoßenden Potential auf Grund des Pauli-Prinzips beruht [33]:

$$r_{sg} \cong -\frac{2}{b_{Ar} + b_T} \ln \frac{E}{\sqrt{A_{Ar} A_T}} \quad (2.8)$$

Hierbei sind b und A die Born-Meyer Parameter von Argon und dem Target. Für die freie Weglänge wird in der Simulation also die folgende Formel genutzt, wobei Z wieder eine Zufallszahl kleiner eins ist:

$$\lambda = -\frac{k_b T}{r_{sg}^2 \pi * p} \ln Z \quad (2.9)$$

Der Kollisionsquerschnitt verändert sich entsprechend der kinetischen Energie der Sputteratome und die Energie der Argon-Atome entspricht der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Der Energieverlust δ wird mit folgender Formel berechnet [32]:

$$\delta = \frac{m_{Ir}^2 + m_{Ar}^2 - 2m_{Ir}m_{Ar}(1 - 2\sqrt{Z})^2}{(m_{Ir} + m_{Ar})^2} \quad (2.10)$$

Auch hier ist Z eine Zufallszahl [0;1]. Die minimale Energie der Sputteratome entspricht deren thermischer Energie und diese Partikel werden gemäß einer Brownschen Zufallsbewegung simuliert [34].

Das Transportmodell ist anhand des Sputterprofils der Nordiko 2550 Sputteranlage des IWE 1 überprüft worden. Das Depositionsprofil auf 100 mm großen Siliziumwafern konnte mittels der Simulation gut nachgebildet werden. Die Simulation des Einfallswinkels hat gezeigt, dass unabhängig von Druck, Abstand und Leistung alle Winkel vorkommen, wobei der Durchschnittswinkel zwischen $28,9^\circ$ und $31,3^\circ$ liegt. Dies allein schon führt zu geometrischer Abschattung und dem Wachstum von porösen Schichten [24].

Allerdings muss die Auftreffenergie noch mit in das Modell einbezogen werden, wobei der Einfluss der Parameter Druck und Abstand sehr deutlich wird. Entsprechend dem Keller-Simmons-Modell wird der Druck mit dem Abstand zwischen Target und Substrat multipliziert. Die Auftreffenergie in Abhängigkeit des Druck-Abstandsprodukts ist in Abb. 2-4 dargestellt.

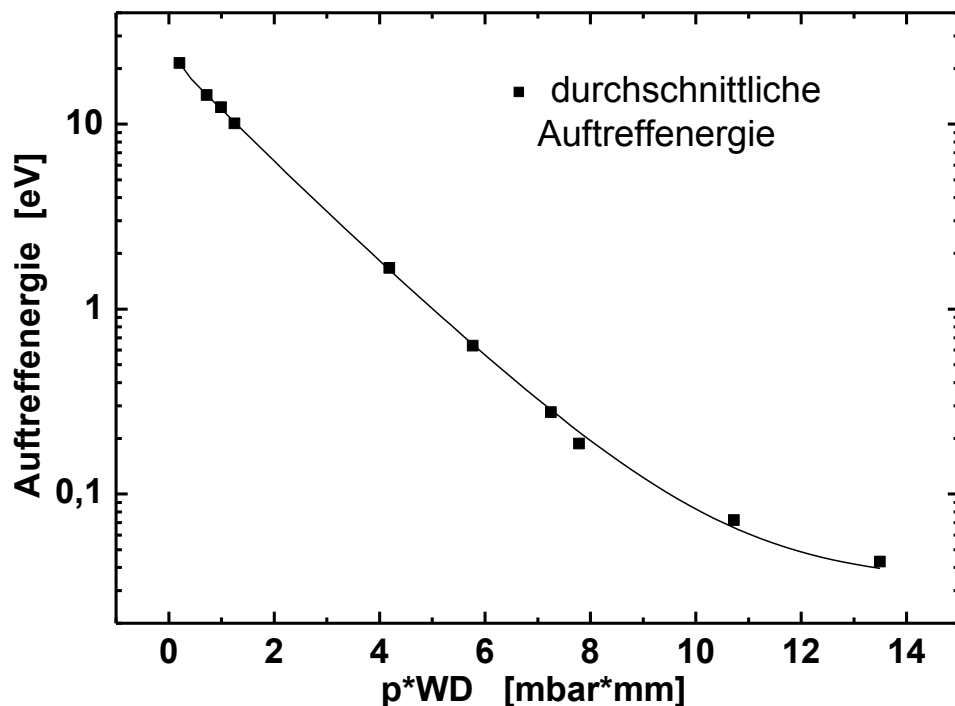


Abb. 2-4: Simulation der Auftreffenergie als Funktion des Druck-Abstands-Produkts [24]

Hier ist deutlich zu erkennen, dass durch die höhere Stoßwahrscheinlichkeit bei größeren Drücken oder Abständen die Energie der Adatome zuerst exponentiell abnimmt und dann in Sättigung geht, wenn der größte Teil der Atome nur noch thermische Energie besitzt. Der Effekt der Beschleunigungsspannung wird hier nicht gezeigt. (In der Simulation ist die kleinste mögliche Spannung verwendet worden.) Eine Erhöhung führt zu einer höheren Geschwindigkeit des gesputterten Partikels und damit zu einer größeren freien Weglänge.

Der aus der Transportsimulation gewonnene Parametersatz von 16.000 Adatomen mit deren Auftreffwinkel, -ort und -energie wird in die Wachstumssimulation übernommen.

2.2.3.2 Simulation des Wachstums von Mikrostrukturen

Die Transportsimulation stellt, wie in Kapitel 2.2.3.1 beschrieben, einen Satz von Atomen mit Energie, Position und Winkel zur Verfügung, die die Oberfläche des Substrats erreichen. Es wird das Wachstum der Schicht in zwei Dimensionen simuliert, wobei davon ausgegangen wird, dass es sich um kubisch flächenzentriertes Wachstum in den Raumrichtungen [111] und [220] handelt. Als Substrat ist in erster Näherung ein perfekter Einkristall mit der gleichen Struktur angenommen worden.

Das Wachstum ist hier auf Grund der niedrigen Substrattemperatur (T_{sub}) von maximal 85°C, was einem Verhältnis zur Schmelztemperatur (T_m) von $T_{\text{sub}}/T_m \approx 0,1$ entspricht, als ein Zone-1-Modell nach Thornton zu sehen, bei dem es nicht zu einer hohen Oberflächenrekonstruktion kommt [9]. Es wird von einem Volmer-Weber- oder Stranski-Krastanov-Inselwachstum der ersten Atome ausgegangen. Eine weitere Deposition von Atomen führt zu einer Vergrößerung der Keime und dem Entstehen von Kanälen zwischen diesen [35;36]. Die geringe Oberflächendiffusion auf Grund der niedrigen Temperatur sowie Abschattungseffekte führen dazu, dass die Schicht in Säulenform wächst. Die Abschattungseffekte treten auf, da die Atome zum Großteil nicht senkrecht zum Substrat auftreffen und führen dazu, dass hervorstehende Strukturen mehr Material hinzubekommen als niedrige.

Bei der Anlagerung treten im Wesentlichen vier Effekte auf, die für die Simulation berücksichtigt wurden und im Nachfolgenden beschrieben werden:

- Gerichtete Oberflächendiffusion
- Isotrope Oberflächendiffusion
- Resputtern
- Gitterreorganisation

Bei der gerichteten Diffusion kann das Adatom auf Grund seines Auftreffwinkels und seiner Energie bei entsprechender Substratgeometrie bis zu 10 nm auf der Oberfläche diffundieren, bis es auf eine Gitterstufe trifft. Wenn der Auftreffwinkel sehr steil, die Auftreffenergie aber gering ist, kommt es zu einer isotropen Diffusion, deren Richtung zufällig ist. Bei der Diffusion wird vorausgesetzt, dass das Kristallsystem versucht, die Oberflächen- und Bindungsenergie zu minimieren. Daher muss nach der Diffusion eine Vergrößerung der

Anzahl der nächsten Nachbaratome erfolgen. Atome, die nur noch ihre thermische Energie haben, können maximal einen Gitterplatz weiter relaxieren. Die Simulation wählt die Diffusionslänge aus folgender Zuordnungstabelle aus [25]:

Tabelle 1: Zuordnungstabelle für die maximale Diffusionslänge(L) [Gitterplätze] bei der Simulation von gesputterten Ir-Schichten in Abhängigkeit von Auftreffenergie (E_{inc}) und -winkel (θ).

θ [°] \ E_{inc} [eV]	kT	$kT < E_{inc} \leq 20$	> 20
< 20	$L_{isotrop}=1$	$L_{isotrop}=0,94 \cdot E_{inc}+2$	$L_{isotrop}=20$
$20 \leq \theta < 50$	$L_{isotrop}=1$	$L_{gerichtet}=0,94 \cdot E_{inc}+6$	$L_{gerichtet}=24$
$50 \leq \theta < 75$	$L_{isotrop}=1$	$L_{gerichtet}=0,94 \cdot E_{inc}+8$	$L_{gerichtet}=26$
≥ 75	$L_{isotrop}=1$	$L_{gerichtet}=0,94 \cdot E_{inc}+10$	$L_{gerichtet}=28$

Die Diffusion auf [220]-Flächen ist etwa um zwei Drittel kleiner als auf [111]-Flächen [37;38]. Die Bindungsenergie auf dem Substrat ist noch weit geringer, so dass hier die Diffusionslänge verdoppelt wurde, was das typische Inselwachstum hervorbringt.

Bei hoher Energie (>20 eV) und einem Auftreffwinkel zwischen 10° und 60° kann das Adatom ein bereits gebundenes Atom aus der Oberfläche des Substrats herausschlagen (Resputtern) [39]. Die Wahrscheinlichkeit ist bei einem Winkel von 40° und einer Energie von 50 eV am höchsten.

Weiterhin kann es sein, dass Energien von mehr als 3 eV zu einer lokalen Erhitzung des Substrats führen (thermal spike), so dass es zu einer Gitterreorganisation und dem Auffüllen von Fehlstellen kommt [40]. Hierbei werden je nach Auftreffenergie Atome aus dem Umfeld des auftreffenden Atoms in eine Position mit höherer Ordnung, also geringerer Oberflächenenergie, verschoben. Dieser Effekt ist unabhängig von der Kristallorientierung.

Die Resultate dieser Simulation werden in den Abb. 2-5 gezeigt:

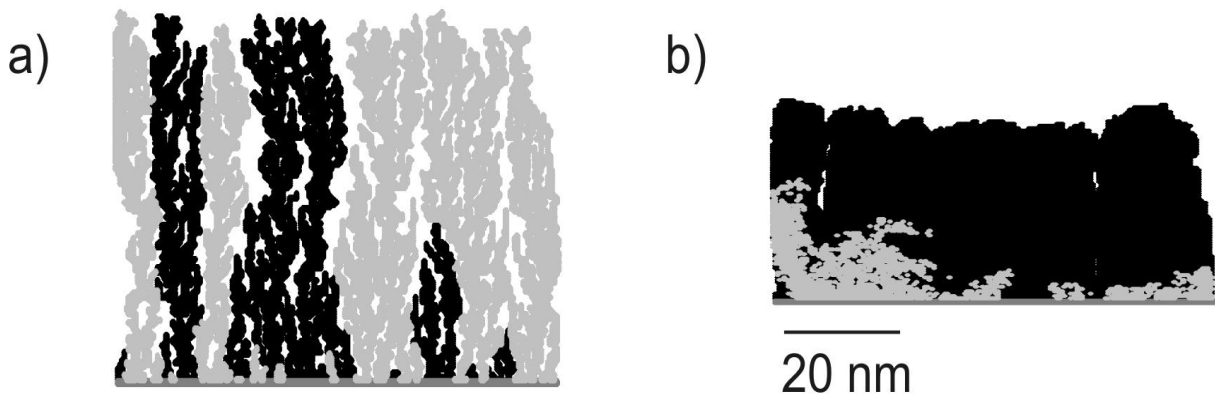


Abb. 2-5: Simulationsergebnisse für Iridiumabscheidungen mit niedriger (a 0,43 eV) und hoher Energie (b 10,2 eV) [25]. Die grauen Punkte symbolisieren Iridiumatome in einem [220]-Gitter, während die schwarzen für Ir-Atome in [111]-Richtung stehen.

Auf der rechten Seite (Abb. 2-5 b) ist die Simulation einer Schicht gezeigt, die bei einem Abstand von 78 mm, einem Druck von 2 Pa und einer Leistung von 180 W abgeschieden worden ist. Die Transportsimulation liefert eine durchschnittliche Auftreffenergie von 10,2 eV. Die linke Seite zeigt eine Schicht, die ebenfalls mit einem Abstand von 78 mm und 180 W gesputtert worden ist, allerdings bei einem Druck von 15 Pa. Hier haben über 99% der auftreffenden Atome all ihre kinetische Energie verloren, so dass sie nur noch die thermische Energie von $kT = 0,43$ eV haben. Deutlich ist zu erkennen, dass die Schicht, deren Atome eine hohe Auftreffenergie haben, sehr kompakt und dicht ist. Trotzdem sind noch breite Säulen zu erkennen. Die Kristallorientierung ist auf der Substratoberfläche zufällig zwischen [111] und [220]-Orientierung verteilt. Auf Grund der größeren Diffusionslänge der Atome auf den [111]-Oberflächen breiten sich diese Kristalle stärker aus und überwachsen die [220]-Keime, so dass an der Oberfläche der Probe nur noch die [111]-Richtung vorhanden ist. Bei der Simulation der Schicht mit der geringen Auftreffenergie (Abb. 2-5 a) fällt auf, dass sich eine sehr poröse offene Schicht entwickelt. Die geringe Oberflächendiffusion führt dazu, dass es kaum Reorganisationen in eine Bindung höherer Ordnung gibt; die Adatome verbleiben auf den Stellen auf denen sie auftreffen. Die Verteilung der Kristallrichtungen ist zufällig und beinahe gleich.

Wessling hat nachgewiesen, dass für jede simulierte Schicht eine mittlere Anzahl von freien Gitterstellen berechnet werden kann, die direkt mit dem Ladungsträgereintrag von Iridiumschichten in flüssigen Elektrolyt korreliert [25]. Es ist also möglich, aus der Simulation eine Vorhersage auf das Verhalten von gesputterten Schichten in flüssigen Elektrolyten zu

treffen. Eine geringe Auftreffenergie von gesputterten Atomen auf das Substrat führt zu einer hohen Porosität der entstehenden Iridiumschicht, die ein gutes Eindringen des Elektrolyten erlaubt und eine große elektrochemisch aktive Oberfläche darstellt.

In dieser Arbeit wird untersucht werden, ob die hier vorgestellte Simulation auch auf gesputterte Platin- und Platin-Iridiumschichten übertragbar ist. Weiterhin soll überprüft werden, ob diese Schichten ebenfalls bei geringer Auftreffenergie die höchste Oberfläche und das stärkste elektrochemische Signal in unterschiedlichen Elektrolyten zeigen.

3 Geräte und Methoden

3.1 Sputtern

Alle in dieser Arbeit verwendeten Schichten sind mit einer Nordiko 2550 Top-down Sputteranlage abgeschieden worden. Als Targets sind Platin, Iridium und Titan mit einer Reinheit von 99,999% und einem Durchmesser von sechs Zoll (152,4 mm) eingebaut. Vor jedem Prozess ist die Anlage mittels einer Drehschieber- und einer Kryopumpe auf einen Basisdruck von mindestens $8 \cdot 10^{-6}$ mbar abgepumpt worden. Als Prozessgase stehen Argon, Stickstoff und Sauerstoff mit einer Reinheit von 99,999% zur Verfügung, die mittels UNI Massenflussreglern eingestellt werden. Hierbei dient meist Argon als Sputtergas, während Sauerstoff und Stickstoff für reaktive Sputterprozesse beigemischt werden. Zur Einstellung des Prozessdrucks kann die Saugleistung der Kryopumpe über ein Plattenventil reduziert werden und mit einem MKS Baratron kapazitiven Druckmessumformer gemessen werden. Zur DC-Plasmaerzeugung haben ein MKS MDX 10 Generator und ENI RPG 100 Generator zur Verfügung gestanden.

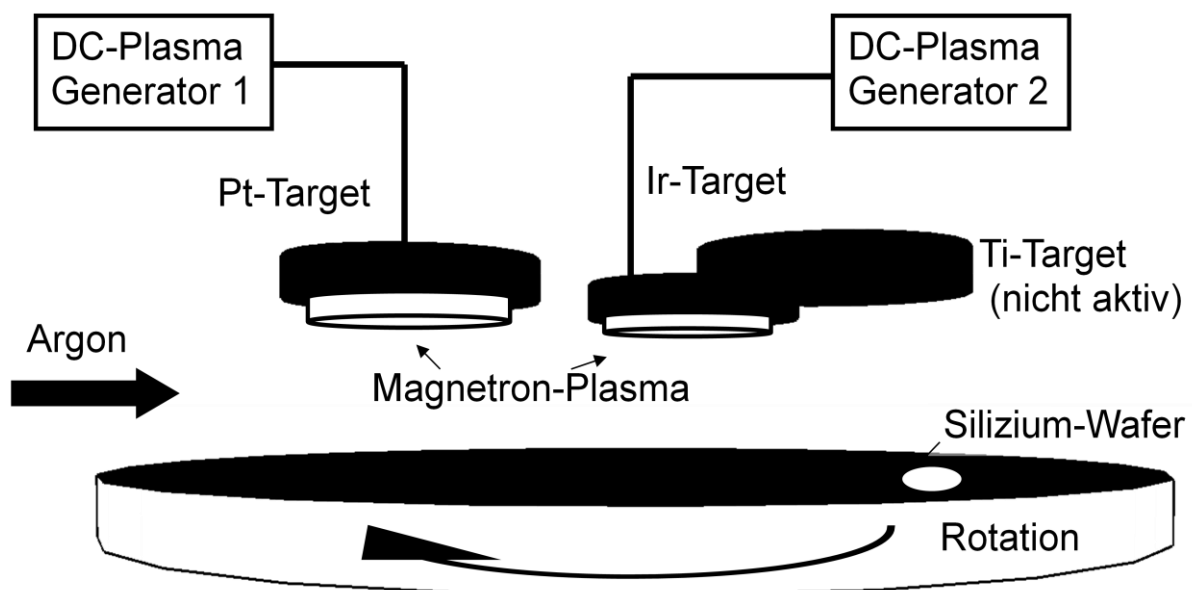


Abb. 3-1: Schemazeichnung des Co-Sputterprozesses

Die Schichten sind zum einen auf Glas-Objektträger, zum anderen auf [100]-Siliziumwafer mit natürlichem Oxid aufgedampft worden. Um die Haftung der Edelmetallschichten zu erhöhen, ist vor deren Aufbringen eine 25 nm Titan Haftschrift gesputtert worden. Diese ist

bei niedrigem Druck (4 Pa) und mittlerer Leistung (250 W) erzeugt worden. Für alle Abscheidungen ist der Abstand zwischen Target und Substrat konstant bei 78 mm gehalten worden. Der Argonfluss ist immer auf 100 sccm eingestellt worden. Die Substrate haben mit einer Geschwindigkeit von acht Umdrehungen pro Minute unter den Targets rotiert. Eine schematische Darstellung des Co-Sputterprozesses ist in Abb. 3-1 dargestellt. Die Schichtdicken sind mittels eines Tencor P10 Profilometers bestimmt worden.

3.2 Morphologische Untersuchungsmethoden

Zur Charakterisierung der Schichten hat neben dem oben erwähnten Profilometer weiterhin ein Zeiss Gemini Raster-Elektronenstrahlmikroskop (REM) mit integrierter Einheit für energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) zur Verfügung gestanden. Die maximale Energie beträgt 10 keV und die maximale Auflösung ist 200.000 fach. Zur Analyse der Gitterstruktur ist ein Panalytical X'Pert MPD Röntgenbeugungsspektrometer (XRD) mit Kupfer-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) und PIXcel detector benutzt worden. Das XRD-Maximum und die Signalbreite ist mittels der Pseudo-Voigt-Funktion ermittelt worden [41]. Zur Bestimmung des Gitterabstands ist die Bragg-Gleichung (3.1) verwendet worden:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta} \quad (3.1)$$

Der Gitterabstand d berechnet sich aus der Wellenlänge λ , dem Bragg-Winkel Θ und der Brechungsordnung n . Die Zellparameter sind mit der „Unitcell“-Software durch nichtlineare Regression ermittelt worden [42]. Dabei wird die Kristallgröße D mit der Scherrer-Formel bestimmt (3.2):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad (3.2)$$

Hierbei ist k die Scherrerkonstante, und $\beta = \sqrt{\beta_s^2 - \beta_y^2}$ ist die Halbwertsbreite (β_s und β_y sind die Halbwertsbreiten der untersuchten Probe und einer Referenzprobe).

3.3 Elektrochemische Messungen

Zur elektrochemischen Untersuchung der gesputterten Schichten hat ein EG&G PAR 283 Potentiostat, der mittels Corr-Ware Software gesteuert wird, gedient. Für die zykelvoltammetrischen (cyclic voltammetry CV) und quasistationären potentiodynamischen

(PD) Messungen ist zum einen eine Standard Dreielektroden EG&G Glaszelle als auch eine selbst hergestellte PMMA-Zelle mit geringerem Serienwiderstand verwendet worden (Abb. 3-2). Unstrukturierte mit dem zu untersuchenden Material besputterte Objektträger sind als Arbeitselektrode verwendet worden. Die Objektträger werden gegen eine mit einem O-Ring gedichtete 0.503 cm^2 Öffnung in der Wand der Messzelle gepresst, so dass diese Fläche des zu untersuchenden Materials mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt. Als Gegenelektrode ist ein zu einer Spule gedrehter Platindraht verwendet worden. Die Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode hat sich in einer Küvette befunden, deren Öffnung 3 cm von der Oberfläche der Arbeitselektrode entfernt war. Die Ag/AgCl-Referenzelektrode besitzt einen Offset von 0.2 V zu der Normal-Wasserstoffelektrode. Als Elektrolyt für Stimulationselektrodenmaterialanwendungen ist ungepufferte Natriumchloridlösung (0,9%) verwendet worden. Für Untersuchungen an katalytischen Materialien für Brennstoffzellen ist 0,5 M Schwefelsäure genutzt worden. Alle CV-Kurven sind mit einer Scanrate von 100 mV/s in Argon gespülten Elektrolyten gemessen worden. Zur Bestimmung der aktiven Platinoberfläche ist die Ladung einer Monolage Wasserstoff als $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ angenommen und die Fläche gemäß Wee berechnet worden [43]. Die potentiodynamischen Messungen sind mit einer Scanrate von 1 mV/s in Sauerstoff gespültem Elektrolyten durchgeführt worden. Drehscheiben- (Rotating Disc Electrode, RDE) Messungen sind ebenfalls mit Sauerstoff gespülter 0,5 M Schwefelsäure in einer EG&G PARC, Modell 616 Testzelle mit bis zu 2400 U/min durchgeführt worden. Der Messbereich liegt zwischen 0,8 V und 0,2 V bei einer Schrittgeschwindigkeit von 10 mV/s. Die Messungen sind bei Raumtemperatur (22°C) durchgeführt worden.

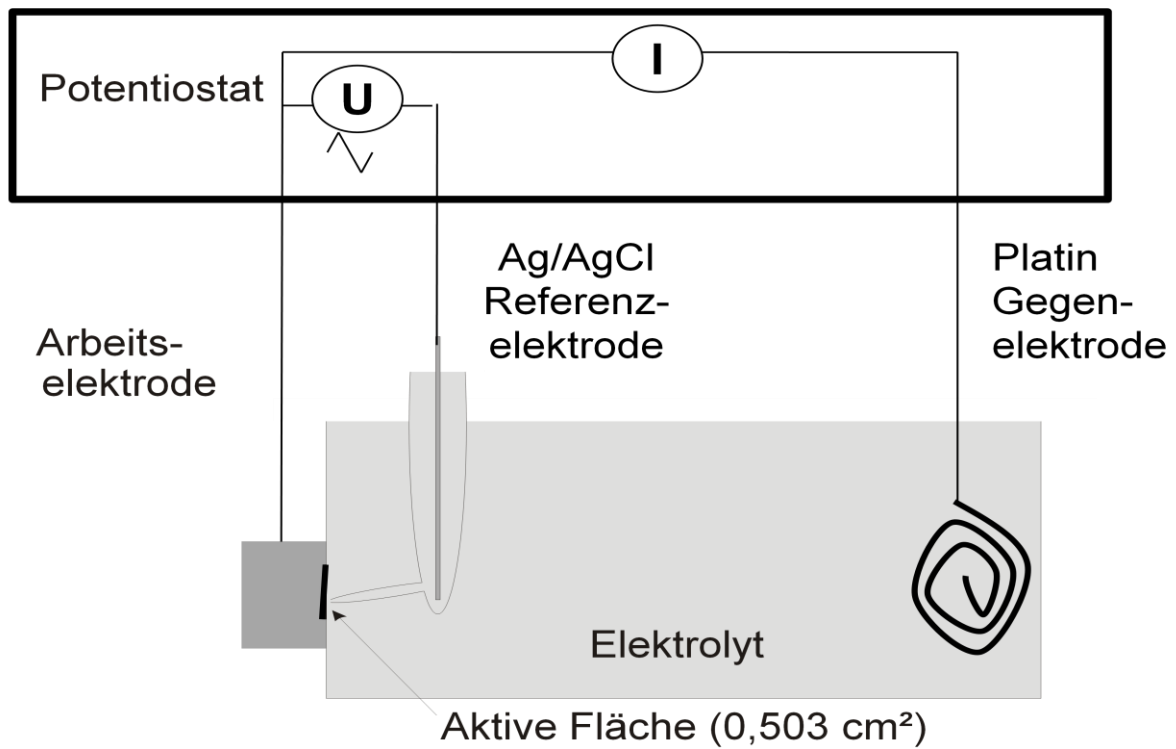


Abb. 3-2: Elektrochemische Zelle

Messungen von Schichten für Anwendungen in Brennstoffzellen sind am „Directorate-General Joint Research Centre“ in Petten in den Niederlanden durchgeführt wurden. Die hierfür benutzte „Easy Test Cell“ wird in Kapitel 6.3 vorgestellt und ist in der Literatur detailliert beschrieben [44-46].

4 Morphologische Ergebnisse

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung der abgeschiedenen Schichten mittels physikalischer Analysemethoden. Zuerst ist der Einfluss der Prozessparameter auf reine Platinschichten im Hinblick auf Kristallstruktur und Porosität mittels XRD und REM untersucht worden. Weiterhin sind co-gesputterte Platin-Iridiumschichten mittels REM-Bildern, XRD-Kurven und EDX charakterisiert worden. Hierbei ist besonders auf den Einfluss unterschiedlicher Sputterleistung der Targets auf die resultierenden Schichten geachtet worden. Die Schichten werden mit reinen Platin und Iridiumschichten verglichen. Weiterhin ist mittels Monte-Carlo Methode versucht worden das Schichtwachstum der PtIr-Dünnschichten zu simulieren.

4.1 Platin

Zur Untersuchung der Eigenschaften von Platin-Schichten sind die Parameter Leistung, Druck und Schichtdicke variiert worden.

4.1.1 Leistungsabhängigkeit

Als erster Schritt zur Herstellung vergleichbarer Proben ist eine Untersuchung der Depositionsrates in Abhängigkeit von der Leistung notwendig gewesen. Hierzu sind Depositionen bei hohem Druck von 9 Pa mit unterschiedlicher Leistung zwischen 50 W und 1750 W durchgeführt worden. Die gemessene Schichtdicke ist durch die Depositionszeit geteilt worden, um die Depositionsrate zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-1 zusammengefasst. Die Größe der Fehlerbalken ist auf Messungenauigkeiten zurückzuführen, welche auf den rauen Oberflächen der Substrate und zum Messzeitpunkt nicht idealen Umgebungsbedingungen beruhen und pauschal mit 10 nm angenommen worden sind. Hierbei sind unterschiedliche Sputterzeiten gewählt worden, um den Materialverbrauch zu minimieren und trotzdem immer eine Schicht von mehr als 100 nm für genaue Messungen zu erhalten.

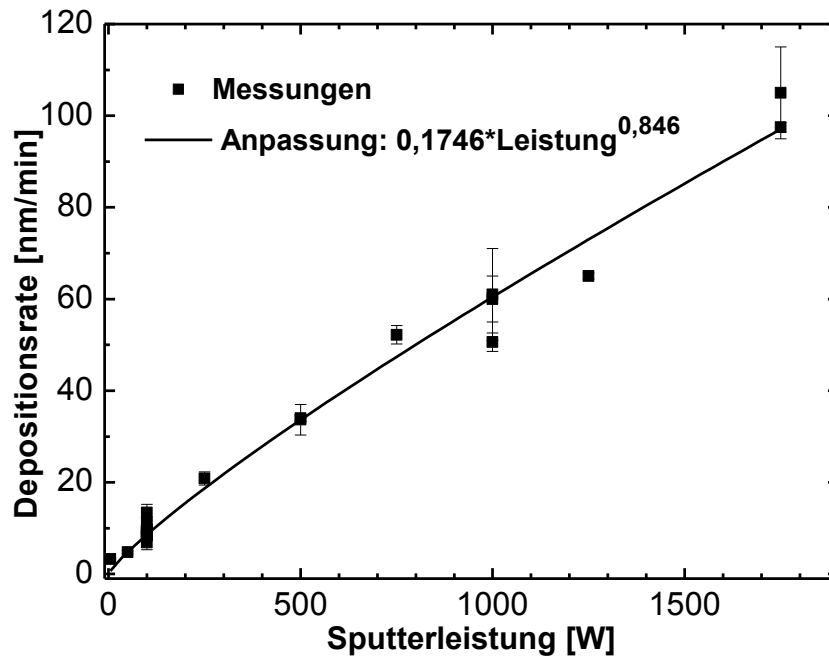


Abb. 4-1: Sputterrate von Pt in Abhängigkeit der Leistung bei einem Druck von 9 Pa und einem Target-Substratabstand von 78 mm.

Den Punkten ist eine nichtlineare Kurve mittels Origin iterativ angepasst worden (Formel (4.1)):

$$y(W) = a * Leistung^b \quad (4.1)$$

100 Iterationen liefern als Werte für a 0,1746 und für b 0,846. Das Wachstumsverhalten von Platin mit steigender Sputterleistung wird also über eine Wurzelfunktion beschrieben und ist nicht ganz linear. Das Wachstumsverhalten wird im Folgenden anhand der REM-Bilder näher betrachtet (Abb. 4-2).

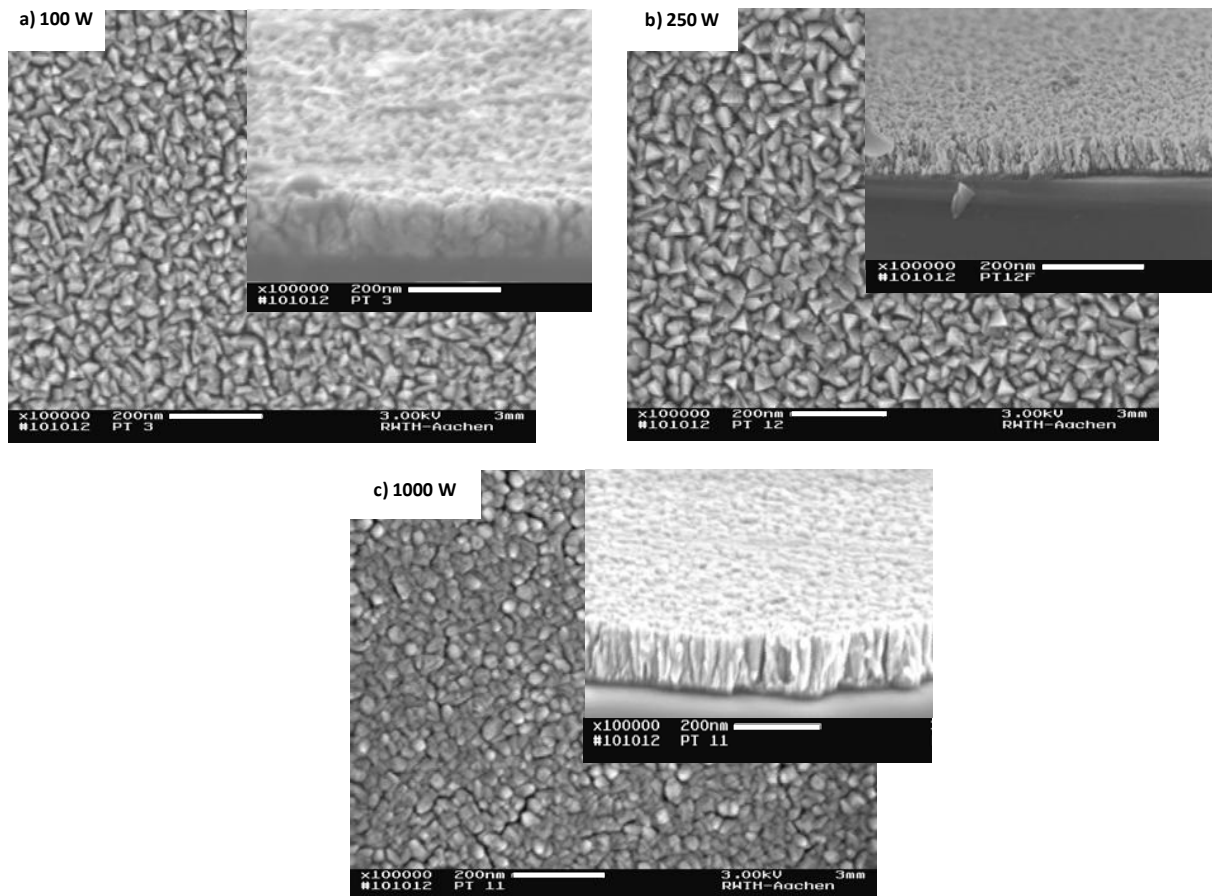


Abb. 4-2: REM-Bilder von mit unterschiedlichen Leistungen gesputterten Platinschichten.
 Die großen Bilder zeigen eine Aufsicht auf die Proben (a) 100 W, b) 250 W, c) 1000 W) und die überlappenden kleinen Bilder zeigen das jeweilige Schnittbild ($p = 9 \text{ Pa}$, $WD = 78 \text{ mm}$).

In der Aufsicht (große Bilder) sind zwischen 100 W (Abb. 4-2 a) und 250 W (Abb. 4-2 b) keine klaren Unterschiede zu erkennen. Die Schichten sind porös und weisen pyramidenförmige Kristalle auf. Es gibt Abstände zwischen den Kristallen, was auf Abschattungseffekte und damit ein Schichtwachstum der Zone 1 nach Thornton hinweist [9]. Bei 1000 W (Abb. 4-2 c) ist immer noch die kristalline Struktur zu erkennen; allerdings sind die Kristalle kleiner und weniger spitz, wodurch ein dichterer Film entsteht. Die Kristalle sind dicht gepackt und weisen keine glatten Flächen oder Spitzen mehr auf; vielmehr sind die Spitzen abgerundet. Im Querschnitt weist die Schicht, die bei 100 W (Abb. 4-2 a) gesputtert worden ist, eine ungeordnete Struktur auf und es ist keine Säulenbildung zu erkennen. Diese ist deutlich bei der Probe aus Abb. 4-2 b) zu sehen genauso wie die Abstände zwischen den Säulen, die auch von oben betrachtet auffallen. Die mit 1000 W (Abb. 4-2 c) gesputterte Schicht zeigt im Querschnitt ein sehr dichtes Säulenwachstum.

Bei 1000 W liegt somit ein Schichtwachstum der Zone 2 nach Thornton vor [9]. Dementsprechend haben die Adatome genug Energie, um eine laterale Diffusion durchzuführen und so eine dichte Schicht zu erzeugen. Dies erklärt, dass, wenn von linear steigender Atommenge bei Vergrößerung der Sputterleistung ausgegangen wird, es trotzdem nur zu einem wurzelförmigen Anstieg der Aufwachsrate mit der Leistung kommt. Für Leistungen kleiner 250 W hängt die Schichtdicke mit hinreichend guter Genauigkeit linear von der Leistung ab.

Das Röntgenbeugungsspektrum (Abb. 4-3) der Proben zeigt ein Spektrum im Bereich von $38^\circ 2\theta$ bis $48^\circ 2\theta$. Dieser Bereich ist gewählt worden, da sich hier die beiden Hauptreflexe von Platin befinden. Diese sind die [111]-Ebene und die [200]-Ebene, wobei der [111]-Peak die bis zu zehnfache Intensität hat. Zur Verdeutlichung ist der [200]-Reflex noch einmal vergrößert dargestellt. Es fällt auf, dass die Intensität mit der Reflektion des [111]-Gitters ab 250 W mit zunehmender Leistung deutlich ansteigt. Beim [200]-Reflex ist der Trend nicht so eindeutig und es ist zu erkennen, dass die Intensität bei den mit niedriger Leistung gesputterten Schichten höher ist. Die Orientierung der Keimzelle ist wahrscheinlich zufällig, so dass alle möglichen Kristallebenen vorkommen. Da die Kristallisation in [111]-Richtung die energetisch günstigste Anordnung ist, findet bei höheren Sputterenergien vermutlich eine Reorganisation in diese Kristallrichtung statt [47;48]. Weiterhin ist die Diffusion auf [111]-Ebenen um den Faktor zwei bis drei höher, so dass diese Kristallorientierung sich stärker ausbreitet [37;38].

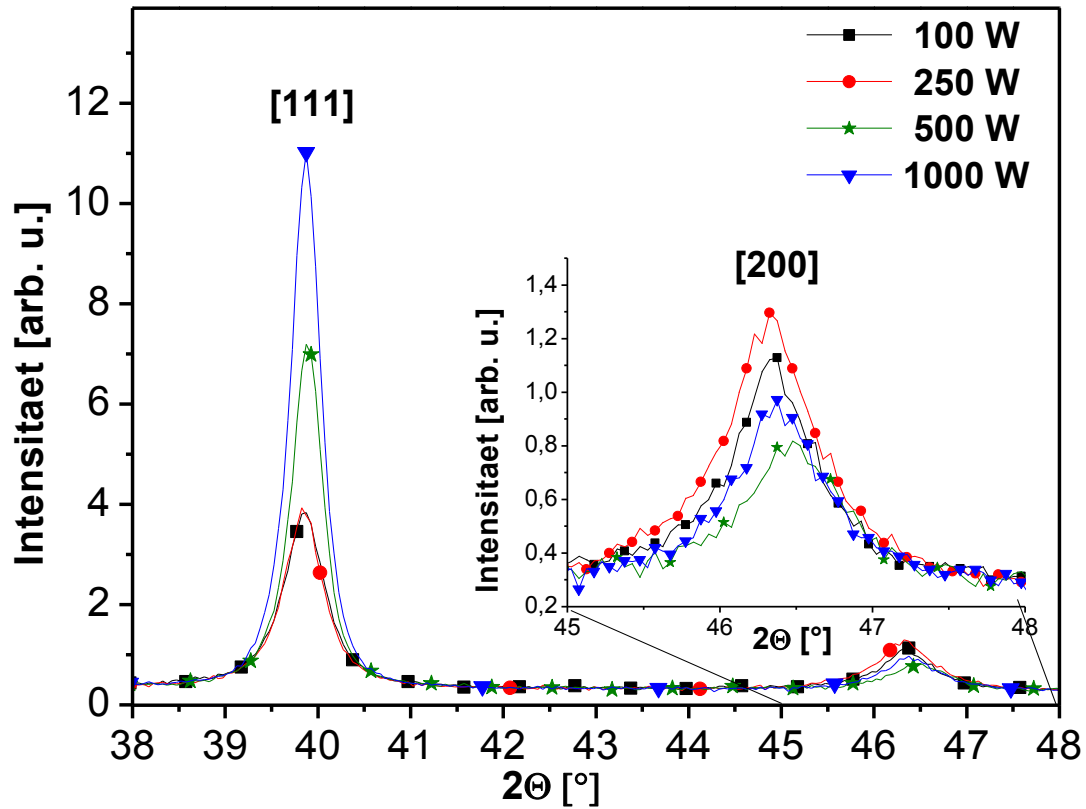


Abb. 4-3: XRD-Spektren von mit unterschiedlicher Leistung gesputterten Platinschichten. Der eingesetzte Graph zeigt eine Vergrößerung des Bereichs zwischen 45° und 48° mit dem [200]-Peak ($p = 9$ Pa, $WD = 78$ mm).

4.1.2 Druckabhängigkeit

Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit des Schichtwachstums von gesputterten Platinschichten ist eine konstante Leistung von 100 W gewählt worden, da, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, diese Schichten die höchste Porosität aufweisen.

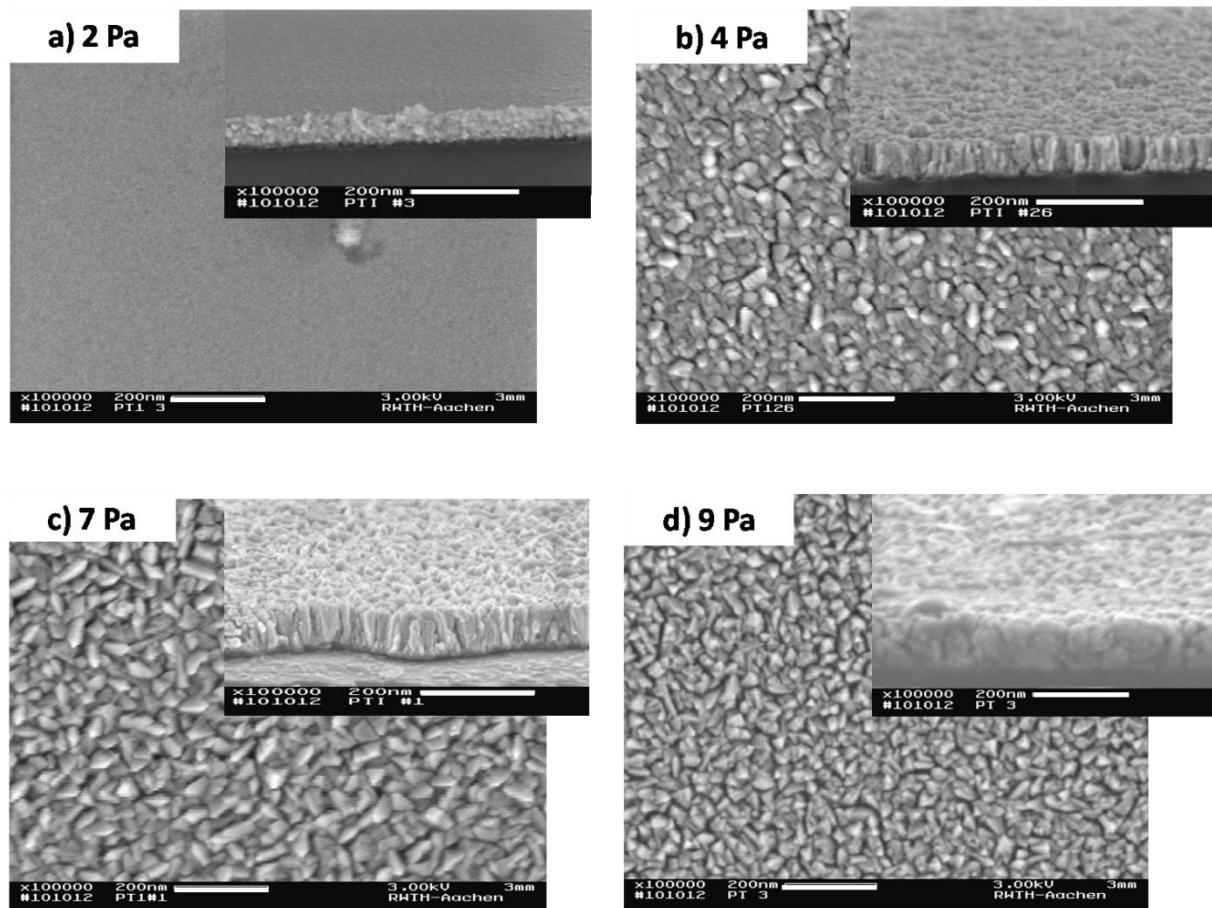


Abb. 4-4: REM-Bilder von mit unterschiedlichen Drücken gesputterten Platinschichten. Die großen Bilder zeigen eine Aufsicht auf die Probe und die kleineren eingesetzten Bilder zeigen die jeweilige Probe im Schnitt (100 W, WD= 78 mm).

In Abb. 4-4 ist zu sehen, dass die Schichten, die mit dem geringsten Druck von 2 Pa (Abb. 4-4 a) abgeschieden worden sind, eine sehr dichte Schicht bilden. Es ist keine Struktur oder Kristallwachstum zu erkennen. Im Querschnitt wird deutlich, dass hier kein Säulenwachstum vorliegt, sondern es sich um kleine Kristallite handelt, welche räumlich dicht gepackt sind. Bei 4 Pa (Abb. 4-4 b) und bei 7 Pa (Abb. 4-4 c) ist eine Zunahme der Kristallgröße und ein deutliches Säulenwachstum zu erkennen. Bei 9 Pa (Abb. 4-4 d) tritt die schon oben beschriebene Schicht mit sehr hoher Oberfläche und geringer Ordnung auf.

Das XRD-Spektrum (Abb. 4-5) zeigt, dass es mit fallendem Druck zu einem deutlichen Anstieg der Intensität des [111]-Peaks kommt. Die Kristallisation in dieser Ebene nimmt zu, auch wenn sich dies auf dem REM-Bild (Abb. 4-4) nicht erkennen lässt. Die Kristalle sind kleiner, allerdings sind sie hoch geordnet. Auch hier ist die Vermutung, dass es auf Grund der größeren Auftreffenergie der gesputterten Teilchen zu einer Oberflächendiffusion in die energetisch günstigste Kristallisationskonfiguration kommt. Da der [200]-Peak, der zur Verdeutlichung vergrößert dargestellt ist, bei den Proben mit der geringsten Auftreffenergie

am höchsten ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Atome hier auf Grund der säulenartigen Struktur in der Konfiguration geblieben sind, die sie beim Auftreffen auf das Substrat gebildet haben, auch wenn dies die energetisch ungünstigere [200]-Konfiguration ist.

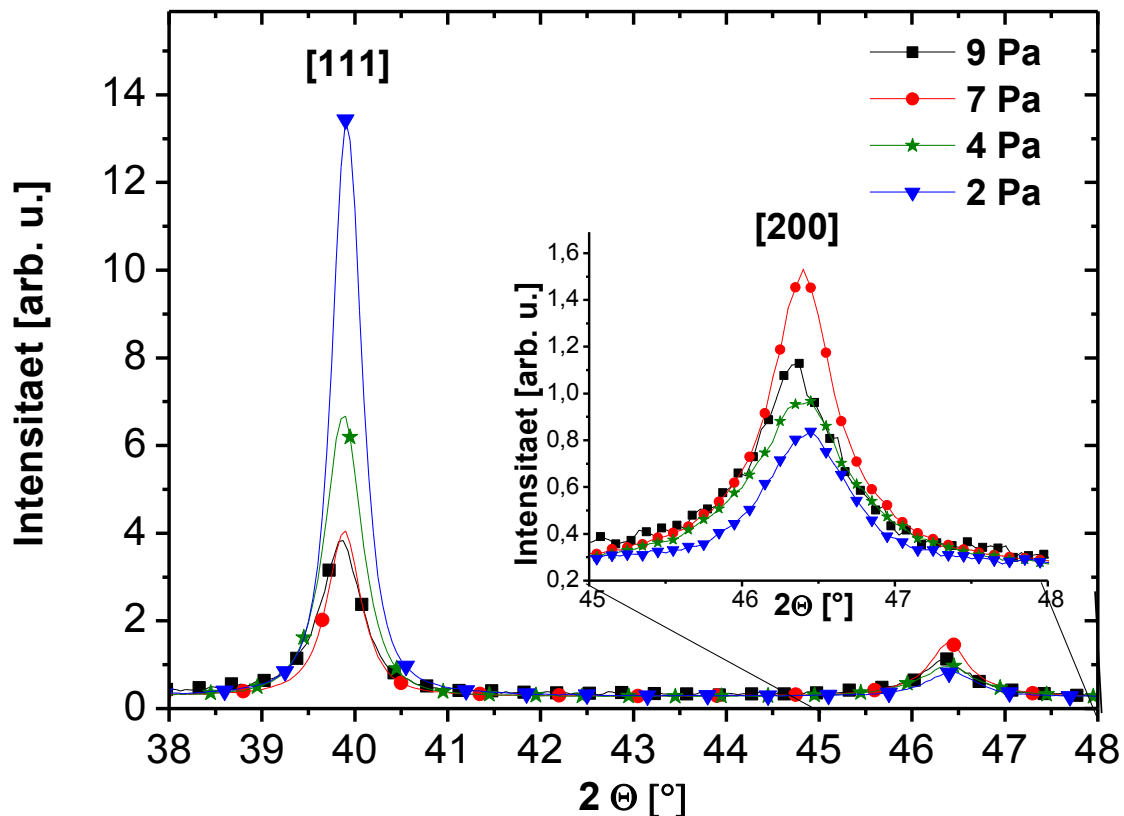


Abb. 4-5: XRD-Spektren von mit unterschiedlichen Drücken gesputterten Pt-Schichten. Der eingesetzte Graph zeigt eine Vergrößerung des Bereichs zwischen 45° und 48° mit dem [200]-Peak (100 W, WD= 78 mm).

4.1.3 Schichtdickeneinfluss

Zur näheren Untersuchung des Wachstumsverhaltens der Schichten sind die Proben mit der höchsten Porosität (9 Pa, 100 W) in unterschiedlichen Dicken gesputtert worden.

Die unterschiedlich dicken Schichten sind in den REM-Bildern von Abb. 4-6 dargestellt. Hier fällt auf, dass es mit zunehmender Schichtdicke zu einer Veränderung der Oberfläche kommt. Bei 50 nm Schichtdicke (Abb. 4-6 a) ist die Oberfläche noch sehr porös und mit ungeordneten Strukturen bedeckt. Ab einer Dicke von 125 nm (Abb. 4-6 b) sind schon größere Kristalle zu erkennen. Zwischen einer Schichtdicke von 125 nm und 275 nm kommt es zu einer Veränderung hin zu geordneten tetraederförmigen Kristallen, die bei den Bildern

der 375 nm (Abb. 4-6 d) und 600 nm (Abb. 4-6 e) dicken Schichten sehr deutlich hervortreten. Im Querschnitt ist hier auch ein Übergang von einer ungeordneten Schicht hin zu einem säulenförmigen Wachstum mit klar erkennbarer Spitze zu sehen. Allerdings ist auch zu erkennen, dass die Säulen noch eine gewisse „schuppige“ Struktur aufweisen, die als Verästelung auf Grund der Abschattung erklärbar ist.

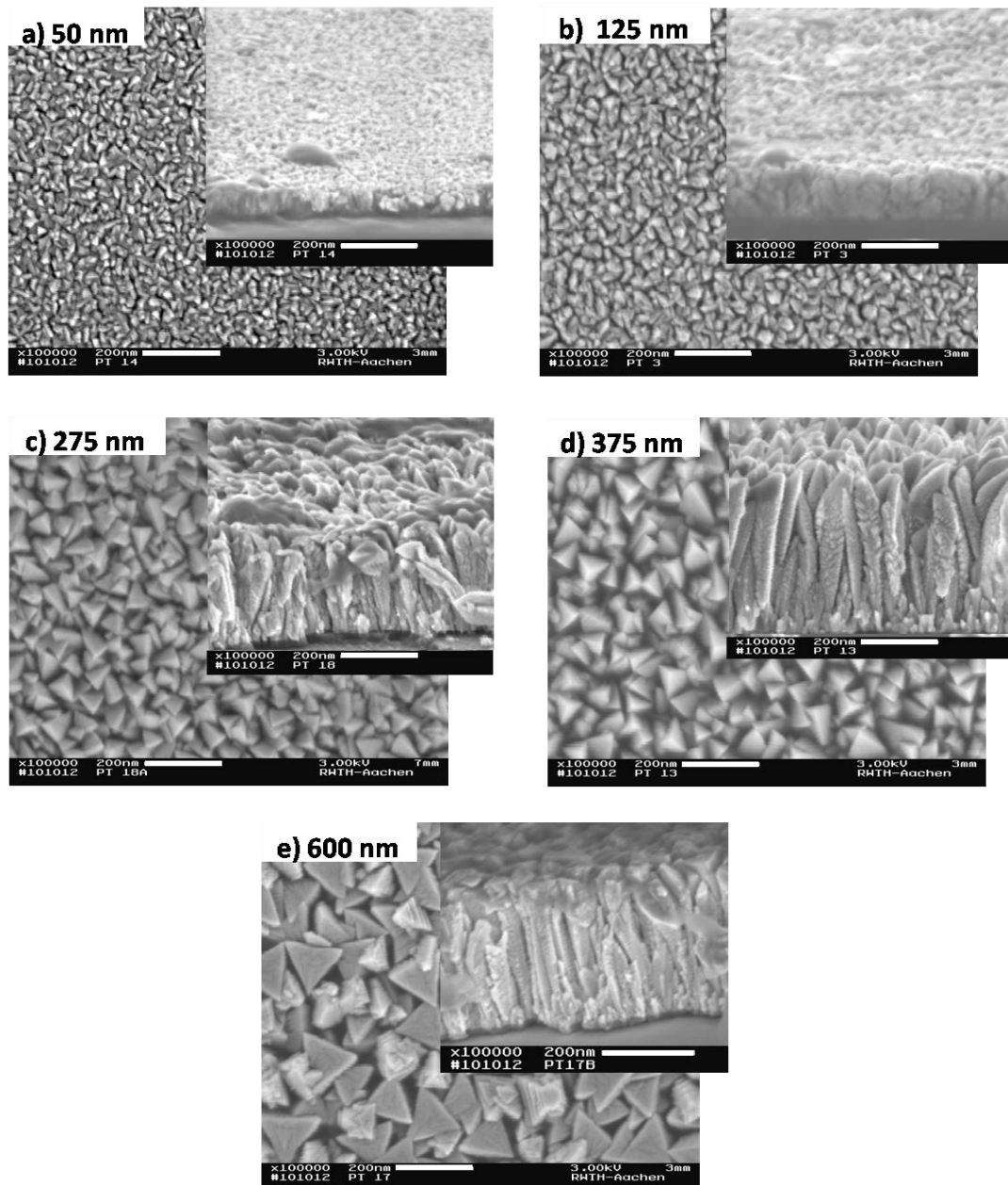


Abb. 4-6: Platinschichten mit verschiedenen Dicken. Die großen Bilder zeigen eine Aufsicht auf die Schichten. Die eingesetzten kleineren Bilder zeigen einen Schnitt durch die jeweilige Schicht ($p = 9 \text{ Pa}$, 100 W , $WD = 78 \text{ mm}$).

Dass es nach dem ersten Inselwachstum in beliebigen Kristallrichtungen auch bei minimaler Sputterenergie und maximalem Sputterdruck doch zu einem stark in $[111]$ -Richtung gerichteten Wachstum kommt, wird aus Abb. 4-7 deutlich. Die beiden Kristallrichtungen

[111] und [200] sind bei der 70 nm dicken Probe noch etwa gleich verteilt. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Intensität des [111]-Peaks aber überproportional an, während die Intensität des [200]-Reflexes sich nicht nennenswert ändert. Es ist also trotz der gewählten Parameter immer noch genug Energie für eine Oberflächendiffusion der Adatome vorhanden, so dass sich die größere Diffusionslänge auf [111]-Ebenen und der energetisch günstigere Zustand dieser Kristallebene bemerkbar machen.

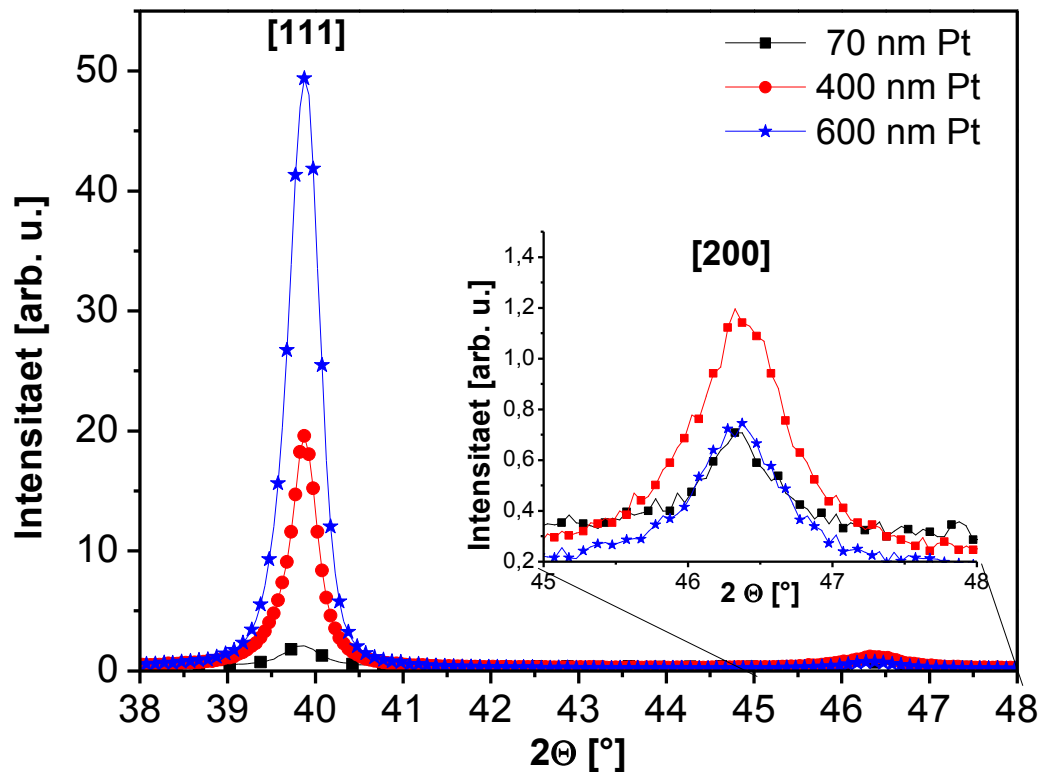


Abb. 4-7: XRD-Spektren von unterschiedlich dicken Pt-Schichten. Der eingesetzte Graph zeigt eine Vergrößerung des Bereichs zwischen 45° und 48° mit dem [200]-Peak ($p = 9 \text{ Pa}$, 100 W , $WD = 78 \text{ mm}$).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es gelungen ist, Parameter zur Deposition einer hochporösen Platinschicht zu ermitteln. Dazu ist es sinnvoll, eine niedrige Leistung und einen hohen Druck zu wählen. Diese Parameter führen auch dazu, dass die Ausprägung des Kristallwachstums in [111]-Richtung am geringsten ist. Bei der Betrachtung der Schichtdickenabhängigkeit fällt auf, dass es ab einer Dicke von über 100 nm verstärkt zur Herausbildung von größeren Kristallen kommt. Diese sind weiter voneinander entfernt als die Kristalle von dünneren Schichten und haben eine große Oberfläche durch schuppenförmige Erhebungen. Es ist zu erwarten, dass auf Grund der zunehmenden

Kristallgröße eine optimale Schichtdicke gefunden werden kann, ab der der Oberflächen-gewinn nur noch gering ist.

4.2 Platin-Iridium

Platin-Iridium-Schichten können mit der Sputteranlage des Typs Nordiko 2550 durch die gleichzeitige Aktivierung eines Platin- und eines Iridiumtarget abgeschieden werden. Hierbei wird das eine Target direkt über die Anlage aktiviert, während das andere durch einen zweiten Plasmagenerator manuell geschaltet wird. Eine zusätzliche Lücke im Shutterblech erlaubt es, dass, wenn die Anlage das Platintarget öffnet, das Iridiumtarget ebenfalls frei ist. Die Sputterbereiche der Targets überschneiden sich nicht, was mittels eines stillstehenden Substrattellers überprüft worden ist. Bei drehendem Teller werden je nach Sputterleistung abwechselnd wenige Monolagen der Metalle auf den Substraten abgeschieden.

4.2.1 Änderung der Sputterenergie

Erste Versuche sind mit an den Untersuchungen von Wessling et al. angelehnten Parametern durchgeführt worden [10;24]. In diesen Veröffentlichungen sind für reines Iridium die Dichte, die elektrochemischen Eigenschaften und die Morphologie untersucht worden. Weiterhin sind für diese Schichten schon simulierte Schichtmodelle erzeugt worden.

Für die hier gezeigten Untersuchungen von Platin-Iridium ist Platin mit derselben Leistung wie Iridium co-gesputtert worden. Die Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst und nach der Auftreffenergie der Adatome E_{inc} gruppiert (siehe Kapitel 2.2.3.2). Hierbei handelt es sich um die Energie von Iridium, die Energie von Platin ist nur unwesentlich größer. Wie auch in Kapitel 4.1 dargestellt, ist der Druck der entscheidende Faktor, der verändert worden ist. Nur für die Probe mit mittlerer Energie ist eine höhere Sputterleistung gewählt worden, um zu zeigen, dass die Simulation auch für höhere Leistungen gültig ist. Die Simulation der optimalen Platinschichten aus Kapitel 4.1 ($p = 9 \text{ Pa}$, Sputterleistung 100 W , $WD = 78 \text{ mm}$) führt ebenfalls dazu das 95% der Adatome nur noch ihre thermische Energie besitzen, so dass diese ebenfalls eine E_{inc} von $0,2 \text{ eV}$ aufweisen und damit gut mit den Schichten mit niedriger Energie vergleichbar sind.

Der mittels EDX gemessene Iridiumanteil in der Schicht stimmt mit den rechnerisch an Hand der Abscheiderate der Einzelelemente ermittelten Werten gut überein. Hierbei ist auffällig, dass bei gleicher Leistung die Abscheiderate des Platintargets höher ist, was zu einem

Verhältnis Pt:Ir von 55:45 führt. Dies kann durch die etwas höhere Dichte und Bindungsenergie von Iridium erklärt werden.

$E_{\text{inc}}^{\text{Ir}}$ [eV]	Tabelle 2: Sputterparameter PtIr		
	10.2	1.9	0.2
Druck [Pa]	2	9	15
Leistung [W]	180	1000	180
Abstand Substrat-Target [mm]	78	78	78
Depositionsrate Pt [nm/min]	10.5	60	7
Depositionsrate Ir [nm/min]	7.5	45	5.4
Depositionsverhältnis Pt/Ir	1.4	1.3	1.3
EDX gewicht Pt Ir [%]	54.8 45.2	54 46	55.9 44.1
EDX atomar Pt Ir [%]	54.4 45.6	53.6 46.4	55.6 44.4
EDX atomares Verhältnis Pt/Ir	1,19	1,15	1,25
	a)	b)	c)

In Abb. 4-8 sind die resultierenden Schichten auf Glassubstrat im Querschnitt gezeigt. Die Sputterzeit ist so angepasst worden, dass alle Schichten eine einheitliche Dicke von 200 nm haben. Hier ist gut zu sehen, dass alle Schichten einen säulenartigen Aufbau aufweisen, der bei Raumtemperatur erwartet wird. Bei der höchsten Energie (Abb. 4-8 a) sind die Säulen dicht gepackt und die Oberfläche sehr eben und geschlossen. Bei der deutlich geringeren Energie (Abb. 4-8 b) sind schon gewisse Lücken zwischen den Säulen zu erkennen und die Spitzen weisen Verästelungen auf. Dadurch ist die Schicht nicht mehr so kompakt und die Rauheit ist ebenfalls höher. Bei der Probe (Abb. 4-8 c), die mit dem höchstmöglichen Druck der Anlage gesputtert worden ist, ist erkennbar, dass die Säulen sehr große Zwischenräume haben und auch deutlich schräger gewachsen sind als bei den anderen Proben. Dadurch entsteht eine sehr zerklüftete Oberfläche.

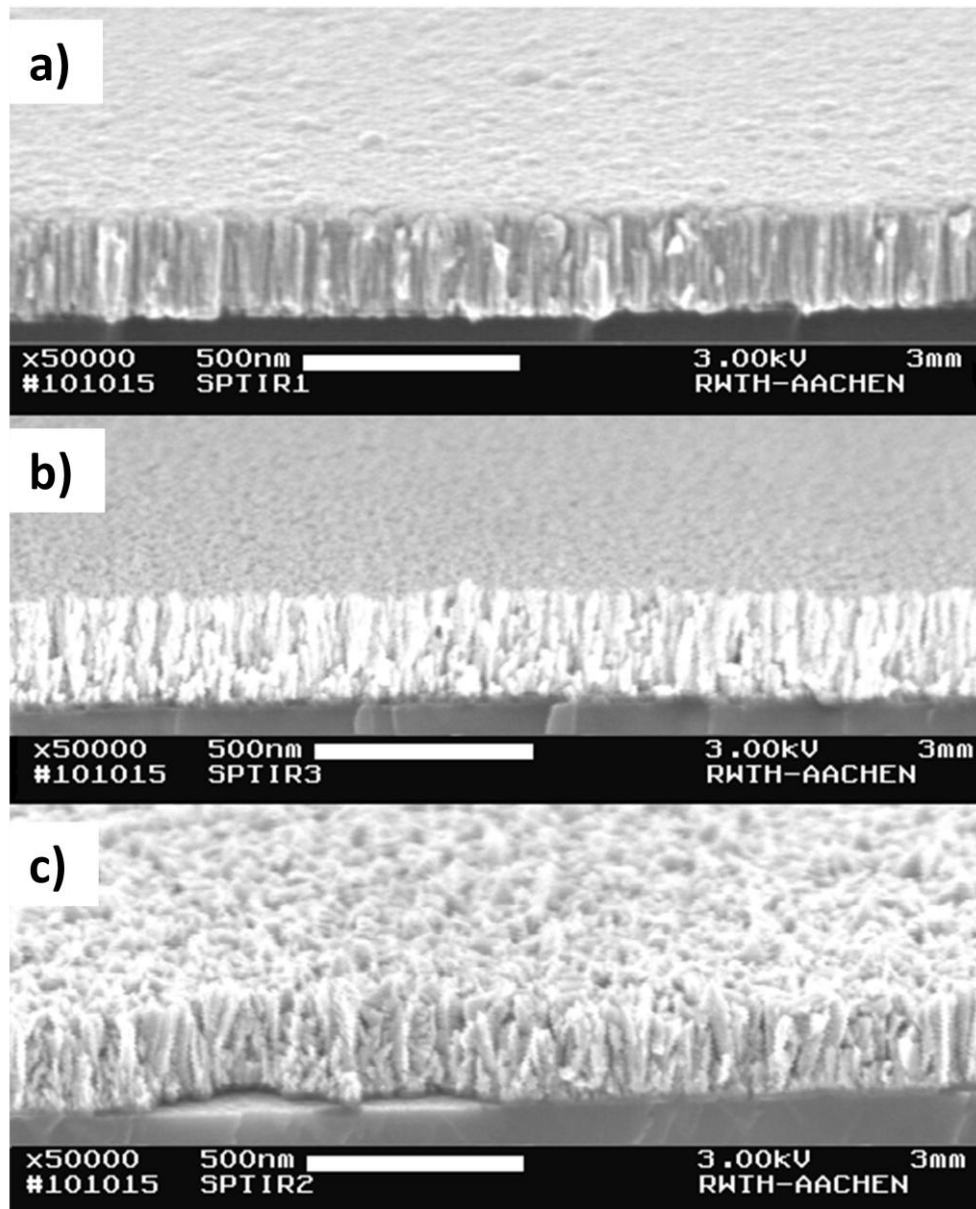


Abb. 4-8: REM-Bilder von PtIr bei unterschiedlichen Auftreffenergien.

Die Bilder zeigen den Schichtquerschnitt von Proben mit einer Energie von 10,2 eV (a), 1,9 eV (b) und 0,2 eV (c).

Die REM-Bilder in Abb. 4-9 machen den Unterschied zwischen den gesputterten PtIr-Schichten und reinen Platin- und Iridiumschichten an Hand der Proben, die jeweils mit minimaler Auftreffenergie gesputtert worden sind, deutlich. Wie in Kapitel 4.1.1 schon erläutert, bilden Platinschichten (Abb. 4-9 a) bei hohem Druck und geringer Sputterleistung spitze Kristalle, die von der Seite betrachtet locker separiert sind. Iridium (Abb. 4-9 b) wächst bei den gleichen Prozessparametern ebenfalls in Form aufgelockerter Säulenstrukturen. Allerdings ist im Querschnitt zu erkennen, dass die Säulen filigraner und verästelter sind als die von Platin. Auch von oben betrachtet ist der Unterschied klar zu erkennen. Iridium zeigt anstelle der spitzen Kristalle eine Struktur mit hoher Oberfläche, die blumenkohlartig

aussieht. Platin-Iridium-Schichten (Abb. 4-9 c) sind eindeutig eine Mischung aus beiden Kristallformen. Es ist von oben deutlich die spitze Kristallstruktur des Platins zu erkennen, wobei die Kristalle kleiner und weniger regelmäßig angeordnet sind. Im Schnittbild wird aber deutlich, dass hier auch eine Säulenstruktur vorliegt, die von der Breite und der seitlichen zerklüfteten Struktur eher an Iridium erinnert.

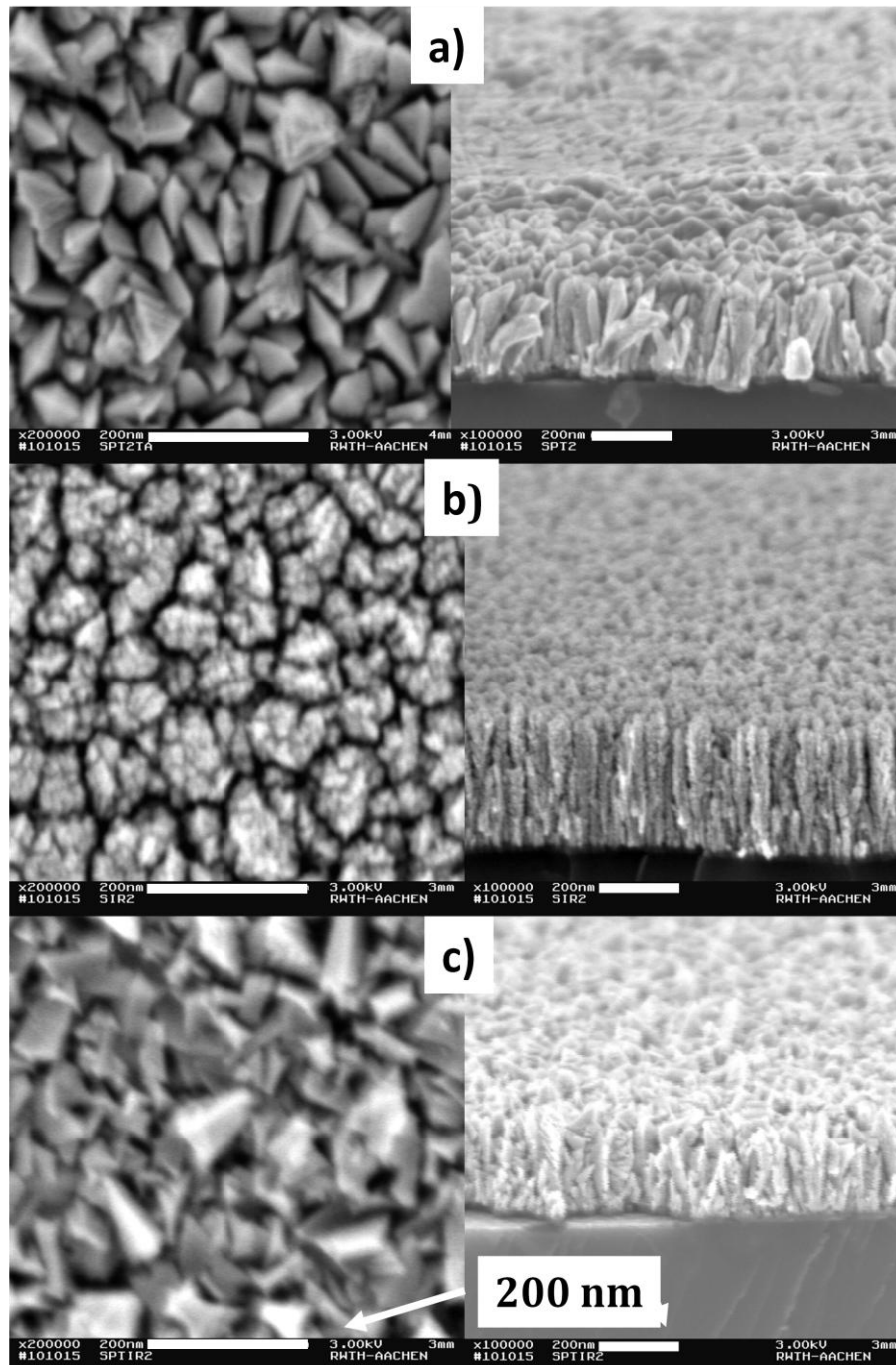


Abb. 4-9: REM-Bilder von: a) Platin, b) Iridium und c) Platin-Iridium Schichten. Die Schichten sind alle mit einer Energie von 0,2 eV gesputtert worden. Die linke Seite zeige eine Aufsicht auf die Schichten und die rechte Seite zeigt die jeweilige Probe im Schnittbild.

4.2.2 Variation des Iridiumanteils in Platinschichten

Im folgenden werden die Ergebnisse für Schichten einer Untersuchungsreihe dargestellt, die auf den Ergebnissen von Kapitel 4.1 aufbauend, bei 9 Pa und einer Platin Sputterleistung von 100 W durchgeführt worden sind. Dies hat sich als ideale Parameterkombination herausgestellt, da sich bei mittlerem Druck und niedriger Leistung eine ausreichende Sputterrate einstellt, aber die Auftreffenergie trotzdem nahezu minimal ist (Anteil der thermalisierten Atome >95%) und damit vergleichbar mit den 0,2 eV Proben. Die Leistung des Iridiumtargets ist zwischen 0 W und 100 W variiert worden, wobei bei Leistungen kleiner 5 W kein Plasma gezündet werden kann. Die Benennung der Schichten folgt dem Schema: PtIr 100W/100W. Hierbei entspricht die erste Zahl für die Sputterleistung des Platintargets in Watt und die zweite Zahl der Leistung des Iridiumtargets, ebenfalls in Watt. Alle Schichten haben eine Dicke von ungefähr 125 nm.

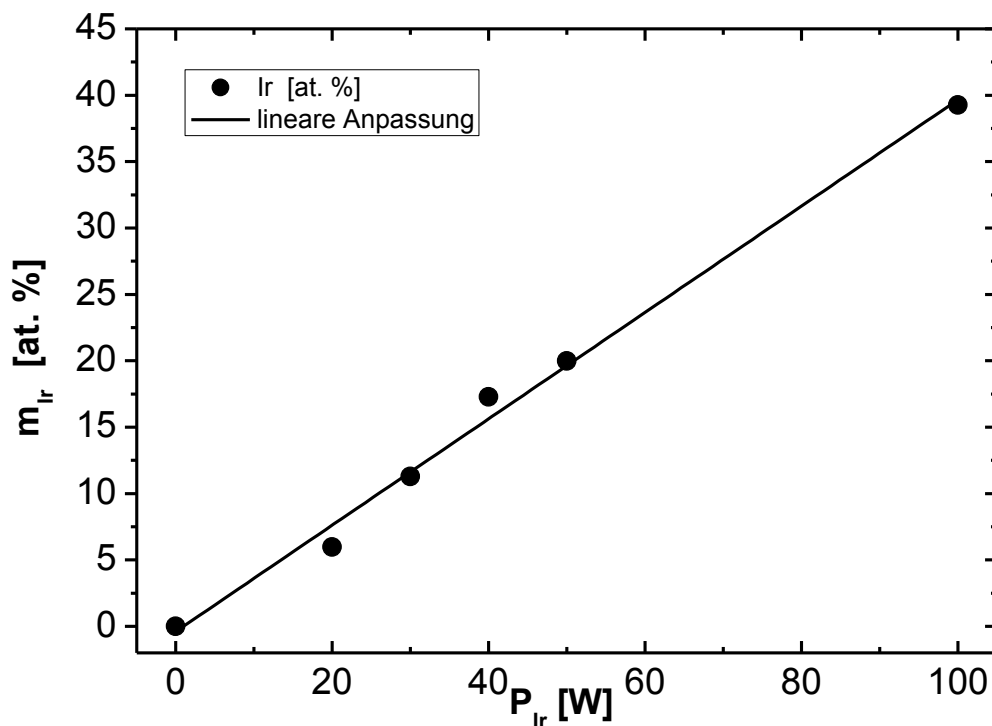


Abb. 4-10: Mittels EDX ermittelter prozentualer Iridiumanteil in PtIr-Schichten. Es wird der prozentuale Anteil der Iridiumatome an der atomaren Masse (m_{Ir}) im Verhältnis zur Leistung des Iridiumtargets (P_{Ir}) dargestellt. Die Schichten sind bei konstanter Leistung des Platintargets von 100 W und einem Druck von 9 Pa gesputtert worden.

Wie schon nach den Ergebnissen von Tabelle 2 angenommen, ist die atomare Schichtzusammensetzung an Hand der Sputterrate der Einzelelemente einstellbar. Abb. 4-10 zeigt, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der eingestellten Sputterleistung des Iridiumtargets und der mittels EDX ermittelten Schichtzusammensetzung gibt.

Die REM-Bilder dieser Schichten mit geringerem Iridiumanteil (Abb. 4-11) bestätigen die Ergebnisse von Abb. 4-9. Die Eigenschaften sind allerdings nicht so klar erkennbar, da der Platinanteil sehr hoch ist und damit dominiert. Nur eine graduelle Abnahme der Kristallgröße und damit eine Vergrößerung der Oberfläche mit steigendem Iridiumanteil ist erkennbar.

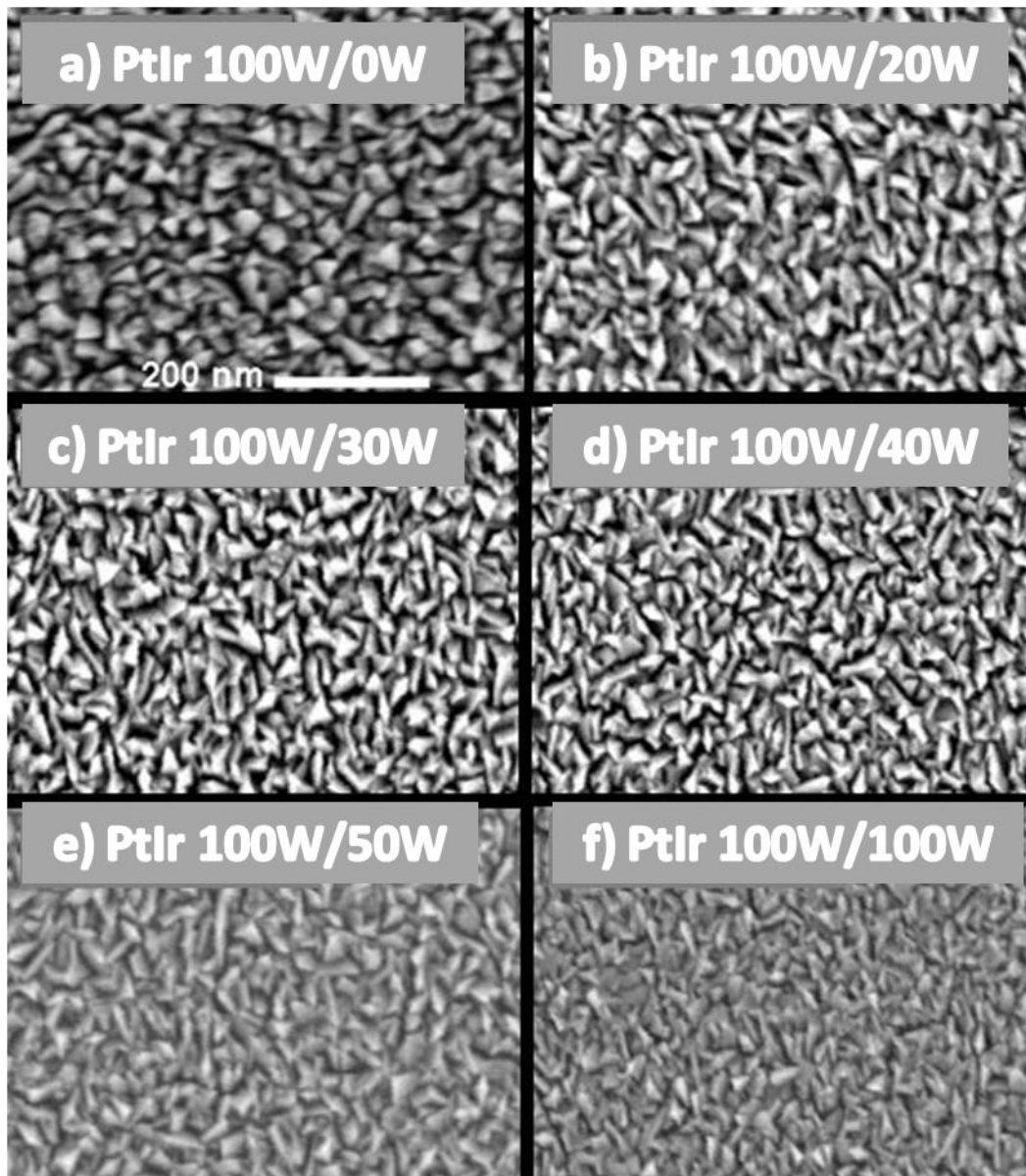


Abb. 4-11: REM-Bilder von PtIr-Schichten mit unterschiedlicher Ir-Leistung. Die Bilder zeigen die Proben in der Aufsicht.

Im XRD-Spektrum (Abb. 4-12) ist klar zu erkennen, dass es sich bei allen Abscheidungen um kubisch-raumzentrierte Kristallschichten handelt. Es fällt auf, dass sich mit steigendem Iridiumanteil die Maxima der Reflexe zu höheren Brechungswinkeln verschieben. Weiterhin nimmt die Intensität der Reflektionen ab. Dieser Effekt ist am stärksten bei der [111]- und

[200]-Ebene. Zur Verdeutlichung wurde dies im eingesetzten Graphen nochmals für den [111]-Peak hervorgehoben. Die Verschiebung der Maxima zeigt eine Reduktion des Atomabstands im Kristallgitter auf Grund des Einbaus von Iridiumatomen an.

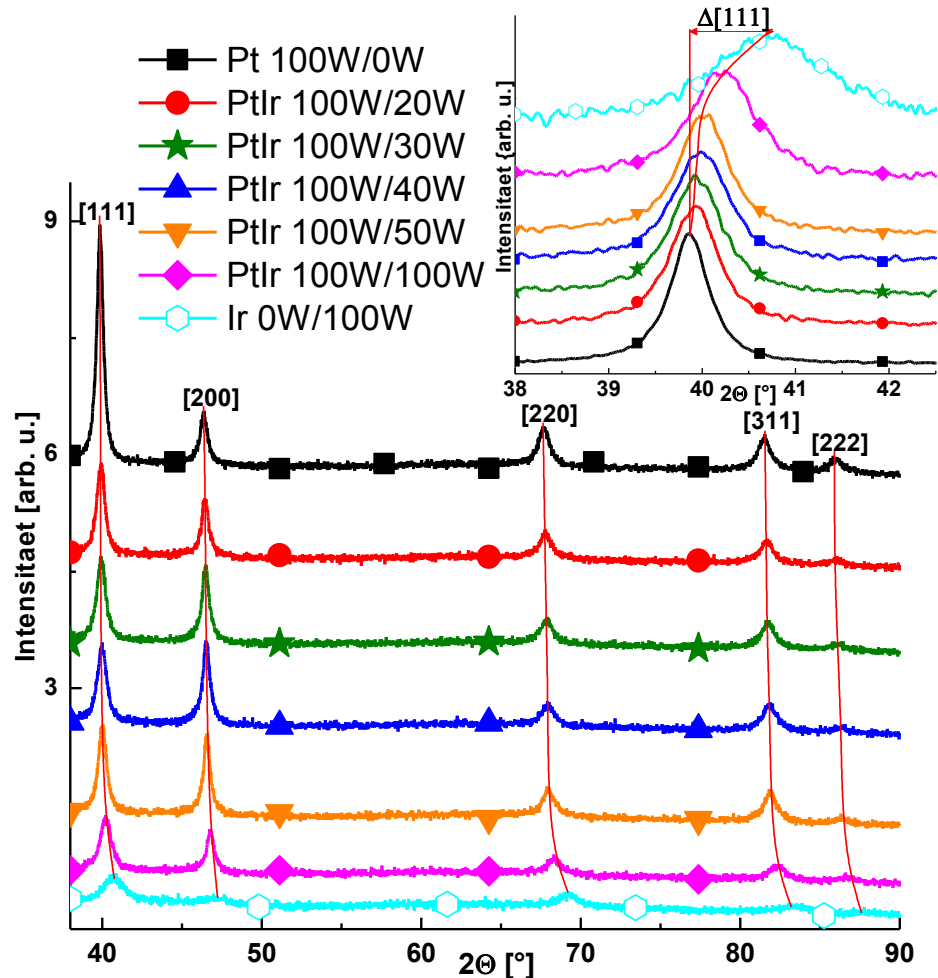


Abb. 4-12: XRD-Spektren von mit verschiedenen PtIr-Leistungen gesputterten Schichten. Die eingesetzten Kurven zeigen eine Vergrößerung des [111]-Peaks und dessen Verschiebung $\Delta[111]$.

Diese sind mit mittels Braggs Formel (3.1) berechnet worden und sind in Abb. 4-13 dargestellt. Hier ist eine lineare Abnahme des interatomaren Abstands mit zunehmendem Iridiumanteil von reinem Platin (3,91 Å) bis hin zu reinem Iridium (3,85 Å) zu erkennen. Die Ergebnisse entsprechen Vegards Gesetz, welches einen linearen Zusammenhang zwischen der Änderung des Gitterabstands und dem Verhältnis der Legierungselemente herstellt [49]. Die Werte stimmen auch gut mit den Ergebnissen von Raub und Plate (Abb. 2-1) überein. Aus dem Einschub in Abb. 4-12 wird deutlich, dass neben der Verschiebung der Maxima es auch zu einer Aufweitung der Reflexe des [111]-Peaks mit steigendem Iridiumanteil kommt.

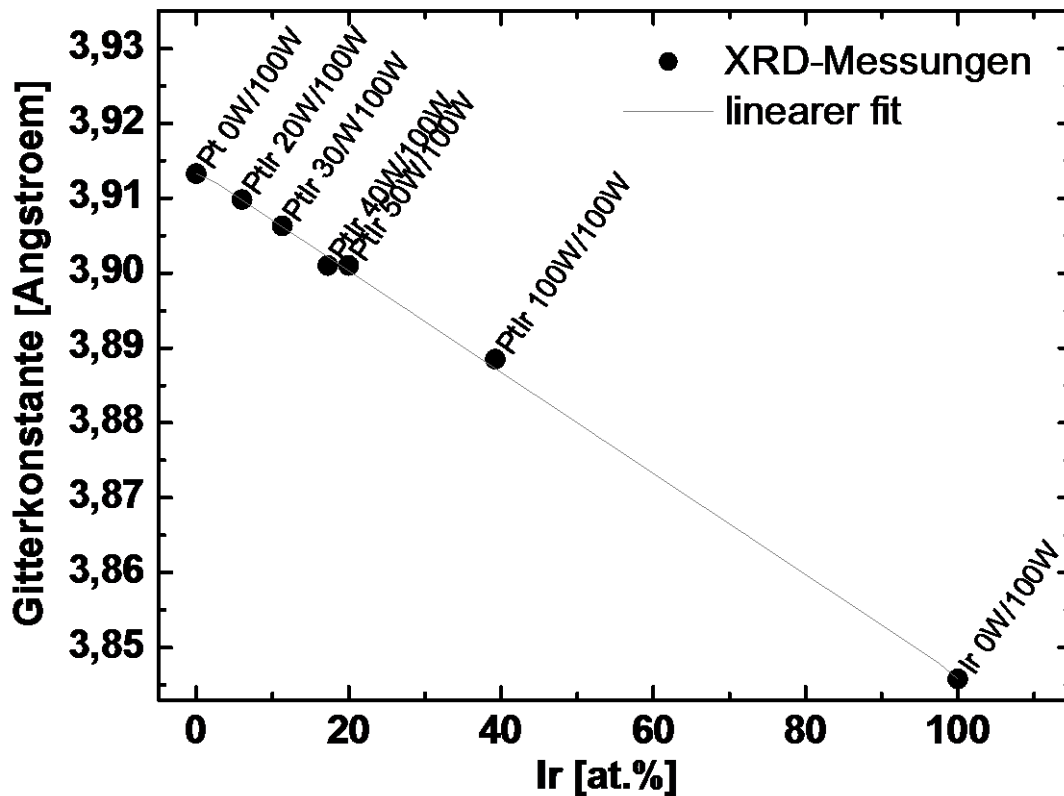


Abb. 4-13: Gitterabstand in Abhängigkeit des Ir-Anteils. Der Iridiumanteil ist an Hand der EDX-Daten der Proben aus Abb. 4-10 ermittelt worden. Die jeweilige Probennummer ist bei den Messpunkten vermerkt.

Da aus der Halbwertsbreite der XRD-Peaks auf die Kristallgrößen geschlossen werden kann, sind diese mit Hilfe der Scherrer-Formel (3.2) für Kristalle in [111] und [200]-Formation ermittelt worden und die Ergebnisse in Abb. 4-14 dargestellt. Reine Platin-Kristalle in [111]-Richtung haben eine Größe D_{111} von 17,5 nm, die mit steigendem Iridiumanteil kontinuierlich abnimmt. Bei reinen Ir-Schichten beträgt die Kristallgröße nur noch 6,4 nm. Bei Kristallen in [200]-Richtung ist der Trend nicht so eindeutig. Die Kristallgröße D_{200} von reinem Platin beträgt 15,6 nm und steigt dann bis zu einem Iridiumanteil von 20% auf 17,2 nm an. Höhere Iridiumkonzentrationen senken D_{200} dann auf einen Wert von 5,3 nm bei reinem Iridium. Bereits ein minimaler Iridiumanteil scheint das Wachstum von Kristallen in [111]-Richtung stark zu stören, so dass größere [200]-Kristalle entstehen können. Eine Erhöhung des Iridiumanteils über 20% scheint wieder zu einer stabileren [111]-Struktur zu führen, auch wenn die Kristalle bei Iridium generell kleiner sind, was auch gut in den REM-Bildern (Abb. 4-11) zu erkennen ist.

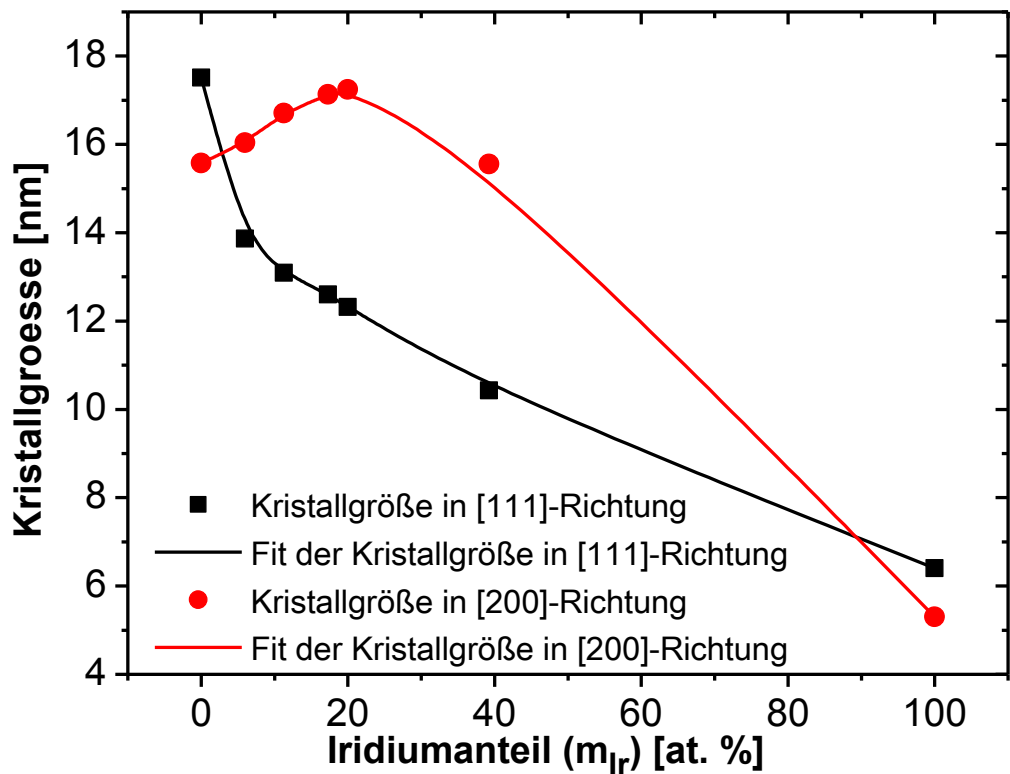


Abb. 4-14: Kristallgröße in Abhängigkeit des Ir-Anteils

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Legierung, also das kristalline Wachstum, von Platin und Iridium durch die Methode der Kathodenzerstäubung möglich ist. Durch die Ähnlichkeit der Elemente ist ein Einbau in ein Kristallgitter möglich und es kommt nicht zu einer Segregation der Metalle. Dies wird sowohl durch die Interpretation der REM-Bilder, die kein spezielles Schichtwachstum oder Segregation zeigen, als auch durch das XRD-Spektrum, welches eine Verschiebung der Beugungsmaxima zeigt und damit eine graduelle Reduktion des Gitterabstands je nach Iridiumanteil belegt. Die Menge des hinzulegierten Iridiums ist durch die Regelung der Sputterleistung stufenlos möglich und kann an Hand der Sputterrate der einzelnen Elemente berechnet werden. Die Kristallstruktur ändert sich von größeren glatten spitzen Platinkristallen hin zu den schmalen abgerundeten Iridiumsäulen mit hoher Oberfläche.

4.3 Simulation des PtIr-Schichtwachstums

Aufbauend auf den Simulationen zu dem Schichtwachstum von Iridium-Schichten (siehe Kap. 2.2.3) ist eine Simulation für das Wachstum von Platin-Schichten entwickelt worden. Auf Grund der großen Ähnlichkeit von Platin und Iridium, sowohl von der Masse als auch vom Kristallisationsverhalten, ist die Simulation ohne große Änderungen anpassbar. Lediglich

die Masse, Austrittsarbeit und Bindungsenergie sind geändert worden. Diese liegen auf Grund der Nachbarschaft von Platin und Iridium im Periodensystem sehr nah beieinander und dementsprechend ähnlich sind die Simulationsergebnisse (Abb. 4-15). Auch hier weisen die bei niedriger Energie gesputterten Schichten (Abb. 4-15 a) eine größere Schichtdicke und eine porösere Struktur auf. Die Schichten die bei hoher Energie gesputtert worden sind (Abb. 4-15 b) sind hingegen dicht gepackt. Weiterhin fällt auf das bei diesen Schichten auf Grund der höheren Diffusion es auch zu einem deutlich stärkeren Wachstum in [111]-Richtung kommt und Keime in anderen Raumrichtungen überwachsen werden.

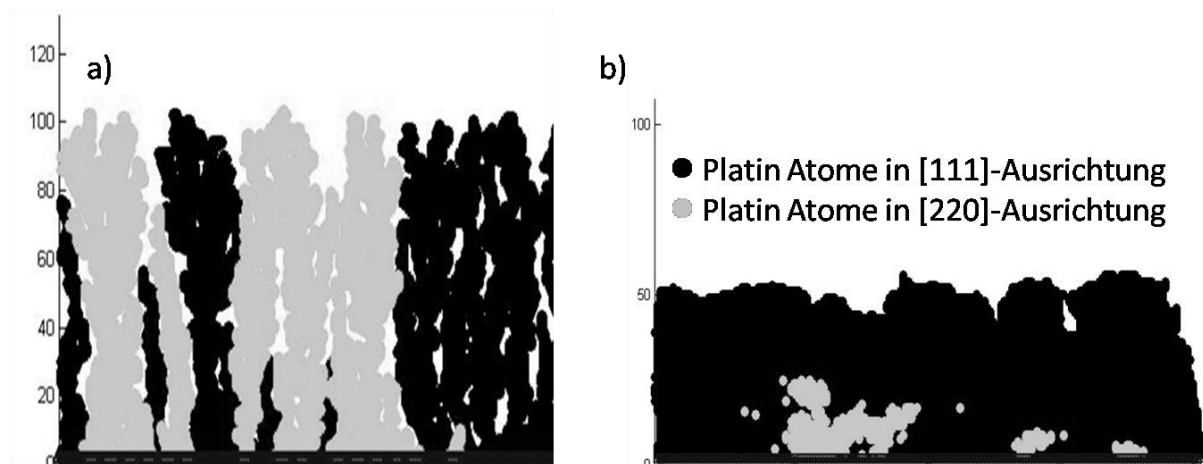


Abb. 4-15: Simulation von Platinschichten. Die in a) dargestellten Ergebnisse sind bei niedriger Auftreffenergie der Adatome von 0,2 eV und die in b) bei hoher Energie von 10,2 eV simuliert worden.

Die Simulationsmethodik zum Co-Sputtern von Platin und Iridium ist angepasst worden. Da Messungen in der Sputterkammer ergeben haben, dass es nicht zu einer Überschneidung der Sputterbereiche der zwei aktiven Targets kommt, ist es möglich, die Deposition von Platin-Iridium-Schichten als sequentiellen Prozess zu simulieren. Das heißt, dass nach der Simulation der Deposition von 3 Monolagen Platin (600 Atome bei einer simulierten Substratfläche von 200 Atomen) 3 Monolagen Iridium hinzugefügt werden. Die Kristallorientierung wird hier vernachlässigt, da die Verteilung der einzelnen Elemente von Interesse ist.

Analog zur Deposition von Iridium ist sowohl eine PtIr-Schicht mit hoher Energie bei einem Prozessdruck von 2 Pa, einem Abstand von 78 mm und einer Leistung von 180 W ($E_{\text{inc}} = 10,2 \text{ eV}$), als auch eine Schicht bei niedriger Energie mit größtenteils thermalisierten

Adatomen bei einem Druck 15 Pa, Abstand 78 mm und einer Leistung von 180 W ($E_{inc} = 0,2 \text{ eV}$), simuliert worden.

In Abb. 4-16 rechts ist klar zu erkennen, dass es sich um einen Prozess aus einzelnen Lagen handelt. Es gibt zwar ein paar Versetzungen; aber größtenteils ist hier ein Schichtwachstum zu erkennen. Auf Grund der hohen Energie können die Atome weit genug diffundieren, um etwaige Fehlstellen auszugleichen, so dass eine gleichmäßige Schicht entsteht. Daraus ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Probe nur aus Atomen eines Elements (hier Platin) besteht. Eine Durchmischung findet nur in sehr geringem Maß statt und eine Kombination der Eigenschaften beider Elemente ist nicht zu erwarten. Anders sieht es in der Abb. 4-16-links aus. Hier entsteht durch die geringe Oberflächendiffusion wieder eine sehr poröse Schicht mit vielen Säulen und Verästelungen. Auffällig ist auch, dass bei der selben Menge an Atomen die Schicht doppelt so dick wird. Dies ist natürlich im realen Depositionsfall bei Prozessen mit gleicher Depositionszeit für unterschiedliche Sputterparameter nicht so, da dabei die Depositionsrate für den Fall mit geringer Auftreffenergie deutlich niedriger ist. Ein Großteil der gesputterten Atome erreicht das Substrat nicht, da durch den vorherigen Verlust aller gerichteter kinetischer Energie nur noch eine zufällige Menge durch die thermische Bewegung ankommt. In der Simulation wird davon ausgegangen, dass die gleiche Anzahl an Atomen die Substratoberfläche erreicht.

Auffallend ist auch, dass sich durch die Gräben zwischen den Säulen Atome beider Elemente eine Grenzfläche darstellen. Ein Elektrolyt kann hier also in die Säulenzwischenräume eindringen und sowohl mit Platin- als auch mit Iridiumatomen reagieren. Es ist sogar so, dass das Verhältnis der Oberflächenatome dem Verhältnis der gesputterten Atome entspricht. Die letzte Schicht an der Oberfläche spielt nur noch eine vernachlässigbar geringe Rolle.

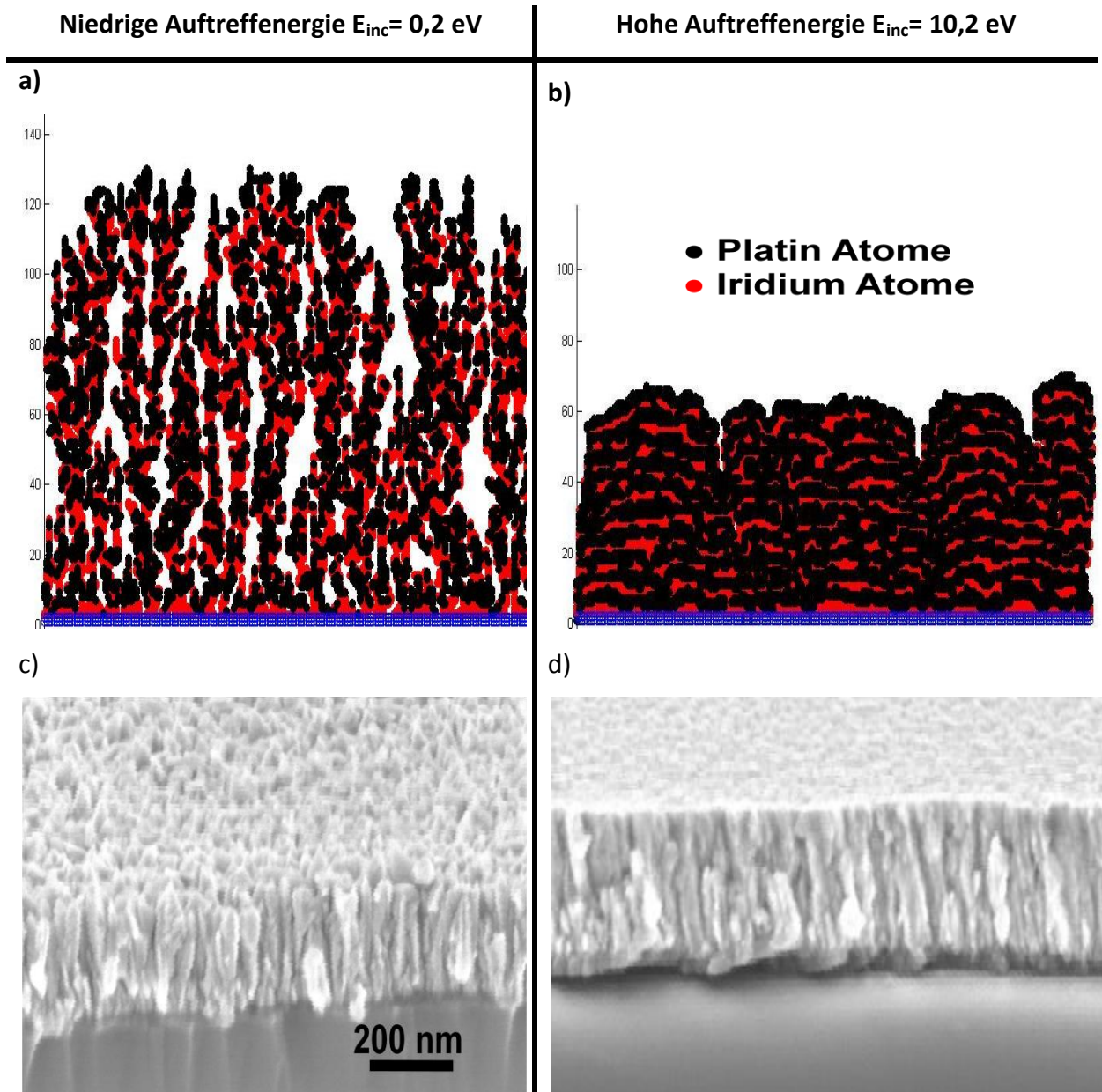


Abb. 4-16: Simulation von PtIr-Schichten und die entsprechenden REM-Bilder.

Auf der linken Seite ist die Simulation (a) der Schichtquerschnitte und das REM-Schnittbild (c) einer Schicht zu erkennen, die bei einer Auftreffenergie von 0,2 eV simuliert bzw. gesputtert worden sind. Bildausschnitt b) zeigt die Simulation und d) das REM-Bild für eine Energie von 10,2 eV. Beide oberen Bilder (a und c) zeigen je zehn Schichten Iridium und Platin, die abwechselnd simuliert worden sind. Jede Schicht umfasst 600 Atome, was auf dem Substrat drei Monolagen entspricht.

Bei den Simulationen muss allerdings erwähnt werden, dass es sich dabei nur um einen qualitativen Vergleich handeln kann, da die Schichtdicke der simulierten Strukturen ca. um einen Faktor von 10 kleiner ist als die der REM-Bilder. Trotzdem beschreibt die Simulation erstmalig das Aufwuchsverhalten von co-gesputterten Platin-Iridiumschichten. Verglichen mit den REM-Bildern (Abb. 4-16 unten) zeigt die Simulation eine gute Übereinstimmung mit den realen Schichten.

5 Mikroelektroden für die Stimulation von Nervenzellen

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 4 vorgestellten Schichten auf mögliche Anwendungen untersucht. Platin, Iridium und Platin-Iridium sind auf Grund ihrer Härte, chemischen Stabilität und vor allem der medizinischen Unbedenklichkeit typische Stimulationsmaterialien für Anwendungen in der Medizintechnik.

Hier werden nach einer grundlegenden Einführung die speziellen elektrochemischen Messverfahren für die Prüfung von Stimulationselektroden vorgestellt. Danach werden diese auf gesputterte Edelmetallschichten angewendet.

5.1 Grundlagen zu Stimulationsmaterialien

Zu den größten Herausforderungen der Medizintechnik gehört die elektrische Stimulation von Nervenzellen. Schon 1780 hat Galvani an Froschbeinen nachgewiesen, dass eine Nervenreaktion mittels elektrischen Stroms ausgelöst werden kann [50]. Heute wird die elektrische Stimulation schon in einer Reihe der umsatzstärksten Produkte wie Herzschrittmachern und Cochlearimplantaten genutzt [51]. Weitere wachsende Anwendungsgebiete sind Multielektroden Arrays oder Retinaimplantate [52-59]. Eine Schwierigkeit ist die Überbrückung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzschicht zwischen der Nervenzelle und der Stimulationselektrode. Hierbei müssen die elektrischen Stimulationsimpulse in Ionenströme umgesetzt werden, die zu einer Depolarisation der Nervenzelle und einem Aktionspotential führen [60]. Zum Beispiel können bei dem Retinaimplantat, das am IWE 1 entwickelt worden ist, mittels 25 Iridiumoxid-Elektroden retinale Ganglienzellen stimuliert werden [53]. Für eine zukünftige Erhöhung der Auflösung auf mehrere hundert Elektroden ist es notwendig, die Elektrodenfläche stark zu verkleinern. Dabei muss aber die transferierte Ladung konstant bleiben, um weiterhin ein Aktionspotential hervorzurufen. Die Spannung darf auch nur in einem sehr engen Rahmen variiert werden, damit es nicht zu einer Elektrolyse der Zellflüssigkeit oder einer irreversiblen Degradation der Elektrode kommt. Lösungsansätze sind eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche durch 3D-Elektroden [61] oder die Verwendung von verbesserten Elektrodenmaterialien.

Hier soll kurz die Grundlage der Grenzfläche Elektrode Elektrolyt eingeführt werden, bevor die verschiedenen typischen Stimulationsmaterialien vorgestellt werden.

5.1.1 Elektrochemie

Das Eintauchen eines Metalls in eine Flüssigkeit führt zur Entstehung einer Raumladungszone, der Helmholtz-Doppelschicht [62]. Freie negative Ladungsträger im Metall ziehen Kationen im Elektrolyten an. Zwischen diesen und dem Metall befinden sich Wassermoleküle, die an der Metalloberfläche adsorbiert und ausgerichtet sind und ein Dielektrikum bilden, die so genannte Helmholtzkapazität (C_H). Um den Temperatureinfluss und die Ionenkonzentration zu beschreiben, ist von Gouy und Chapman ein weiterer Term, der der Kapazität der diffusen Schicht, eingeführt worden (C_{GC}). Dessen Einfluss nimmt exponentiell mit der Entfernung ab und ist stark von der Beweglichkeit der Ionen im flüssigen Elektrolyten – also der Temperatur - abhängig. Im Ersatzschaltbild ist diese Schicht als zweite Kapazität berücksichtigt, die mit der der Helmholtzschicht in Reihe geschaltet wird (Abb. 5-1). Bei hohen Ionenkonzentrationen dominiert aber die Helmholtzkapazität [63].

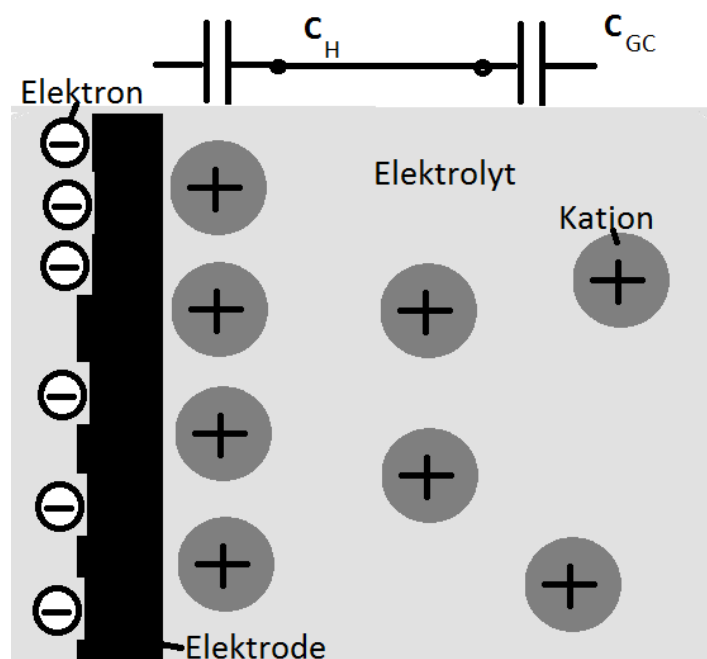


Abb. 5-1: Skizze der Helmholtz- und Gouy-Chapmanschicht. Der obere Teil zeigt das elektrische Ersatzschaltbild der Schichten. Unten ist die Schichtfolge einer Elektrode in einem Elektrolyten skizziert. An die negativ geladenen Elektrode lagern sich Kationen an (Helmholtzschicht). Weiter entfernte Ionen, die noch von dem elektrischen Feld beeinflusst werden, bilden die Gouy-Chapmanschicht.

Die Abgabe von Elektroden wird in der Chemie als Oxidation bezeichnet und die Elektrode, an der dieser Prozess stattfindet, unabhängig von der Stromrichtung, als Anode. Die andere Elektrode wird als Kathode bezeichnet, da an ihr eine Reduktion stattfindet [64]. Diese

Bezeichnungen bleiben bestehen, egal ob der Strom extern induziert wird (Elektrolyse oder Stimulation) oder aus einem chemischen Prozess entsteht (Brennstoffzelle).

Jeder Stromfluss an einer Elektrode beginnt mit der rein kapazitiven Ausbildung und Vergrößerung der Raumladungszone. Ab einer gewissen Spannung kommt es zu einer faradayschen Reaktion, bei der Ionen ad- oder desorbiert werden. Hierbei findet jede Reaktion bei einem typischen Energieniveau statt. Wird dieses überschritten, verläuft die Reaktion schneller wird aber je nach Elektrode und Elektrolyt von weiteren Reaktionen überlagert und ist nicht mehr von diesen zu unterscheiden. Bei einer katalytischen Reaktion kommt es zwar zu einer Adsorption und Oberflächenreaktion, wobei aber die Reaktionsprodukte danach wieder desorbieren. Für Stimulationsanwendungen ist es wichtig, dass es nicht zu zellschädigenden Produkten kommt und dass sich der pH-Wert auch nicht ändern darf [65;66].

Zur Bestimmung des Potentials der Arbeitselektrode (AE) ist eine Bezugselektrode nötig, da das Potential der AE vom Potential des Elektrolyten abhängt [67]. Deshalb ist eine zweite Elektrode (Gegenelektrode, Counter Electrode CE) nötig, an der sich aber auch ein Überspannungspotential einstellen würde, da dort auch eine Reaktion stattfindet. Deshalb wird eine dritte Elektrode eingeführt, die über eine semipermeable Membran abgetrennt ist und die es erlaubt, ein stabiles Potential gegenüber der AE auszubilden. Die wichtigste Referenzelektrode ist die Standard Wasserstoff Elektrode (Standard oder Normal Hydrogen Electrode SHE/NHE), bei der Wasserstoff an einer Platinfolie vorbeigeleitet wird. Da dies aber recht aufwendig ist, wird häufig eine Typ 2 Referenzelektrode verwendet, die über eine Membran vom Elektrolyten getrennt ist und ein stabiles Reaktionsverhalten aufweist. Hier wird typischerweise eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode verwendet, die ein Standardpotential E^0 von 0,222 V gegenüber der NHE aufweist [68]. Das thermodynamische Gleichgewichts-Potential an einer Elektrode wird durch die Nernstsche Beziehung beschrieben [68]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \quad (5.1)$$

Hier ist E^0 das formale Standardpotential, das von den Elektroden und der genutzten Referenzelektrode abhängt. R ist die molare Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, F die

Faraday-Konstante, n ist die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektroden, C_{ox} und C_{red} sind die Konzentration der Reaktanden.

Fließt allerdings ein Strom im elektrochemischen System, so gilt die Durchtritts-Strom-Spannungs-Beziehung (Butler-Volmer-Gleichung) [66]:

$$I = nFAk^0 \left[C_{ox}^* \exp\left(-\frac{\alpha}{RT}(E - E^0)\right) - C_{red}^* \exp\left(-\frac{1-\alpha}{RT}(E - E^0)\right) \right] \quad (5.2)$$

A ist die Fläche der Arbeitselektrode und α ist der Durchtrittsfaktor, der die Symmetrie der Energiebarriere bezüglich Oxidation oder Reduktion angibt. Für $\alpha > 0,5$ z.B. ist die Energiebarriere hinsichtlich des Reduktionsprozesses verringert, so dass dieser Prozess bevorzugt stattfindet [69]. Die Standardgeschwindigkeitskonstante k^0 dient zur Beschreibung der Durchtrittsreaktion [70]:

- Bei großen Geschwindigkeitskonstanten ($k^0 > 1 \text{ m/s}$) stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze ein. Die Oberflächenkonzentrationen hängen nur noch vom Elektrodenpotential ab und werden nicht mehr durch kinetische Effekte beeinflusst. Der Strom ist dann eine Funktion des relativ langsamen Massentransports (sog. Diffusionskontrolle). In diesem Fall liegt eine reversible Reaktion vor.
- Für $k^0 < 10^{-4} \text{ m/s}$ findet ein irreversibler Prozess statt. Der Strom wird durch die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts über die Phasengrenzfläche kontrolliert (sog. Durchtrittskontrolle).
- Sowohl Ladungstransfer als auch Massentransport bestimmen den Strom, wenn $1 \text{ m/s} > k^0 > 10^{-4} \text{ m/s}$. Eine solche Reaktion wird als quasireversibel bezeichnet.

Ein Reaktionssystem kann als reversibel angenommen werden, wenn die chemischen Konzentrationen immer nahe den Gleichgewichtswerten während der Durchführung des Experiments sind. Ein elektrochemisch und thermodynamisch reversibles System wird, da es der Nernst-Gleichung (Formel (6.1)) folgt, auch als Nernst-System bezeichnet [66].

Abschließend ist zu sagen, dass für Stimulationselektroden die Reversibilität, also das Nernstsche-Verhalten eine Grundvoraussetzung ist, damit ein elektrischer Rechteckimpuls

die Elektrode in den Ursprungszustand zurückbringt. Damit wird sichergestellt, dass es nicht zu einer Veränderung der Elektrode oder des Zellmediums kommt.

5.1.2 Materialien für Stimulationselektroden

Die Erzeugung einer ionischen Ladung im Zellmedium kann, also wie oben beschrieben, auf zwei Arten erfolgen:

- kapazitiv
- faradaysch

Bei den kapazitiven Materialien (Abb. 5-2 b) TiN) wird durch eine sehr raue Schicht eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche erreicht, die mit dem Elektrolyten in direktem Kontakt steht und damit eine Doppelschicht erzeugen kann. Es wird deshalb zwischen der geometrischen und der elektrochemisch aktiven Oberfläche (Effective Surface Area, ESA) unterschieden (die Berechnung wird in Kapitel 5.2 gezeigt).

Bei faradayschen Materialien (Abb. 5-2 a) Pt) wird noch zwischen den pseudokapazitiven Materialien (wie zum Beispiel Platin), ähnlichen edlen Elementen und den richtigen faradayschen Materialien unterschieden. Bei den pseudokapazitiven Materialien kommt es nur zu einer Anlagerung von Oxiden oder Hydroxiden auf der Oberfläche der Materialien. Bei den richtig faradaysch reagierenden Materialien wie Iridium, Iridiumoxid (Abb. 5-2 c), Rhodium oder Ruthenium kommt es zu einer Valenzelektronenverschiebung und Protonentransfer [71;72]. Hierbei werden OH-Gruppen und Protonen in der Metallschicht eingelagert, so dass ein Hydroxidfilm entsteht, der an den Stimulationsreaktionen beteiligt ist. Bei Iridium kommt es zum Beispiel zu einer schnellen reversiblen Änderung des Valenzzustands von Ir^{3+} zu Ir^{4+} [71].

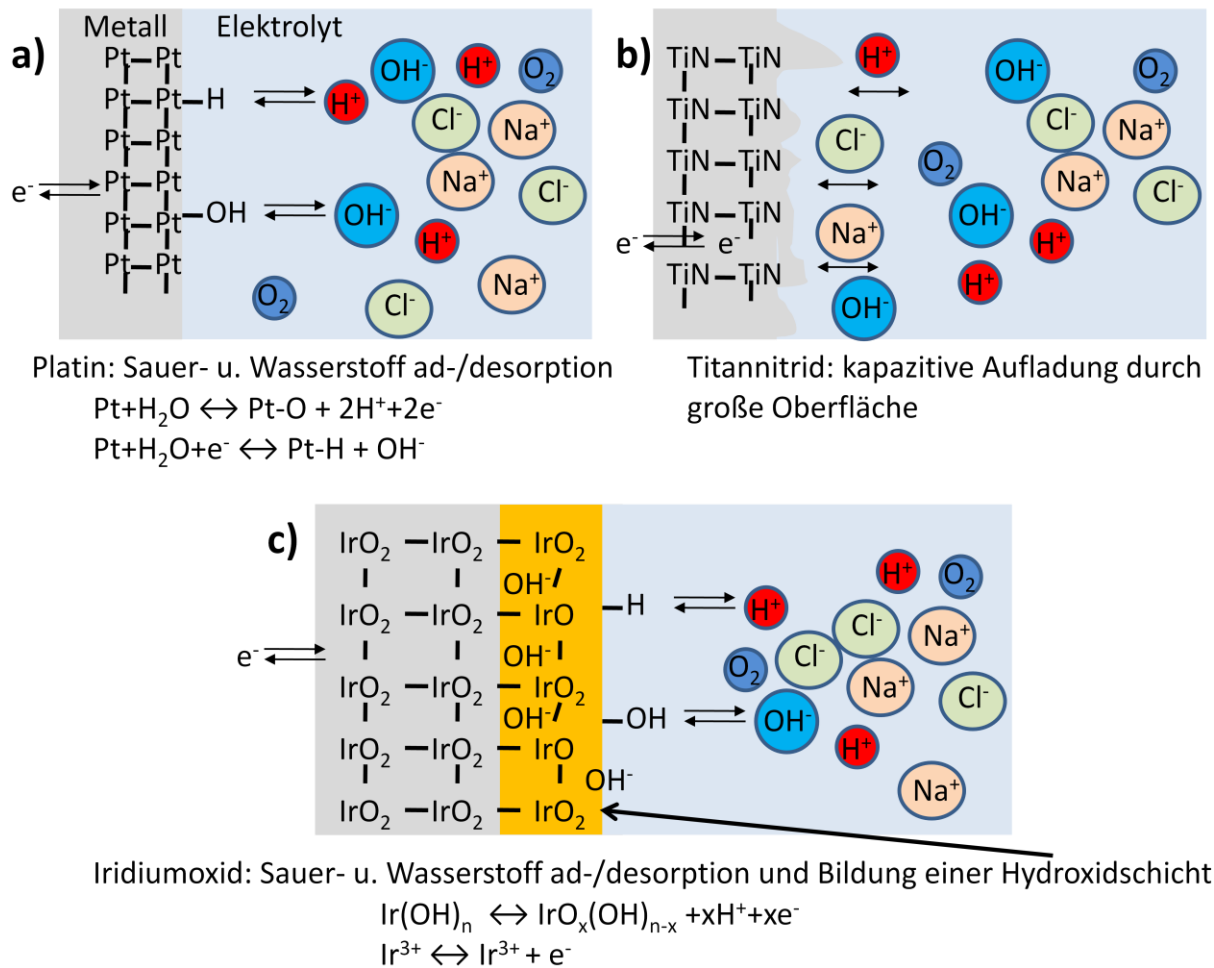


Abb. 5-2: Ladungsträger Injektionsmechanismen, nach Cogan [73]. Bildabschnitt a) zeigt die Ad- und Desorptionsreaktionen auf Pt-Oberflächen. b) verdeutlicht die kapazitive Ionenbewegung an TiN-Oberflächen und in c) werden die Reaktionen an Iridiumoxidschichten dargestellt.

Zu den kapazitiven Materialien (Abb. 5-2 b) zählen neben Tantal/Tantalpentaoxid und Titan/Titandioxid, welche sich auf Grund des geringen Verhältnis von ESA zur geometrischen Fläche und hoher Bias-Spannung nicht durchgesetzt haben [74], auch Titannitrid (TiN), welches ein chemisch stabiler Leiter mit guter Bioverträglichkeit ist. Weiterhin hat TiN in gesputterter Form eine sehr große fraktale Oberfläche und ein breites Wasserfenster von -0,9 V bis 0,9 V (gegen Ag/AgCl) und erreicht so eine große Injektionsladung ($Q_{inj}=1 \text{ mC/cm}^2$) [73]. Deshalb hat sich Titannitrid als Standardelektrodenmaterial für die bidirektionale elektrophysiologische Untersuchung von neuronalen *in vitro* Netzwerken etabliert [75-78].

Unter den faradayschen Materialien erhält Iridiumoxid die meiste Aufmerksamkeit in der Forschung. Iridium hat mit seinen sechs Oxidationsstufen, seiner extremen

Korrosionsbeständigkeit und der Fähigkeit einen elektrochemischen aktiven Hydratfilm zu bilden sehr gute Eigenschaften als Stimulationselektrode [79;80]. Die maximale sichere Injektionsgrenze wird mit $1 - 5 \text{ mC/cm}^2$ angegeben [81-83] und liegt damit bis zu fünffach höher als bei den besten TiN-Schichten. Die höchsten Grenzen wurden sogar mit $9,6 \text{ mC/cm}^2$ unter Verwendung anodisch vorgespannter asymmetrischer Pulse erreicht [82]. Allerdings ist bei Iridiumoxid eine Aktivierung notwendig, damit sich die Hydratschicht bilden kann. Dazu müssen die Elektroden je nach Größe mehrere hundert Mal in Kochsalzlösung gepulst werden, damit die maximale Injektionsladung erreicht wird. Dies ist in vivo schwer möglich und die Hydrathülle bildet sich bei Austrocknung der Elektrode zurück [73]. Weiterhin ist berichtet worden, dass die Aktivierung die Stabilität von Elektroden negativ beeinflusst [84;85]; allerdings ist dies bei reaktiv gesputtertem Iridiumoxid nicht festgestellt worden [86-90].

Neueste Studien untersuchen auch elektrisch leitfähige Polymere wie Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) [91;92] und bescheinigen diesem Material eine Injektionsladung von bis zu 15 mC/cm^2 [73]. Weiterhin wird versucht, die ESA mit Hilfe von Kohlenstoffnanoröhrchen weiter zu erhöhen [93-95].

Platin ist immer noch das wohl gebräuchlichste Elektrodenmaterial für Stimulationsanwendungen, auch wenn das Stimulationsfenster mit $-0,6 \text{ V}$ bis $0,8 \text{ V}$ geringer ist und auch die injizierbare Ladungsmenge nur bei $0,15 \text{ mC/cm}^2$ liegt. Platin wird z. B. als Stimulationselektrode für das Cochlea-Implantat verwendet [73]. Es weist zwei Oxidationsstufen auf und besitzt einen starken katalytischen Effekt. Es prägt, wie schon erwähnt, Ladung sowohl durch faradaysche Oberflächenreaktionen also auch durch Doppelschichtbildung ein; wobei der faradaysche Prozess unter den meisten Stimulationsbedingungen überwiegt, obwohl dieser recht langsam ist. Durch Galvanisierung können hochporöse, allerdings auch mechanisch instabile Platinschwarzsichten (Platinmohr) aufgebracht werden, die die Ladungstransferkapazität weiter erhöhen [96], allerdings nur für kurze Zeit [97;98]. Neuerdings gibt es ein Patent auf „Platingrau“, das Ladungsträgerinjektion von $>1 \text{ mC/cm}^2$ erlauben soll und gleichzeitig stabiler als Platinschwarz ist [99]. Platin zeigt leider auch Tendenzen, sich schon bei geringen Injektionsströmen aufzulösen. So ist eine Auflösungsrate von 38 ng/h bei $0,1 \text{ cm}^2$ Elektroden schon bei Stimulationsladungen von $100 \mu\text{C/cm}^2$ festgestellt worden [84], allerdings fällt diese Auflösung in vivo geringer aus [100;101].

Zur Erhöhung der Stabilität von Platin wird häufig Iridium hinzulegiert, da aus der Literatur bekannt ist, dass Platin-Iridium eine höhere Härte, Korrosionsfestigkeit und eine höhere Ladungsinjektionskapazität gegenüber reinem Platin besitzt [4]. Aus diesem Grund sind Stimulationselektroden aus legiertem PtIr weit verbreitet und kommerziell erhältlich (z. B. FHC inc., Bowdoin, ME, U.S.A, oder Heraeus AG, Germany). Es handelt sich meist um Material mit einer Zusammensetzung von Pt₉₀Ir₁₀. Eine in-vitro Untersuchung von Cogan et. al. hat eine Vergrößerung der Ladungsinjektionskapazität von 90 µC/cm² auf 300µC/cm² durch einen vergrößerten Strom im Bereich von 0,1 V bis 0,7 V ergeben [102]. Untersuchungen zur Langzeitstabilität von PtIr sind allerdings nicht bekannt [73]. Der Einsatz von gesputtertem Platin-Iridium für Stimulationszwecke ist von Heraeus im Jahr 2006 als Patent angemeldet worden, das 2009 erteilt worden ist [103]. Hierin wird die Verwendung von gesputterten PtIr-Legierungen mit einem Ir-Anteil höher als 20% geschützt. Ein wesentlicher Punkt des Patents ist die Behauptung, dass es bei den gesputterten Schichten nur zu einer sehr geringen elektrochemischen Aktivierung der Schichten kommt.

5.2 Analysemethoden für Stimulationselektroden

Zur Untersuchung von Elektroden für die neuronale Stimulation stehen mehrere elektrochemische Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Die wichtigste ist sicherlich die Verwendung von Strom- oder Spannungspulsen mit Pulsdauern von 0,1 ms bis zu 1 ms. Hierbei wird je nach Verfahren die resultierende Spannungs- oder Stromtransiente ausgewertet, um die injizierte Ladungsmenge (Q_{inj}) zu erhalten. Diese Methode entspricht den notwendigen Bedingungen zur in vivo Stimulation und wird deshalb von vielen Forschungsgruppen eingesetzt [81;102;104;105]. Die Messung der transienten Werte erfordert allerdings einen komplexen Messaufbau, da ein externer Hochfrequenzstimulator mit Triggerung des messenden Potentiostaten notwendig ist.

Deshalb wird hier im Folgenden nur auf die Messungen mittels Zykelvoltammetrie eingegangen, die mit dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Testaufbau durchgeführt werden können.

Zykelvoltammetrie

Bei der Zykelvoltammetrie (cyclic voltammetry CV) handelt es sich um eine elektrochemische Messmethode, bei der das Potential der Arbeitselektrode gegenüber der Referenzelektrode

mit der konstanten Geschwindigkeit v geändert wird. Der Potentialverlauf entspricht einer Dreiecksfunktion. Der Strom wird zwischen Arbeits- und der großflächigen Gegenelektrode gemessen und ist proportional zur Fläche und den elektrochemischen Reaktionen. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit sollte so gewählt werden, dass alle Redoxprozesse abgeschlossen werden können, es aber trotzdem nicht zu unnötig langen Messungen kommt. Bei den hier vorliegenden Platin- und Iridiumsichten in physiologischer Kochsalzlösung ist eine Geschwindigkeit von 100 mV/s gewählt worden, die sich als optimal erwiesen hat.

Es muss erwähnt werden, dass die resultierenden Kurven je nach Elektrodenmaterial, -oberfläche, verwendetem Elektrolyt und den eingestellten Potentialgrenzen unterschiedlich aussehen können. Deshalb ist es notwendig, die Kurven in den gleichen Potentialgrenzen zu betrachten. Außerdem müssen die Potentialgrenzen innerhalb des sogenannten „Wasserfensters“ bleiben. Dies bedeutet, dass es an der negativen oder positiven Grenze des gewählten Potentialbereichs nicht zu einer Elektrolyse des Elektrolyten und Gasentwicklung kommt.

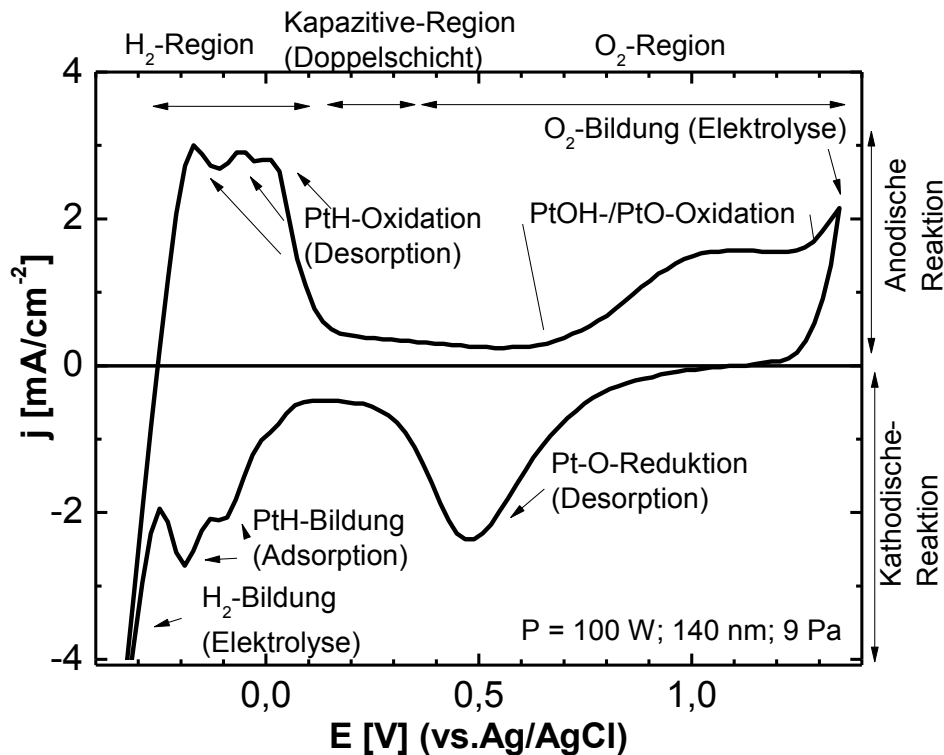


Abb. 5-3: Typische CV-Kurve einer Platinschicht in 0,5 M H_2SO_4 ($v_{cs} = 100$ mV/s). Beschriftung nach Haman [106].

Ein Beispiel für eine CV-Kurve einer Platinschicht ist in Abb. 5-3 dargestellt. Beginnend bei dem Ruhepotential von 0,2 V wird die Spannung vergrößert. Zuerst kommt es nur zu einer kapazitiven Aufladung der Helmholtz-Doppelschicht. Danach folgt eine Bedeckung der Oberfläche mit PtOH ($\sim 0,75$ V) und in einem zweiten Oxidationsschritt mit PtO (~ 1 V). Ab 1,3 V kommt es zur Entwicklung von Sauerstoff. Im Rücklauf (kathodischer Bereich) wird die Sauerstoffbedeckung reduziert und es kommt zu einem Strommaximum bei $\sim 0,5$ V. Nach dem Doppelschichtbereich kommt es zu einer Belegung mit Wasserstoff und bei -0,22 V gegen der Ag/AgCl-Referenz (entspricht 0 V der reversiblen Wasserstoff Referenzelektrode) kommt es zur Wasserstoffelektrolyse. Ein erneutes Ansteigen des Potentials führt zu einer Desorption des Wasserstoffs in drei Schritten.

Aus der CV-Kurve lässt sich die effektive Oberfläche aus dem Verhältnis zwischen der Ladungsmenge des adsorbierten Wasserstoffs auf der untersuchten Probe, verglichen mit der Ladungsmenge einer Monolage Wasserstoff auf einer perfekten einkristallinen Oberfläche, berechnen. Dieser Wert beträgt bei Platin $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [43]. Alternativ oder für Materialien, bei denen diese Ladungsmenge nicht bekannt ist, kann die Kapazität im Doppelschichtbereich berechnet werden, da hier nur die kapazitive Komponente des Stroms vorhanden ist:

$$C = \frac{I}{v_s} \quad (5.3)$$

Mittels CV-Messungen kann so bei unterschiedlich schnellen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten (v_s) die Kapazität präzise bestimmt werden und daraus die Fläche errechnet werden.

Zur Charakterisierung von Stimulationselektrodenmaterialien eignet sich die Zyklovoltammetrie vor allem, da hier einfach alle Reaktionen der Elektrode erkennbar sind und sofort festgestellt werden kann, ob sie ein Nernstsches-Verhalten zeigt und damit überhaupt als Stimulationselektrode Verwendung finden kann.

Eine Integration der Ladungsmenge, die während eines halben CV-Durchlaufs gemessen wird, ergibt die sogenannte Ladungstransferkapazität (charge storage capacity Q_{CSC}). Diese wird üblicherweise auf der kathodischen Halbkurve aufgezeichnet, wobei, wie oben erwähnt, auf Grund des Nernstschen-Verhaltens beide Ladungsmengen gleich groß sein

müssen. Um einen Einfluss der Elektrodenfläche herauszurechnen, wird die Ladung durch diese geteilt, um die Stromdichte (j) zu erhalten. Weiterhin wird durch die Spannungsvorschubgeschwindigkeit (v_s) dividiert, was dazu führt, dass die Q_{CSC} auch mit Werten verglichen werden kann, die bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgenommen worden sind.

Dies ergibt folgende Formel (5.4):

$$Q_{CSC} = \frac{1}{v_s} \int_{E_c}^{E_a} |j| dt \quad (5.4)$$

E_a und E_c sind die anodischen und kathodischen Potentialgrenzen. Diese richten sich meist nach dem Wasserfenster und unterscheiden sich zwischen den Forschungsgruppen, was die Vergleichbarkeit erschwert. Als Elektrolyt wird meist Phosphat gepufferte physiologische Kochsalzlösung verwendet, die die Zellflüssigkeit simuliert. Die Gruppe des IWE 1 verwendet ungepufferte 0,9% NaCl-Lösung, da in Referenzversuchen keine nennenswerten Unterschiede festgestellt worden sind.

Da die Q_{CSC} bei langsamen Geschwindigkeiten aufgezeichnet wird, die eine deutliche Identifizierung aller faradayschen Prozesse erlaubt, sind diese Werte nicht mit der mittels Pulsen im Millisekundenbereich injizierbaren Ladungsmenge vergleichbar. Typischerweise können 5% - 20% der Q_{CSC} in einem kathodischen Spannungspuls realisiert werden, ohne die sicheren Grenzen zu überschreiten. Zur grundsätzlichen Charakterisierung und Evaluierung von unterschiedlichen Materialien und Zusammensetzungen hat sich die Q_{CSC} aber als hinreichend erwiesen.

5.3 Untersuchung von Platin-Iridium als Material zur Elektrostimulation

In diesem Kapitel werden Platin-Iridiumschichten auf ihre Eignung als Stimulationsmaterial für Nervenzellen mit unter gleichen Bedingungen abgeschiedenen Platin- und Iridiumschichten verglichen. Zuerst erfolgt aber eine elektrochemische Auswertung verschiedener Sputterparameter.

5.3.1 Einfluss der Sputterparameter auf die elektrochemischen Eigenschaften

Die in Kapitel 4.2 gesputterten Schichten sind auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial getestet worden. Abb. 5-4 zeigt die CV-Kurve von drei Platin-Iridium-Schichten, die bei hoher, mittlerer und niedriger Energie, bei gleicher Platin- und Iridiumleistung gesputtert worden sind. Die Auswertung zeigt, dass die kathodische und anodische Kurve die gleiche Fläche einschließen und damit ein Nernstsches-Verhalten vorliegt. Somit ist diese grundsätzlich notwendige Eigenschaft von Platin-Iridium für einen Einsatz als Stimulations-elektrodenmaterial gegeben. Klar zu erkennen ist, dass die Probe mit der niedrigsten Auftreffenergie die größte Fläche unter der CV-Kurve hat und damit auch die größte Q_{CSC} . Dieser Trend kann auch einfach mit der Rauheit und Porosität der Probe bei niedriger Sputterenergie und der daraus resultierenden größeren elektrochemisch aktiven Oberfläche, die ja schon bei den REM-Bildern (Abb. 4-8) zu erkennen gewesen ist, erklärt werden.

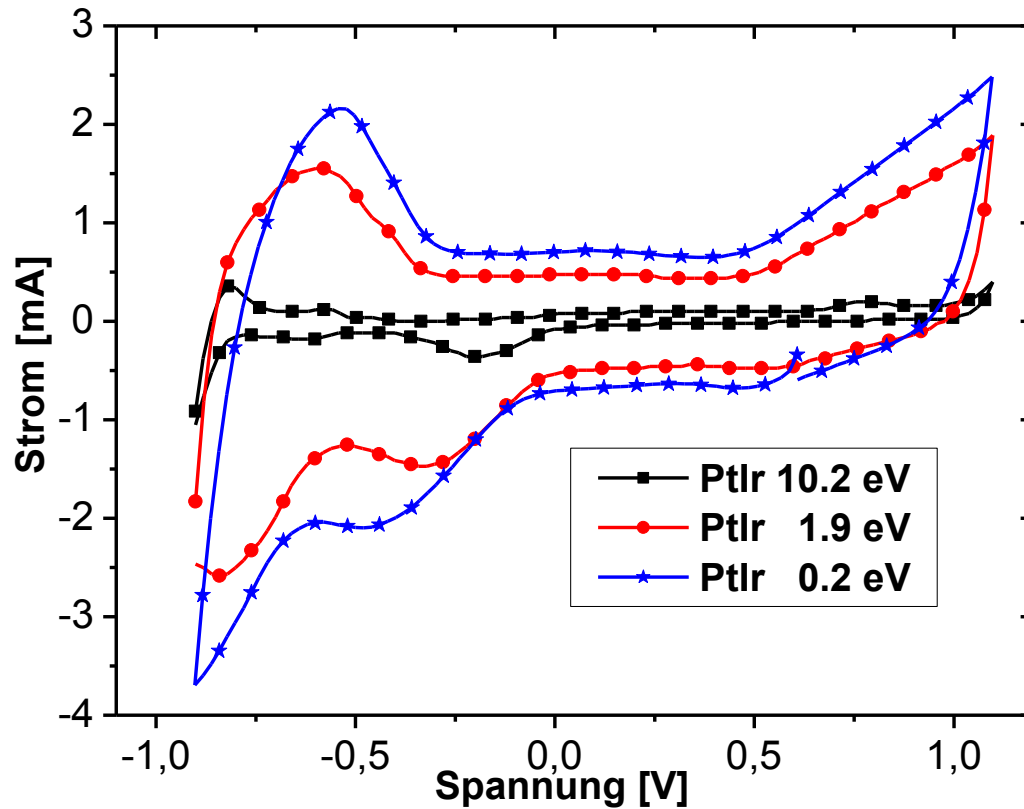


Abb. 5-4: CV-Messungen von PtIr mit unterschiedlichen Auftreffenergien

Die Kurve der Probe mit der höchsten Auftreffenergie fällt hinsichtlich ihres Kurvenverlaufs aus dem Rahmen und ähnelt der von reinem Platin. Zur Veranschaulichung ist diese Kurve in Abb. 5-5 noch einmal vergrößert und zusammen mit einer reinen Platinprobe, die bei gleichen Parametern abgeschieden worden ist, dargestellt.

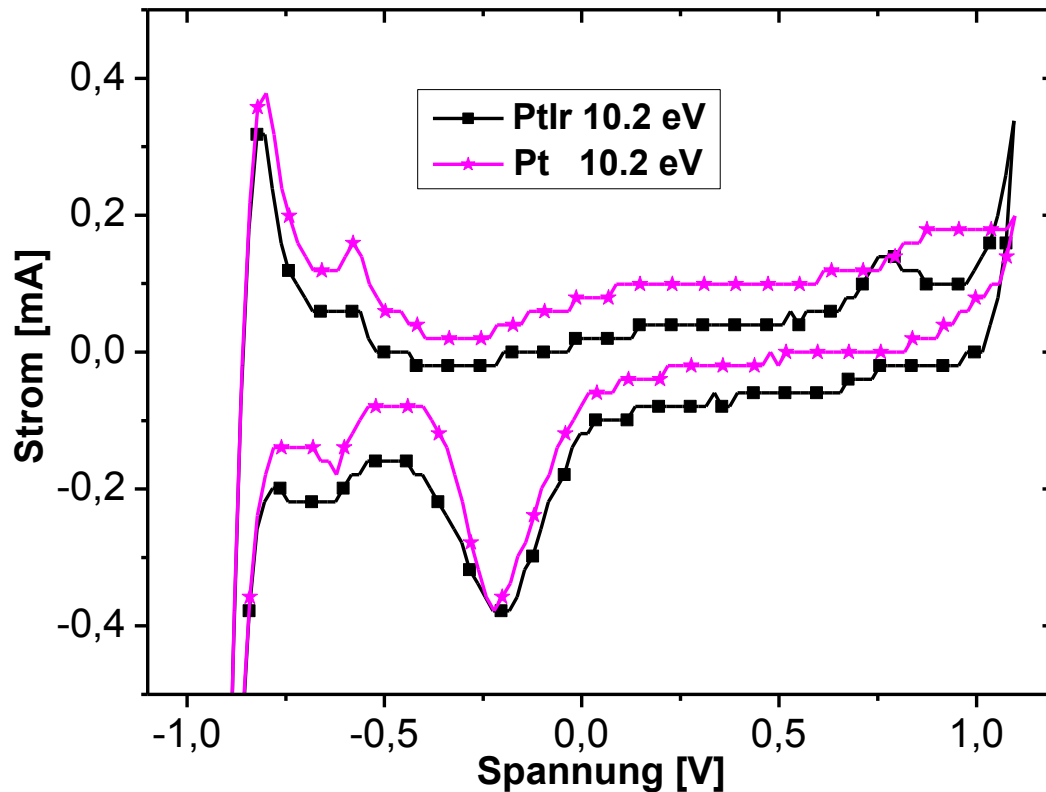


Abb. 5-5: Vergleich von bei hoher Energie gesputtertem PtIr und Pt.

Es fällt auf, dass sowohl bei der anodischen Wasserstoffdesorption beide Proben die charakteristischen Doppelspitzen des Platins zeigen. Auch im kathodischen Bereich bei -0,2 V ist das für Platin typische Strommaximum der Sauerstoffdesorption zu sehen (siehe auch Abb. 5-3). Diese Ähnlichkeit mit einer reinen Platinschicht kann durch das hier eingesetzte Co-Sputterverfahren in Kombination mit den gewählten Abscheideparametern erklärt werden. Da das Substrat nacheinander die Depositionsbereiche des Platin- und des Iridiumtargets durchfährt, ist zu vermuten, dass die Probe sich vor Ende der Depositionszeit als letztes unter dem Platintarget befunden hat. Dadurch sind als letztes zwei bis drei Monolagen Platin deponiert worden. Wie in Abb. 4-16 (hier nochmals die Simulationsergebnisse in Abb. 5-6 gezeigt) zu erkennen ist, ergibt sich für hohe Auftreffenergien eine geschlossen glatte Oberfläche (Abb. 5-6 rechts). Aus der Simulation ist zu erkennen, dass nur Platinatome sich an der Oberfläche der Probe befinden und auf Grund der geringen Porosität kann der Elektrolyt auch nicht in die Schicht eindringen und mit den tieferliegenden Iridiumlagen reagieren, so dass – obwohl die Schichtzusammensetzung zu 40% aus Iridium besteht – der Platinanteil deutlich dominiert.

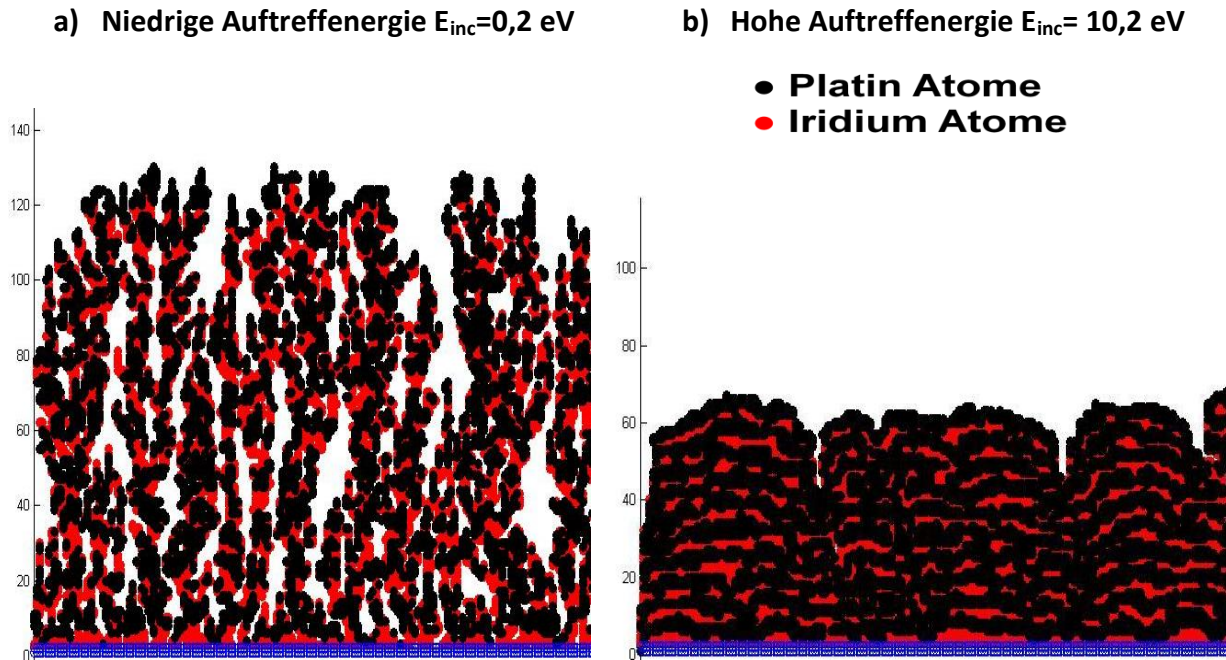


Abb. 5-6: Wiederholung der Simulationsergebnisse für PtIr aus Abb. 4-16

Alternativ kann es sein, dass es auf Grund der hohen Auftreffenergie der Adatome zu einer Segregation von Platin und Iridium gekommen ist. Es ist bekannt, dass Platin und Iridium eine geringe Segregationsneigung haben [107], die sich hier auf Grund der hohen Oberflächendiffusion verstärkt haben könnte.

Dieser Effekt der letzten gesputterten Monolagen ist bei Proben, die mit geringerer Energie gesputtert worden sind und die auf Grund ihrer höheren Oberfläche für die hier untersuchten Anwendungen interessanter sind, nicht zu erwarten (Abb. 5-6 links), da hier der Elektrolyt in die Poren der Oberfläche eindringen kann und ein Verhältnis der Oberflächenatome sieht, das der der Schichtzusammensetzung entspricht. Zur Verifikation sind Proben mit niedriger Energie (0,2 eV) gesputtert worden, bei denen jeweils ein Target 30 Sekunden länger aktiv gewesen ist und so ein Element an der Oberfläche stärker vertreten ist. Bei der Charakterisierung dieser Proben ist aber keinerlei Veränderung der CV-Kurven gegenüber Messungen an „normalen“ Proben (Abb. 5-7), bei denen die Depositionszeit beider Targets gleich lang ist, festgestellt worden.

Ein Vergleich der CV-Kurven der bei niedrigster Energie gesputterten Platin-, Iridium- und Platin-Iridium-Schichten macht deutlich, dass der oben beschriebene Einfluss der letzten Monolagen hier nicht auftritt. Die Kurven zeigen sehr deutlich, dass es bei PtIr zu einer Überlagerung der elektrochemischen Eigenschaften von Platin und Iridium kommt. Am

deutlichsten wird dies im kathodischen Bereich von 0 V bis -0,7 V, da hier der platin-typische Sauerstoffdesorptionsstrom von der einsetzenden Wasserstoffadsorption an den Iridiumatomen überlagert wird. Dadurch bildet sich ein Potentialbereich mit konstanter Stromdichte, da die Reaktionen an den Platinatomen abnehmen, während der Strom aus der Iridiumreaktion zunimmt. Im anodischen Bereich ist das für Platin typische Wasserstoffdesorptionsstrommaximum bei -0,4 V klar zu erkennen und ab einem Potential von 0,5 V die Sauerstoffadsorption, die mit einer Oxidation von Iridium zu höheren Valenzen einhergeht.

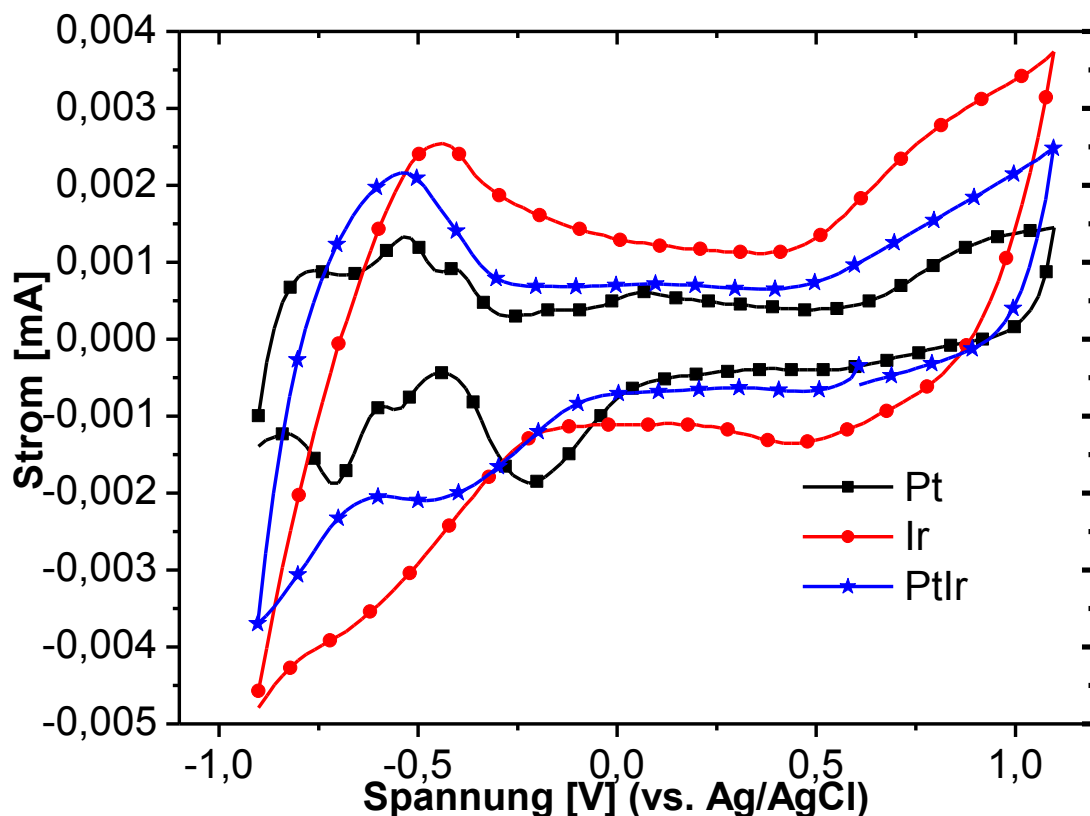


Abb. 5-7: CV-Kurven von Pt, Ir und PtIr bei geringster Energie $E_{inc} = 0,2$ eV.

Dies zeigt, dass es beim Co-Sputtern von Platin und Iridium zu einer Verbindung der Elemente und deren Eigenschaften kommt, wie dies ja schon an Hand der REM, XRD und Simulationsergebnisse vermutet worden ist. Das elektrochemische Verhalten der Schichten bei niedriger oder mittlerer Sputterenergie ist also dementsprechend von dem durch die Sputterleistung einstellbaren atomaren Verhältnis abhängig, da es durch die Oberflächenrauheit und dem Abstand der Säulen zu einem Elektrolytkontakt beider Elemente kommt. Auch dies zeigt die Validität des Simulationsmodells (Abb. 4-16), da durch

die Säulenstruktur der Elektrolyt in die Schicht eindringen kann und die Monolagen von Elementen an der direkten Oberfläche keinen entscheidenden Einfluss haben.

Tabelle 3: Messungen der Q_{CSC} von Pt, Ir, PtIr bei verschiedenen Sputterenergien

E_{inc} [eV]	10.2	1.9	0.2 (frisch)	0.2 (aktiviert)
Pt [mC/cm²]	2.29	10.5	16	16
Ir [mC/cm²]	2.3	30.6	35	48
PtIr [mC/cm²]	2.26	17	22	28-29

Tabelle 3 fasst die gemessene Ladungstransferkapazität der untersuchten gesputterten Proben zusammen. Es ist jeweils der kathodische Strom der mit 100 V/s aufgenommenen CV-Diagramme zwischen -0,9 V und 1,1 V integriert worden. Die ersten drei Spalten zeigen die Ergebnisse nach dem komplett durchlaufenen Spannungszyklus. Die vierte Spalte enthält die Q_{CSC} für die Proben mit der niedrigsten Energie, um den Effekt einer gegebenenfalls vorliegenden Aktivierung durch Formung einer Hydratschicht nach 1000 Zyklen zu zeigen. Es fällt auf, dass sich die Werte für die Proben, die bei der höchsten Sputterenergie abgeschieden worden sind, nicht nennenswert unterscheiden. Dies ist, wie oben beschrieben, für PtIr nicht anders zu erwarten gewesen. Auch der Wert für Ir ist nicht viel höher, da dieses nicht aktiviert ist und die Werte am unteren Ende der Auflösungsfähigkeit des Potentiostaten liegen. Der Wert für Platin ist vergleichbar mit Werten, die Negi bei Mikroelektroden gefunden hat (4,4 mC/cm²) [108]. Dass seine Werte trotz eines geringeren Scanbereichs (-0,6 V - 0,8 V) höher liegen, ist mit dem größeren Diffusionsprofil des Elektrolyten an Mikroelektroden zu erklären [109].

Für Platin-Iridium Drahtelektroden (Pt₉₀Ir₁₀) hat Cogan eine Q_{CSC} von 5,6 mC/cm² gemessen [102]. Dieser Wert ist von den Elektroden, die bei mittlerer und niedriger Energie gesputtert worden sind, deutlich übertroffen worden. Dies kann zum einen durch die deutlich höhere ESA der gesputterten Proben und zum anderen durch den höheren Iridiumanteil in diesen Proben (45%) erklärt werden. Denn es zeigt sich, dass die reinen Iridiumproben immer noch eine fast um den Faktor zwei höhere Q_{CSC} aufweisen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es gelungen ist durch das Sputtern von Proben mit geringer Auftreffenergie die für eine elektrochemische Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche stark zu erhöhen und so eine verbesserte Eignung aller getesteten Materialien als Stimulationselektrode zu erreichen.

5.3.2 Elektrochemische Aktivierung von Platin-Iridiumproben

Von Iridium ist bekannt, dass das wiederholte Anlegen von Spannungspulsen zu einer Vergrößerung der Stromantwort führt. Bei dieser sogenannten „Aktivierung“ bildet sich eine Iridiumhydroxidschicht, die elektrochemisch mit dem Elektrolyten in Verbindung steht und so zum Stimulationsstrom beiträgt [86;90]. Deshalb ist im Weiteren an Hand der Probe mit der höchsten Q_{CSC} untersucht worden, ob Platin-Iridium auch aktiviert werden kann.

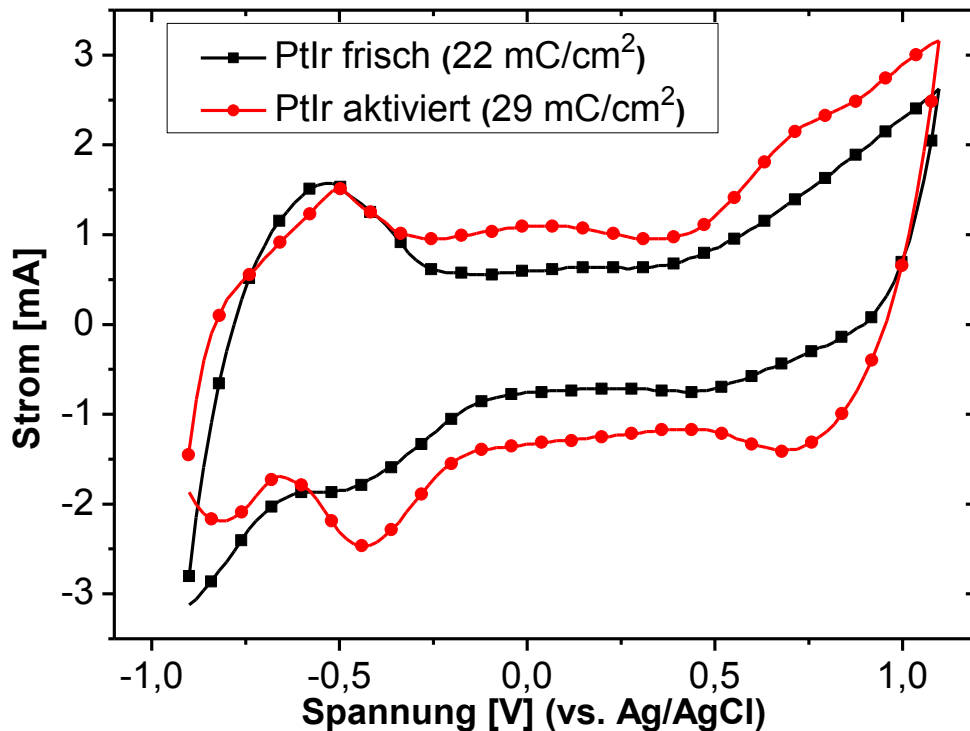


Abb. 5-8: Vergleich der CV-Kurven von PtIr vor und nach einer Aktivierung von 1000 Zyklen.

Dazu ist die Probe, die bei geringster Energie gesputtert worden ist, in ihrem maximalen Wasserfenster von -1,1 V bis 1,2 V 1000-mal zykelvoltammetrisch gemessen worden. Danach ist eine weitere CV-Messung im Bereich von -0,9 V bis 1,1 V durchgeführt worden, die in Abb. 5-8 mit der CV-Kurve vor der Aktivierung verglichen wird. Die Probe zeigt eine moderate Vergrößerung der eingeschlossenen Fläche, die die Q_{CSC} von 22 mC/cm² auf 29 mC/cm² steigert. Die Probe zeigt immer noch die charakteristischen Eigenschaften seiner beiden Bestandteile. Der kapazitive Ladungseintrag ist genauso erhöht wie auch der Bereich der Oxidation im positiven anodischen Bereich. Auch der für Iridium charakteristische Sauerstoffreduktionspeak bei 0,6 V ist hier klar erkennbar. Dies sind typische Zeichen der Aktivierung von Iridium zu Iridium(di)oxid und Iridiumhydroxid. Diese Reaktionen vergrößern

den elektrochemisch aktiven Bereich und damit die Q_{CSC} [110]. Allerdings ist von elektrochemisch aktiviertem Iridium auch bekannt, dass es mit der Zeit degradiert oder sich sogar auflöst, wenn es mit Spannungen von kleiner als -0,6 V beaufschlagt wird [84;85]. Weiterhin fällt auf, dass der Sauerstoffreduktionspeak von Platin bei -0,4 V deutlicher hervortritt.

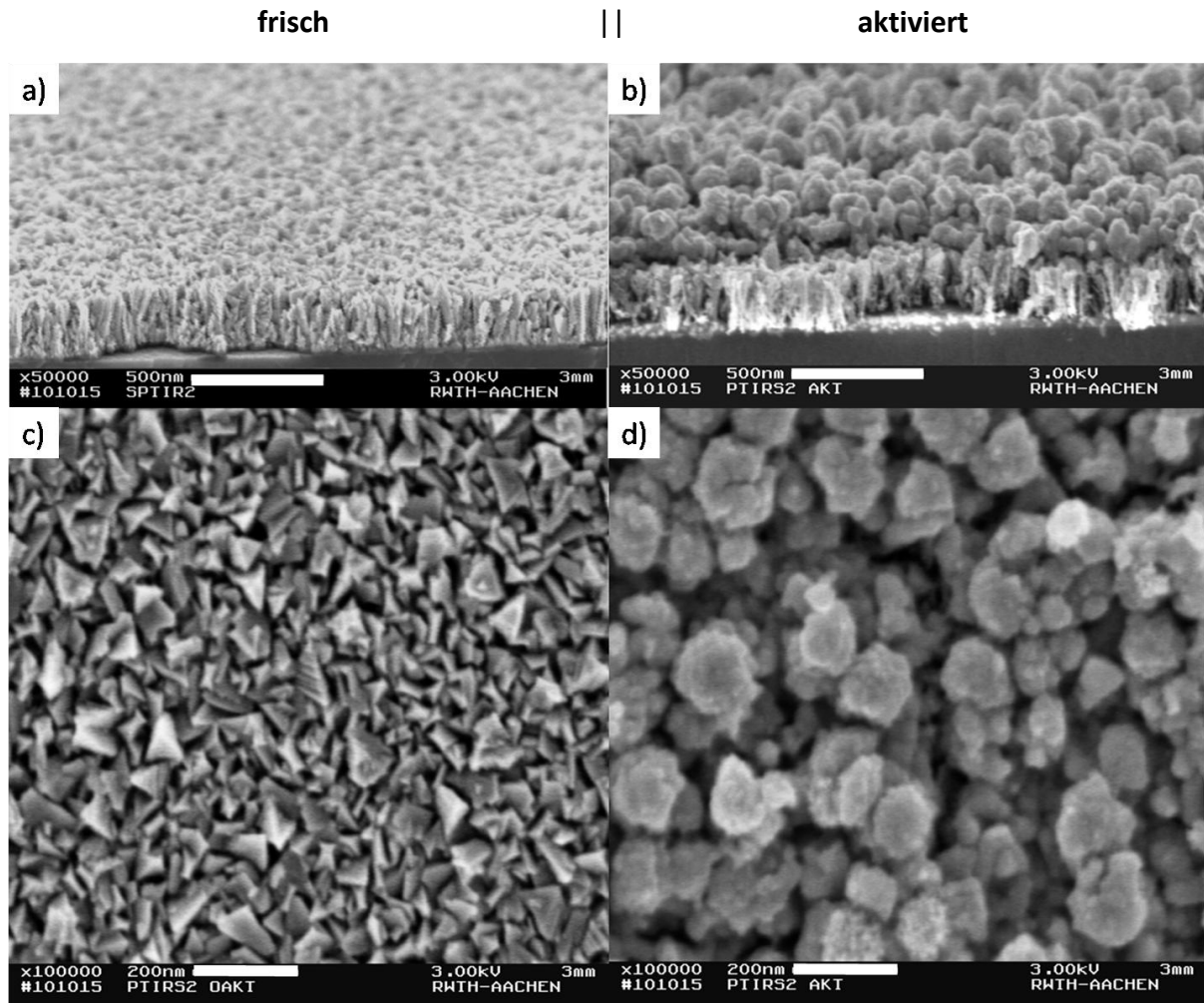


Abb. 5-9: REM-Bilder von PtIr vor und nach der Aktivierung.

Auf der linken Seite sind REM-Bilder einer Probe im Querschnitt (a) und in der Aufsicht (c) zu sehen, die direkt nach dem Sputtern (frisch) aufgenommen worden sind. Die rechte Seite zeigt die selbe Probe nach einer Aktivierung von 1000 CV-Zyklen im Schnitt (b) und in der Aufsicht (d).

Eine REM-Untersuchung der Probe vor und nach der Aktivierung ist in Abb. 5-9 gezeigt. Auf der linken Seite wird die Probe vor der Aktivierung im Schnitt (Abb. 5-9 a) und in der Draufsicht (Abb. 5-9 c) gezeigt. Im Schnittbild der aktivierten Probe ist deutlich zu erkennen, dass sich an den Spitzen der säulenartigen Strukturen jetzt kugelförmige Cluster gebildet haben. Von oben betrachtet (Abb. 5-9 d) sind diese Kugeln, die zudem noch eine blumenkohlartige Struktur aufweisen, ebenfalls deutlich zu erkennen. Die in aufgelockerter

Struktur abgeschiedenen pyramidenförmigen Platin-Iridiumkristalle haben sich vollständig umgewandelt und sind auf dem Bild nicht mehr zu erkennen. Die Oberfläche hat durch die Aktivierung deutlich zugenommen und ähnelt einer aktivierten Iridiumhydroxidmatrix.

Diese Annahme wird durch die Zunahme der iridiumbasierten Sauerstoffadsorption und Desorption im CV-Diagramm gestützt. Da die Platinreaktionen dort auch immer noch klar erkennbar sind und ebenfalls zugenommen haben, liegt die Vermutung nahe, dass die Platinatome immer noch in dieser Matrix eingebettet sind und so vom Elektrolyten erreicht werden können und zu den elektrochemischen Reaktionen beitragen. Interessanterweise scheint es auch zu einer veränderten Reaktionskinetik zu kommen, da nicht alle Bereiche der CV-Kurve mit der Aktivierung gleichmäßig verstärkt werden. Bei der Wasserstoffreaktion kommt es nicht zu einer Vergrößerung der Adsorptions- oder Desorptionsströme. Die Aktivierung ist langsamer als bei reinem Iridium und erreicht nach etwa einhundert Durchläufen ein Maximum, das sich danach nicht weiter ändert.

Während dreitägiger kontinuierlicher Spannungspulse sind keine Rissbildungen oder Schichtablösungen festgestellt worden: weder bei reinen Iridium- noch bei den Platin-Iridium-Schichten. Der Ermüdungseffekt, der in der Literatur beschrieben ist, wird vor allem auf die Ausdehnung der Schicht beim Einlagern von Hydroxidionen zurückgeführt [84;85]. Da es sich bei den hier getesteten Proben aber um hoch poröse Schichten handelt, so dass in lateraler Richtung genug Platz zur Ausdehnung vorhanden ist, scheint dieser Effekt nicht aufzutreten oder sich so langsam zu vollziehen, dass er innerhalb des Untersuchungszeitraums nicht bemerkt werden konnte.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass reines Iridium dem gesputterten PtIr in Bezug auf die Ladungstransferkapazität überlegen ist und auch bei der Stabilität ist keine Verbesserung festgestellt worden. Im Weiteren wird untersucht, wie sich eine Änderung des Platin-Iridium-Verhältnisses auf die Ladungstransferkapazität auswirkt.

5.3.3 Iridiumproben mit Platindotierung

Ausgehend von den obigen Erkenntnissen, dass Iridium eine deutlich höhere Q_{CSC} aufweist als Platin oder als die Platin-Iridium-Proben, welche ein atomares PtIr-Verhältnis von 55:45 haben, ist jetzt die elementare Schichtzusammensetzung variiert worden. Dabei ist die Leistung des Iridiumtargets mit 100 W konstant gehalten worden und die Sputterleistung

des Platintargets ist zwischen 0 W und 30 W eingestellt worden. Die Proben sind alle bei einem Druck von 9 Pa und einem Abstand von 78 mm abgeschieden worden, was einer Auftreff-Energie von etwa 0,2 eV entspricht und einer Thermalisierungsrate von $\sim 95\%$. Die Proben sind nur 100 nm dick, so dass die Q_{CSC} der Proben nicht direkt mit den Ergebnissen aus der obigen Serie verglichen werden können.

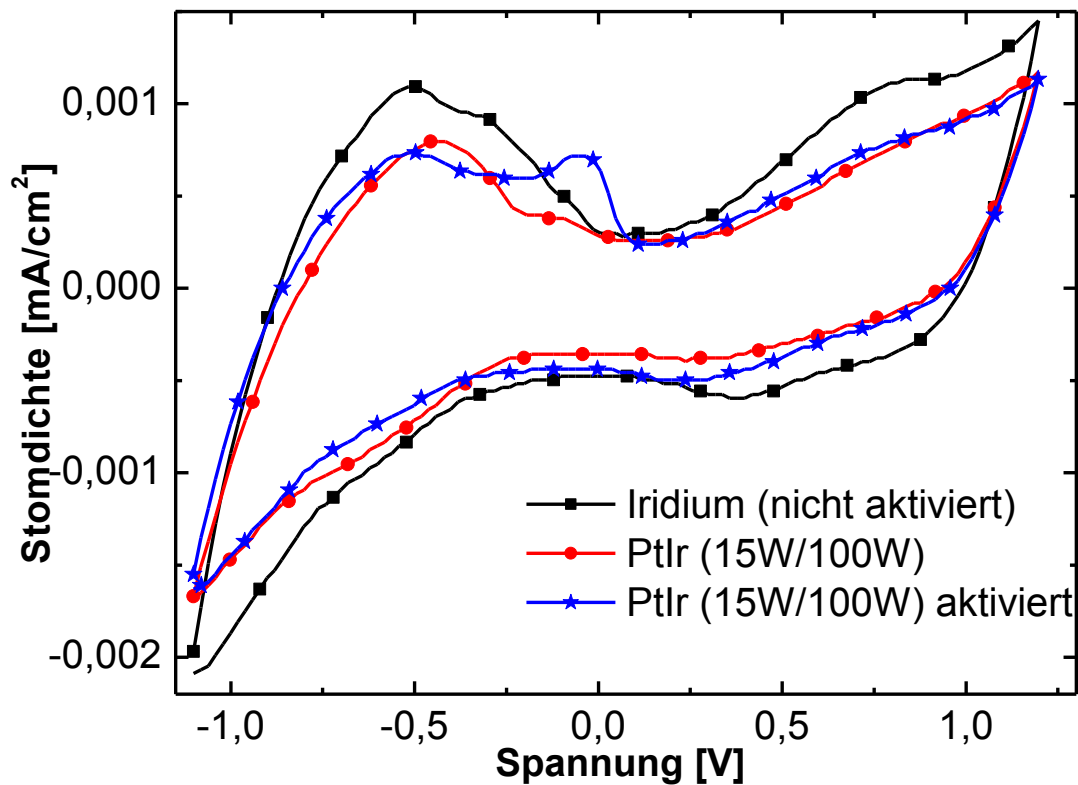


Abb. 5-10: CV-Messung an Ir und PtIr 15W/100W. Die Messkurve von PtIr ist vor und nach einer Aktivierung von 1000 CV- Zyklen dargestellt.

Die Resultate der gesputterten Schichten sind sehr ähnlich, weshalb hier in Abb. 5-10 nur exemplarisch die Messung einer Schicht, die mit 15 W Platinleistung und 100 W Iridiumleistung gesputtert worden ist, gezeigt wird. Es werden die CV-Messungen dieser Schicht vor und nach der Aktivierung dargestellt und mit aktiviertem reinem Iridium verglichen.

Auffällig ist, dass sich die Kurven von nicht aktiviertem PtIr und reinem Ir, bis auf den Betrag der Stromdichte, gleichen. Aktiviertes PtIr weist allerdings eine weitere Reaktion zwischen -0,2 V und 0 V auf. Hierbei scheint es sich um eine verzögerte Wasserstoffdesorption zu handeln, da der entsprechende Reaktionsstrom bei -0,5 V im Vergleich zu dem nicht aktivierten PtIr kleiner geworden ist. Diese Reaktion ist typisch für

Platin und somit kann eindeutig auf die elektrochemische Aktivität von Platin in dieser Schicht geschlossen werden. Sonst ist auffällig, dass die Aktivierung nach 100-Zyklen gering ausfällt, sich danach aber auch nicht mehr ändert, was den Untersuchungen von Heraeus zu Platin dotierten Iridiumschichten entspricht [103]. Reines Iridium weist immer einen größeren Strom auf, also auch eine größere Q_{CSC} (siehe Tabelle 4), die bei einer Aktivierung von mehr als 100-Zyklen noch weiter ansteigen würde.

Tabelle 4: Q_{CSC} von PtIr mit unterschiedlichen Pt-Leistungen

P_{Pt}/P_{Ir}	[W]	0/100	5/100	10/100	15/100	20/100	30/100
$Q_{CSC\text{ neu}}$	[mC.cm ⁻²]	15,6	13,1	13,1	14,7	14,2	13,8
$Q_{CSC\text{ aktiviert}}$	[mC.cm ⁻²]	15,8	13,4	13,1	15	14,5	14,4

Dort ist auch klar zu erkennen, dass der Ladungseintrag bei den anderen Schichten dieser Serie noch geringer ist (der CV-Kurvenverlauf entspricht der in Abb. 5-10 gezeigten Kurve). Die Proben, die mit 5 W und 10 W Platinleistung gesputtert worden sind, zeigen die geringste Q_{CSC} , was aber mit einem ungleichmäßigen Wachstum von Platin bei so geringen Sputterleistungen erklärt werden kann. Ab einer Sputterleistung von 15 W ist ein Trend zu einer kleineren Q_{CSC} mit steigendem Platinanteil erkennbar.

Somit ist gezeigt worden, dass das Hinzufügen von Platin zu Iridiumschichten durch Co-Sputtern keinen positiven Einfluss auf die Charge-Storage-Capacity von Stimulations-elektroden hat. Auf Grund der langsamen Aktivierung kann es aber durchaus für einige spezielle Anwendungen interessant sein, die nicht ständig in aktiviertem Status gehalten werden können und trotzdem ein stabiles Stimulationssignal liefern müssen.

6 Elektroden für Brennstoffzellen

In Zeiten ständig steigender Kosten für Primärenergieträger wird die Brennstoffzelle (BZ) als Energiequelle immer interessanter. Sie bietet die Möglichkeit, elektrische Energie zu erzeugen ohne chemische Energie vorher in Wärmeenergie zum Antrieb von Turbinen umzuwandeln. Außerdem entstehen bei der Verwendung von Wasserstoff aus regenerativen Energiequellen, wie Wind- oder Sonnenenergie, als Brennstoff für die Zellen kein Treibhausgas CO₂.

Hier sollen zuerst kurz die Historie und die Grundlagen der Brennstoffzellentechnik dargestellt werden. Danach wird auf Möglichkeiten zur Miniaturisierung von BZ eingegangen, da diese Mikrobrennstoffzellen eine vielversprechende Anwendung für gesputterte Katalysatoren darstellen. Weiterhin werden auch hier die angewendeten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden erklärt, bevor die Ergebnisse für die gesputterten Schichten dargestellt werden.

6.1 Grundlagen der Brennstoffzellentechnik

Die Idee der Brennstoffzelle geht zurück auf Grove im Jahr 1839, der platiniierte Platten in saurer Lösung abwechselnd mit Wasserstoff und Sauerstoffgas umgab. Er hat festgestellt, dass zwischen den Platten eine Spannung anliegt. Nach der Entdeckung des Dynamos ließ das Interesse an der Brennstoffzellentechnik nach, blieb aber als Methode zur direkten Erzeugung von Strom mit hohem Wirkungsgrad für die Forschung interessant [106]. 1937 hat Francis T. Bacon mit dem Bau einer effizienten Brennstoffzelle begonnen und bis 1950 eine 6 kW Zelle entwickelt. Eine Weiterentwicklung dieser BZ ist dann von der NASA im Gemini- und Apollo-Programm verwendet worden, als für die Raumfahrt neue hocheffiziente Energiespeicher und gewichtssparende Stromversorgung gesucht wurden.

Erst seit den 1990ern ist auch das Interesse für Brennstoffzellen für terrestrische Anwendungen erwacht. Heutzutage werden Brennstoffzellen nach Arbeitstemperatur, Brennstoff und Elektrolyt in verschiedene Gruppen gegliedert (Tabelle 5).

Tabelle 5: Brennstoffzellenarten

Temperaturbereich	Name	Elektrolyt	Brennstoff
800°C – 1000°C	Oxidkeramische BZ Solid Oxid Fuel Cell (SOFC)	Zirkoniumoxid Keramik	Erdgas Biogas, Wasserstoff
600°C – 700°C	Karbonatschmelzen BZ (MCFC)	Alkalikarbonate	Erdgas Biogas, Wasserstoff
150°C – 220°C	Phosphorsäuren BZ (PAFC)	Phosphorsäure	Erdgas Biogas, Wasserstoff
65°C – 220 °C	Alkalische BZ (AFC)	Kalilauge	Wasserstoff
30°C – 100°C	Direktmethanol-BZ Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)	Protonen leitende Membran	Methanol
0°C – 80°C	Protonenaustauschmembran- BZ Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	Protonen leitende Membran	Wasserstoff

Hierbei ist im Moment vor allem die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) von Interesse, da diese mit Erdgas betrieben werden kann. Das Gas ist vom Luftsauerstoff durch eine hochoverhitzte Keramik getrennt. Diese besteht meist aus mit Yttriumoxid dotiertem Zirkondioxid, welches bei der Arbeitstemperatur der Zelle von 800°C bis 1000°C leitfähig für Sauerstoffionen wird. Auf Grund der hohen Temperatur wird dieser Zelltyp meist für stationäre Anwendungen, wie z. B. Blockheizkraftwerke, verwendet, die sich aber noch im Demonstrationsstadium befinden. Karbonatschmelzen-BZ (Molten Carbonate Fuel Cell MCFC) werden bei 600°C - 700°C betrieben und verwenden Alkalimetall-Karbonate in einer LiAlO_3 -Matrix als Elektrolyt. Ähnlich wie die SOFC können sie mit Gas betrieben werden, verwenden keine Edelmetallkatalysatoren und werden nicht von dem im Prozess entstehenden Kohlenmonoxid beschädigt. Allerdings ist der Elektrolyt recht aggressiv und auf Grund der hohen Temperaturen werden diese Zellen ebenfalls eher für den Kraftwerkseinsatz getestet. Phosphorsäuren-Brennstoffzellen (Phosphoric Acid FC, PAFC) benötigen Platin als Katalysator und verwenden konzentrierte Phosphorsäure als Elektrolyt, der in eine Siliziumkarbid-Matrix eingeschlossen ist. Sie werden bei 150°C - 220°C betrieben und haben eine hohe Effizienz, wenn sie in Kraft-Wärmekopplung betrieben werden (~85%, wenn neben der elektrischen Energie auch die Wärme genutzt wird). Die alkalische BZ geht

auf die Idee von Bacon zurück und verwendet Kaliumhydroxid als Elektrolyt. Sie kann bei niedrigen Temperaturen betrieben werden und auch Metalle wie Nickel, Silber oder Metalloxide als Katalysator verwenden. Sie ist anfällig für Verunreinigungen im Wasserstoff und weist Standzeiten von ca. 8000 h auf [111].

Sowohl bei der Direktmethanol-BZ (DMFC) als auch bei der Wasserstoff-Protonenaustauschmembran-BZ (PEMFC) werden der Brennstoff (Methanol beziehungsweise Wasserstoff) von dem zweiten Reaktanden (Sauerstoff) durch eine dünne ($< 50 \mu\text{m}$) protonenleitende Polymermembran getrennt. Ihre Hauptvorteile sind die geringe Einsatztemperatur und der ungefährliche Elektrolyt, welche diese Zellentypen für den mobilen und miniaturisierten Einsatz prädestinieren. Eigentlich ist die DMFC eine Untergruppe der PEMFC, aber in der Literatur wird mit PEMFC meist eine Wasserstoff gespeiste Zelle bezeichnet, während bei Betrieb mit Methanol von einer DMFC gesprochen wird.

Vorteile der DMFC sind, dass Methanol bei Raumtemperatur in flüssigem Zustand vorliegt und deshalb relativ problemlos transportiert, gespeichert und nachgefüllt werden kann. Bei Wasserstoff ist eine effiziente Speicherung nur als Metallhydrid möglich, welches vergleichsweise schwer ist, dessen gespeicherte Energiedichte nur ein Drittel der von Methanol beträgt und dessen Regeneration zeitaufwendig ist. Es ermöglicht aber den Ansatz, den Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser in der Brennstoffzelle selbst zu erzeugen (Unitized regenerative fuel cell URFC), was das Problem der mangelnden Wasserstoffinfrastruktur löst. Hierbei tritt allerdings das Problem auf, dass die für die Elektrolyse notwendige Spannung meist zu einer Auflösung der Katalysatormaterialien führt.

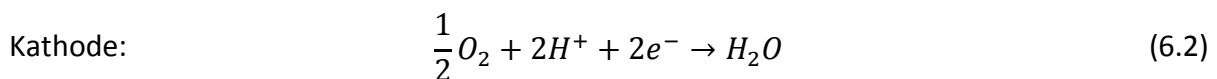
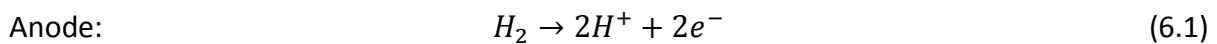
Ein Hauptnachteil beim Einsatz von Methanol ist, dass bei niedrigen Temperaturen Kohlenstoffmonoxid (CO) entsteht, das die Katalysatormaterialien „vergiftet“ und damit unbrauchbar macht, da es sich permanent an den Katalysator anlagert und damit die katalytischen Eigenschaften zerstört. Um dies zu vermeiden, muss das CO weiteroxidiert werden, was höhere Temperaturen erfordert. Deshalb müssen DMFC zusätzlich geheizt werden, wobei aber beachtet werden muss, dass der Siedepunkt von Methanol 65°C beträgt. Ein weiteres Problem ist die chemische Ähnlichkeit von Methanol zu Wasser, was einen Durchtritt des Methanols durch die Membran erlaubt [112]. Dies führt zu einer direkten Reaktion auf der Kathodenseite, wobei nur Wärme entsteht [113]. Eine weitere

Möglichkeit ist die Umwandlung von Methanol in Wasserstoff und CO_2 in einem vorgeschalteten Reformer [114-116].

Zusammenfassend ist zu sagen, dass kommerziell die DMFC weiter verbreitet ist als die PEMFC. Auf Grund der Einfachheit, größeren Effizienz (50 % - 70 % Zellwirkungsgrad [117]) und der Schadstofffreiheit ist die Wasserstoffbrennstoffzelle jedoch weiterhin eine sehr interessante Technologie, die es zu optimieren gilt.

6.1.1 Wasserstoff-Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen

Die Wasserstoff-PEMFC-Technologie erscheint auf Grund der hohen Leistungsdichte von über 1000 Wh/l besonders interessant: Eine Membran erlaubt den Transport der Protonen von der Anode (Formel (6.1)) zur Kathode. Dort reagieren jeweils zwei Protonen mit einem zweifach reduzierten Sauerstoffion zu Wasser (Formel (6.2)) [64].



Als Membran wird meist ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer, am häufigsten Nafion[®], verwendet, welches sich durch seine Protonenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Gasimpermeabilität auszeichnet. Es ähnelt vom Aufbau her Polytetrafluorethylen (Teflon[®], C_2F_4), wobei ein Fluoratom einer Seitenkette durch eine Sulfonsäuregruppe (SO_3H) ausgetauscht ist (Abb. 6-1). Diese ist ionisch angebunden (weshalb derartige Materialien auch Ionomer genannt werden), so dass eigentlich eine $(\text{SO}_3)^-$ Gruppe und ein H^+ -Ion vorliegt. Das Material hat also eine teflonartige hydrophobe Grundstruktur und stark hydrophile Seitenstränge, die zur Clusterbildung neigen. Dadurch kann das Material bis zu 50% Wasser aufnehmen, wobei es anschwillt. Dies erlaubt den Austausch von Protonen, so dass das Material eine elektrische Leitfähigkeit aufweist. Diese ist stark abhängig vom Wasseranteil in der Membran und erreicht ein Maximum von 0,1 S/cm bei Raumtemperatur und ist damit nur um den Faktor 10 kleiner als die Leitfähigkeit von verdünnter ein-molarer Schwefelsäure. Bei einer Temperatur von 80°C steigt die Leitfähigkeit sogar bis zu 0,18 S an und bildet damit die ideale Betriebstemperatur für Brennstoffzellen. Es muss aber

darauf geachtet werden, dass die Membran feucht bleibt, weshalb die Zelle meist mit befeuchtetem Wasserstoff betrieben wird [111].

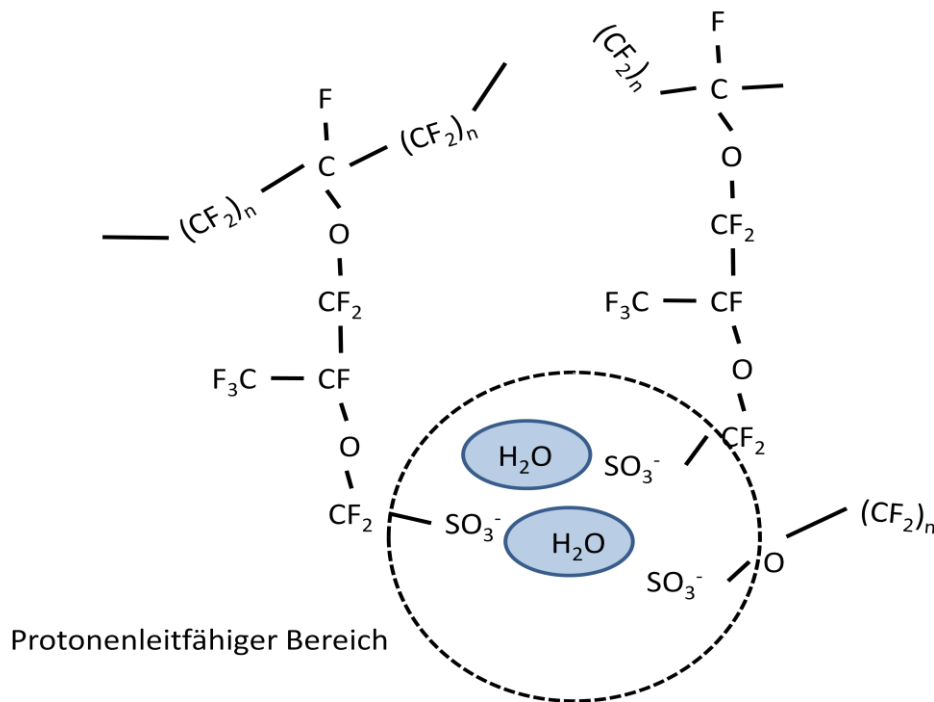


Abb. 6-1: Strukturformel von Nafion

Einen Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit, der Temperatur und dem Wassergehalt der Membran haben Springer et al. gefunden [118]:

$$\kappa = (0,0005139\lambda - 0,00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (6.3)$$

$\lambda = N(\text{H}_2\text{O})/N(\text{SO}_3\text{H})$ kennzeichnet das Verhältnis von gelöstem Wasser zur Anzahl der Sulfonsäuregruppen (Materialkonstante) kennzeichnet.

Es wird meist die fertige Membranfolie verkauft und diese muss vor dem Einsatz in einer Brennstoffzelle mit Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure aktiviert werden. Danach kann es bei Temperaturen bis zu 130°C heißgepresst werden. Erst bei Temperaturen von über 180°C beginnt es zu verkohlen. Allerdings wird es auch als Lösung mit 5% oder 20% Gewichtsanteil angeboten und kann nach dem Verdampfen der Lösungsmittel direkt verwendet werden.

Auf die Membran muss ein Katalysator aufgebracht werden. Hierzu werden meist Platinnanopartikel auf Kohlenstoffträger (Kohlenstoffnanopartikel meist von Vulcan®) verwendet [111]. Eine große Katalysatoroberfläche ist wichtig, da die

Brennstoffzellenreaktion nur an der sogenannten „Dreiphasengrenze“ stattfinden kann. Dabei handelt sich um den Bereich in der Festkörper (Katalysator und elektrischer Leiter), Flüssigkeit (Elektrolyt, im Falle der PEMFC die Membran) und Gas (Sauerstoff, Wasserstoff) aufeinandertreffen (Abb. 6-2).

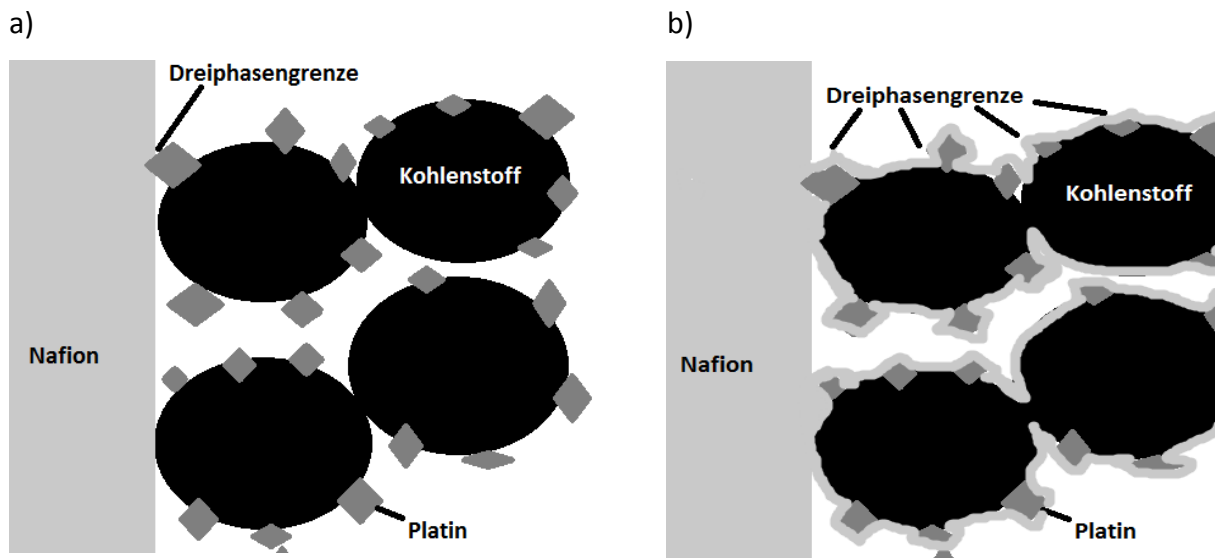


Abb. 6-2: Schema der Dreiphasengrenze (b mit Elektrolyt erweitert)

Da dieser Bereich im realen Fall nur infinitesimal klein ist, müsste es eigentlich zu unendlich hohen Stromdichten kommen. Nun kann das Gas aber bis zu einem gewissen Grad in den Elektrolyten eindringen, so dass es sinnvoll ist, die Grenze zwischen Katalysator und Membranmaterial möglichst breit zu machen (Abb. 6-2 b). Dabei müssen natürlich der Stromfluss und der Gastransport weiterhin gewährleistet sein [111].

Da die Membran recht labil ist und durch Austrocknung die Gefahr besteht, dass es zu Rissen im Material kommt, gibt es Ansätze, den protonenleitfähigen Elektrolyten in eine stabile Matrix, z. B. aus Alumina [119-123] einzupacken. Hier wird sich der Effekt zu Nutze gemacht, dass Aluminium bei anodischer Oxidation durchgehende nanometergroße Poren bildet [123-137]. Diese können mit Nafion gefüllt werden und erlauben so eine erhöhte Stabilität in Bezug auf ein Aufquellen der Membran. Allerdings ist der Füllprozess noch nicht ausgereift, so dass diese Methode nur geringe Leistungen bringt [123].

Ein Verbund aus Membran und Katalysator auf beiden Seiten wird im Englischen Membrane-Electrode-Assembly (MEA) genannt und stellt die Basis für jede PEMFC dar. Sie wird fast immer noch mit einer Gasdiffusionsschicht (Gas Diffusion Layer GDL) kombiniert.

Die GDL besteht meist aus Kohlenstoffpapier oder Kohlenstoffwolle und erfüllt folgende Funktionen [111]:

- Sie dient, wie der Name schon sagt, als Diffusionsschicht für die Reaktionsgase, die aus diskreten Kanälen über die gesamte MEA-Fläche verteilt werden müssen. Dazu muss sie eine hinreichende Porosität aufweisen.
- Das bei der Brennstoffzellenreaktion entstehende Wasser muss von der MEA wegtransportiert werden, damit es nicht zu einer Verstopfung der Gaskanäle mit flüssigem Wasser kommt („Überflutung“), die die Reaktion stoppen würde. Hierzu wird die GDL meist mit 5% bis 30% Teflon überzogen, um ein hydrophobes Verhalten einzustellen.
- Die GDL stellt die elektrische Verbindung zur Peripherie her und muss daher einen geringen Ohmschen Widerstand, insbesondere einen niedrigen Kontaktwiderstand haben.
- Weiterhin muss die überschüssige Hitze abgeleitet werden.
- Schlussendlich dient sie auch als mechanische Stabilisierung, die ein Durchsacken der Membran verhindert.

Brennstoffzellen werden üblicherweise zu so genannten „Stacks“ zusammengefasst, wobei mehrere Zellen in Reihe geschaltet werden, um die elektrische Spannung zu erhöhen. Hierzu werden zwischen die MEAs Bipolarplatten eingefügt, die mit Gräben zur Gasversorgung durchzogen sind (Abb. 6-3) .

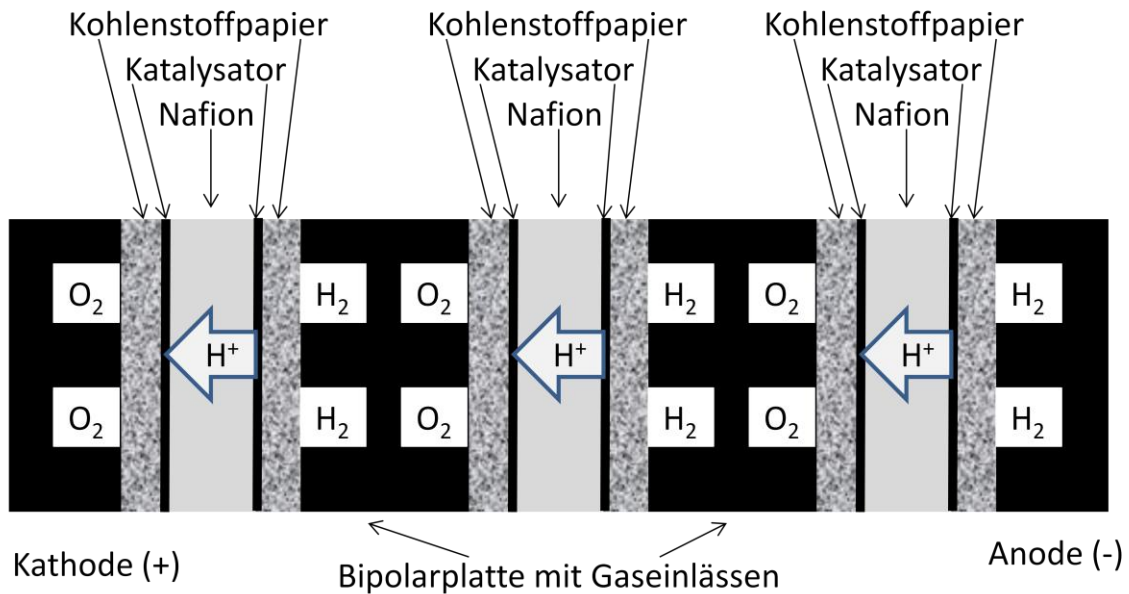


Abb. 6-3: Skizze eines Brennstoffzellenstacks

Die besten Zukunftsperspektiven versprechen Raumtemperatur-Brennstoffzellen bei normaler (25% - 50%) Luftfeuchtigkeit mit einer möglichst geringen Menge an Platin oder Platinlegierung pro Fläche [138]. Hierbei muss allerdings die Sauerstoff-Überspannung verringert werden, welche die theoretische Leerlaufspannung (1,2 V) aller Brennstoffzellen um mindestens 0,2 V reduziert [139]. Deshalb werden im Weiteren Ansätze zur Reduzierung der Edelmetallmenge durch Steigerung der Effizienz der eingesetzten Materialien vorgestellt.

6.1.2 Katalysator

„Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern“ [140].

Die Funktion des Katalysators in einer Brennstoffzelle ist es, die „kalte Verbrennung“ des Wasserstoffs überhaupt erst zu ermöglichen, da er die Reaktionsenergie herabsetzt. Meist wird dabei Platin zur Oxidation des Wasserstoffs und zur Reduktion des Sauerstoffs verwendet [141].

Für kommerzielle Niedertemperaturbrennstoffzellen wird meist eine, wie schon in Abb. 6-2 skizziert, Kohlenstoff-Mohr (Carbon-Black) und Platinmischung verwendet. Diese Tinte enthält Kohlenstoffpartikel mit einem Durchmesser von 40 nm, auf deren Oberfläche sich Platincluster im Bereich von 4 nm befinden [142]. Der Kohlenstoff dient zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Paste bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Platinmenge in der Dreiphasengrenze. Aufgetragen wird die Paste durch Sprühen oder Drucken, entweder auf die Gasdiffusionsschicht oder direkt auf die Membran [111].

Als Katalysatormaterial wird zwar zur Zeit meistens reines Platin verwendet. Allerdings sind Legierungen von Platin mit Elementen der Platingruppe (Iridium, Palladium, Ruthenium) schon 1965 und 1966 von Brooman und Hoar auf ihre Eignung als Kathodenmaterial für Brennstoffzellen untersucht worden [143;144]. Sie haben eine Verbesserung der Sauerstoffreduktionseffizienz bei unterschiedlich legierten Blechen bei einer Spannung von 0,68 V gegen eine Wasserstoffreferenzelektrode in Schwefelsäure mit einem PH-Wert von 1,208 festgestellt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Verbesserung der Katalysatoreigenschaften von Platinlegierungen, nach Brooman [143]

Material	Verbesserungsfaktor gegenüber Platin
Platin (poliert)	1
1,9% Ru	3
3,8% Ru	3,9
9,3% Ru	2,8
1,1% Ir	2,2
2% Ir	3,5
5,1% Ir	5,6
10% Ir	4,2
1,6% Rh	1,3
3,7% Rh	1,8
9,1% Rh	3,4
17% Rh	4,6
1,6% Pd	1,02
3,6% Pd	1
8,8% Pd	1

Weitere Platinlegierungen (PtNi, PtCo, PtCr, PtFe, PtMn, PtZr, PtTi) sind in letzter Zeit auf ihre Oxidations- und Reduktionseigenschaften für Brennstoffzellen untersucht worden [16;22;142;145-148]. Stevens et al. haben eine kombinatorische Studie durchgeführt, bei der Platin mit Ru, Mo, Co, Ta, Au und Sn verbunden worden ist, um mit diesen Legierungen eine verbesserte Kohlenmonoxidbeständigkeit des Katalysators zu

erreichen. Dieser ist bei Direkt-Methanol-Brennstoffzellen ein kritischer Parameter, da bei der Reaktion von Methanol an der Anode Kohlenmonoxid entsteht und sich am Platinkatalysator dauerhaft anlagert und diesen damit unbrauchbar macht. Ru, Mo und Sn können diese Gefahr verringern. Die Verringerung des Überpotentials an der Wasserstoffseite ist eher gering und kann deshalb vernachlässigt werden [23]. Iridium wird als Legierung meist auf Grund seiner bekannten Elektrolysefähigkeiten untersucht. Deshalb stammen viele Veröffentlichungen zu Iridium aus Untersuchungen für Unitized Regenerative Fuel Cells (URFC), also für Zellen, die sowohl als Brennstoffzelle als auch als Elektrolyseur zur Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser (zum Aufladen) genutzt werden können. Slavcheva et. al. haben bei Untersuchungen an gesputterten Iridiumoxidschichten gezeigt, dass IrOx ein sehr guter und stabiler Katalysator für die Sauerstoffelektrolyse darstellt [149].

Eine interessante Variante zur Katalysatorpräparation haben Tsapralis und Birss verwendet, die PtIr als Sol-Gel auf Goldelektroden aufgebracht haben. Diese sind für Untersuchungen bezüglich der Methanoloxidation für DMFCs verwendet worden [150]. Ebenfalls für DMFCs haben Holt-Hindle et. al. Pt^{4+} und Ir^{3+} mittels Formaldehyd reduziert, um eine sehr poröse Katalysatorschicht zu erhalten. Sie berichten von einer sehr hohen aktiven Oberfläche bei Proben mit einem Iridiumgehalt zwischen 28% und 49% und einer verbesserten CO-Festigkeit [151]. Die Gruppe von Ureta-Zanartu hat Beschichtungen von Platin-Iridium mit unterschiedlicher Konzentration mittels eines galvanischen Verfahrens abgeschieden [152]. Ihre Untersuchungen in schwefelsaurer Lösung haben einen Sintereffekt gezeigt, bei dem sich die aktive Oberfläche verkleinert, wobei sich eine erhöhte Iridiumkonzentration auf der Oberfläche bildet [153].

Yim et. al. haben als Kathodenmaterial für Brennstoffzellen die Effizienzreihenfolge: $\text{Pt} > \text{PtIr} > \text{PtRuOx} > \text{PtRu} \sim \text{PtRuIr} > \text{PtIrOx}$ für Mischungen aus Nanopartikel-Pulvern aufgestellt [154;155]. Yao et. al. haben die Aktivität von gemischten PtIrOx und elektrokatalytisch abgeschiedenen PtIrOx-Schichten untersucht und herausgefunden, dass die gemischten Schichten eine bessere Sauerstoffreduktionseigenschaft zeigen [156]. Jung, Park und Popov haben ebenfalls festgestellt, dass Platinblack die besten Eigenschaften im Brennstoffzellenbetrieb zeigt; allerdings ist bei ihnen eine Beimischung von 15% Iridium beinahe genauso effizient [157]. Ein höherer Iridiumanteil führt zu einer deutlich verringerten Leistung. Ioroi und Yasuda haben aber zur gleichen Zeit gezeigt, dass eine

Beimischung von 5% - 20% Iridium zu Platin die Sauerstoffreduktionsreaktion um den Faktor 1,5 gegenüber reinem Platin verbessern kann [158].

Die verwendete Menge des Edelmetalls Platin ist ein kritischer Kostenfaktor in Brennstoffzellen, obwohl es schon gelungen ist, die verwendete Platinmenge von 2 mg/cm² auf unter 0,5 mg/cm² zu reduzieren, ohne dass es zu einer Reduktion der Zellenleistung gekommen ist [159]. Einen interessanten Ansatz zur weiteren Verkleinerung der Platinmenge stellt das Aufbringen der Katalysatorschicht direkt auf die Membran oder die Gasdiffusionsschicht mit Hilfe von Sputterverfahren dar.

6.1.3 Gesputterte Katalysatormetalle

Erste Untersuchungen zu kathodenzerstäubten Platin-Dünnschichten als Katalysatormaterial für elektrochemische Prozesse sind schon 1968 von Cahan durchgeführt worden [160]. Weitere Untersuchungen sind von Weber et al. 1986 veröffentlicht worden [161;162]. Hier ist Platin direkt auf die Gasdiffusions-Materialien aufgesputtert worden. Seinen Ergebnissen nach sind der Sputterdruck (zwischen 0,6 Pa – 11 Pa) und die Platinmenge (0,05 – 0,6 mg/cm²) gegenüber dem Effekt eines geänderten Teflonanteils in den Kohlenstoffdiffusionsschichten zu vernachlässigen. Er hat eine Verbesserung der kathodenseitigen Effizienz von gesputterten Schichten gegenüber chemisch präparierten Schichten festgestellt und dies mit einem gesteigerten Sauerstofftransport erklärt [162].

Hirano et al. haben den Effekt der Platinmenge auf die kinetische Aktivität von Platin, welches direkt auf die Membran gesputtert worden ist, näher untersucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass dünne Schichten zwar eine geringere Überspannung zeigen, aber bei größeren Stromdichten einen unzureichenden Leitwert haben [163]. Die Gruppe des Los Alamos National Laboratory um E. Ticianelli und S. Srinivasan hat im selben Zeitraum den Effekt von dünnen gesputterten Schichten auf die Oberfläche von kommerziellen chemisch hergestellten Pt/C-Elektroden untersucht [164-166]. Ihnen ist es gelungen, die Leistung der Elektroden (20 wt% Pt/C) durch das Aufspütern von 50 nm Pt auf die Oberfläche (0,05 mg/cm²) mehr als zu verdoppeln und die Aktivierungsenergie (Überpotential) zu verringern. Dies wird unter anderem durch die erhöhte elektrochemisch aktive Oberfläche erklärt [165].

Die Verwendung von PVD-Techniken ermöglicht eine effizientere Ausnutzung des Katalysators, so dass für eine vergleichbare Leistung ein deutlich geringerer Edelmetallgehalt

pro Quadratcentimeter ausreicht. Dickere Schichten führen sogar zu einer deutlichen Verschlechterung der Leistung, da hierdurch eine geschlossene Platinschicht entsteht, durch die der Gas- oder Ionenaustausch vermindert wird [167]. Es gibt Versuche, die Leistung durch das Sputtern von mehreren Lagen Platin in Kombination mit leitfähigen Protonenaustauschschichten (Kohlenstoff und Nafion) zu verbessern. Cha et al. ist es gelungen, durch Sputtern von fünf Schichten bei vergleichbarer Leistung die verwendete Platinmenge gegenüber kommerziell erhältlichen Elektroden um den Faktor 10 zu verringern [168]. Auch die Untersuchungen von Alvisi et al. bestätigen, dass durch das Aufputtern von dünnen Pt-Clustern auf Kohlenstoffpapier, das vorher mit Nafion und Kohlenstoffnanopartikeln besprüht worden ist, eine starke Vergrößerung der aktiven Oberfläche erreicht werden kann [169].

Die Gruppe von Brault hat ausführliche Untersuchungen durchgeführt, wie weit mit Hilfe eines Mikrowellen gekoppelten Plasmas gesputterte Platinschichten in Kohlenstoffpapier eingebracht werden können [170]. Ihre Ergebnisse zeigen ein Eindringen der Platinatome bis zwei Mikrometer in das Kohlenstoffgewebe. Diese Ergebnisse sind bei sehr geringem Druck und der Verwendung einer hohen Biasspannung erreicht worden, wodurch die gerichtete Deposition in die Struktur erzielt wird. Die Ergebnisse der gesputterten Kathode sind mit Ergebnissen von kommerziellen Elektroden vergleichbar, obwohl nur ein Zehntel der dort verwendeten Platinmenge gesputtert worden ist. Neueste Versuche zielen darauf, die Leistung durch das Co-Sputtern von Platin und Kohlenstoff zu verbessern [171].

Gesputterte Platin-Iridiumschichten sind von Heraeus als Stimulationselektrode für Nervenzellen bekannt und sind auch von Selbach als Widerstandsmaterial mit einstellbarem Temperaturkoeffizienten charakterisiert worden, wobei festgestellt worden ist, dass dieser über das Verhältnis der Elemente angepasst werden kann [6;103].

Reaktiv co-gesputtertes Platin-Iridiumoxid ist bisher von Kuribayashi et al. für Anwendungen als nichtflüchtiges Speichermaterial mit hoher Dielektrizitätskonstante hergestellt und charakterisiert worden [19]. Dabei sind Iridiumchips auf ein Platin-Iridiumtarget (80%/20%) gelegt worden, um den Iridiumanteil zu erhöhen. Eine weitere Untersuchung ist von Vinci et al. durchgeführt worden, die reaktiv co-gesputterte PtIrOx-Schichten auf ihre thermische Ausdehnung getestet haben [172]. Eine Anwendung von co-gesputtertem PtIr als

Elektrodenmaterial für Brennstoffzellen ist nicht bekannt. Allerdings legen erste Untersuchungen des Institute of Electrochemistry and Energy Systems der bulgarischen Akademie der Wissenschaften in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik 1 (IWE 1) der RWTH Aachen nahe, dass diese Materialkombination für den Brennstoffzellenbetrieb (insbesondere aber für die URFC) interessante Eigenschaften aufweist [173]. So haben Radev et. al. gezeigt, dass eine Sandwichschicht aus gesputtertem Iridiumoxid mit einer Zwischenschicht aus Platin einen deutlich höheren diffusionsbegrenzten Strom zeigt als reine gesputterte Platinschichten [45]. Als Erklärung ist hier angenommen worden, dass das Nafion, welches bei der reinen Platinelektrode im direkten Kontakt mit dem Platin steht, die Diffusion behindert. Ein Einfluss des Iridiumoxidanteils auf die Sauerstoffreduktion ist nicht festgestellt worden. Eigene Untersuchungen zum reaktiven Sputtern von Platin-Iridiumoxid-Schichten sind erfolglos gewesen, da beim reaktiv Sputtern Platinoxid erzeugt wird, das keine stabilen Schichten bildet. Diese Stabilität ist auch bei Vinci nur durch ein nachfolgendes Annealing bei 700°C erreicht worden [172], was für Brennstoffzellen-Anwendungen auf Grund der eingesetzten Substrate (Kohlenstoffpapier oder Nafion) nicht sinnvoll erscheint.

6.1.4 Mikro-Brennstoffzellen

Eine „Standard“-Brennstoffzelle befindet sich in einem Blockkraftwerk oder in einem Reisebus, wohingegen eine Zelle in der Größe eines Aktenkoffers schon als „Mikrobrennstoffzelle“ bezeichnet wird und kommerziell erhältlich ist [174]. Es handelt sich hierbei um portable Brennstoffzellen, die meist in einem oder mehreren Prozessschritten mit Mitteln der Mikrotechnik bearbeitet worden sind.

Mikro-Brennstoffzellen haben auf Grund einer höheren Energiedichte ($>1000 \text{ Wh/l}$) das Potential, eine ernst zu nehmende Konkurrenz zur Lithium-Ionen-Batterie ($\sim 500 \text{ Wh/l}$) zu werden. Weitere entscheidende Vorteile sind: kein Memory-Effekt, keine Ladezeiten sowie die Möglichkeit schneller Lastwechsel. Die Leistung von Mikrobrennstoffzellen liegt zwischen $0,5 \text{ W}$ und 50 W [175]. Interessant sind diese portablen Brennstoffzellen für Bereiche wie Outdoor (Camping, Segeln) oder militärische Anwendungen [176], da in diesen Bereichen die Zahl der Stromverbraucher wie GPS-Systeme, Laptop-Computer oder Mobiltelefone stetig ansteigt. Erste Prototypen wie zum Beispiel eine Brennstoffzelle zum Betrieb eines Laptops oder PDAs sind schon demonstriert worden [177;178]. Die meisten kommerziell erhältlichen

Brennstoffzellen verwenden Methanol als Energielieferant, da es einfacher zu transportieren und leichter nachzufüllen ist. Sie arbeiten dementsprechend als DMFC oder als Wasserstoff-PEMFC mit vorgeschaltetem Reformer [175]. Die Verwendung von reinem Wasserstoff ist allerdings die erstrebenswerteste Methode, da sie völlig ohne CO₂-Ausstoß auskommt. Dies setzt allerdings die Verfügbarkeit einer Wasserstoffinfrastruktur voraus [179;180].

Hier sollen im Weiteren aber nur Zellen betrachtet werden, die vollständig mit Methoden der Mikrosystemtechnik hergestellt werden und auch als „Chipsized“-Fuelcells bezeichnet werden. Sie nutzen häufig Siliziumwafer als Ausgangsmaterial, da für diese die nötigen Dünnschichtbeschichtungsanlagen vorhanden sind und die Strukturierungsprozesse aus der Halbleitertechnik gut bekannt sind [181;182]. Einen guten Überblick über den Stand der Entwicklung von Mikro-Brennstoffzellen geben die Reviews von Nguyen, Moore und Kundu [175;183;184].

Mikrobrennstoffzellen sind als Stromversorgung von Sensoren für Langzeitanwendung im Gespräch, da hier über einen langen Zeitraum ein gleichförmiger geringer Strom benötigt wird, für den sich eine Brennstoffzelle mit Metallhydridspeicher anbietet. Diese benötigt keine zusätzlichen Verbraucher, wie Heizung, Lüfter oder Luftbefeuchter. Das Metallhydrid gibt den gespeicherten Wasserstoff über einen langen Zeitraum ohne äußere Einwirkung kontinuierlich ab und versorgt so die Brennstoffzelle. Es ist gezeigt worden, dass es möglich ist, Palladium als effektiven Wasserstoffspeicher (Atomare Relation H/Pd: 0,7) auf einem Siliziumchip zu integrieren [185].

Bauformen für Mikrobrennstoffzellen sind vielfältig, aber es kann zwischen drei grundsätzlichen Typen unterschieden werden:

1. Der klassische zweiseitige Ansatz besteht aus zwei Wafern, mit Kanälen für die Gasversorgung und Leiterbahnen. Diese bilden die Anode und die Kathode der BZ und werden mit einem dazwischen liegenden MEA verpresst [113;186;187]. Da hier der Siliziumwafer nur der Gasversorgung und der elektrischen Anbindung dient, kann dieser auch durch andere Materialien wie Graphit oder bei niedrigen Temperaturen auch Titan, Stahl, PDMS oder PMMA ersetzt werden [177;188;189].
2. Der planare Ansatz besteht nur aus einem Wafer mit Gräben sowohl für die Wasserstoff- als auch für die Sauerstoffversorgung und einer darauf liegenden

Membran. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass der Abstand zwischen Anode und Kathode sehr klein sein kann und die Herstellung mit Standard-Siliziumtechnologie möglich ist. Allerdings ist hier auf Grund der unterschiedlichen Diffusionslänge der Protonen die Feldverteilung recht inhomogen. Die Zuleitung von Wasserstoff und Sauerstoff gestaltet sich komplexer und es kann nur die halbe Stromdichte pro Fläche erreicht werden gegenüber dem doppelseitigen Ansatz [113;187].

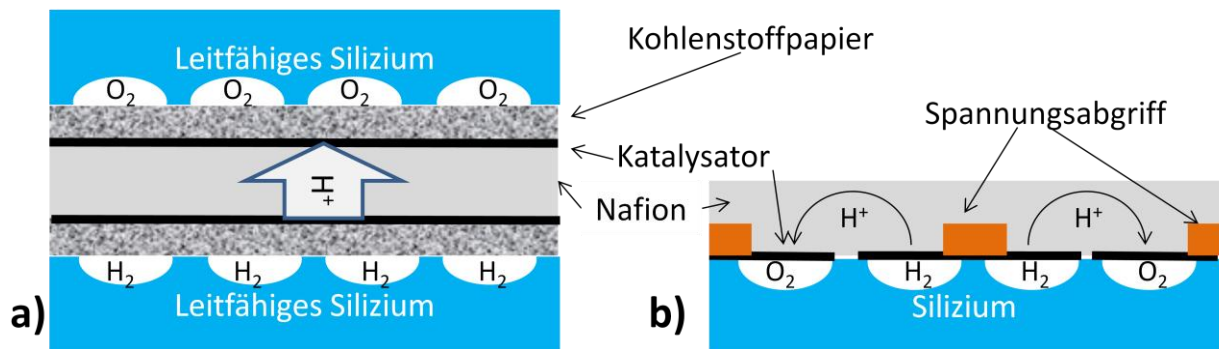


Abb. 6-4: Skizzen von Mikrobrennstoffzellenbauformen. Die Skizze a) zeigt den zweiseitigen Ansatz mit zwei Siliziumwafern als Elektrode und Gaszuleitung und eines dazwischenliegenden MEA. Die Skizze b) zeigt einen planaren Ansatz mit einem Wafer mit getrennten Wasserstoff- und Sauerstoffzuleitungen.

- Bei so genannten „selbstatmenden“ Brennstoffzellen, die den Sauerstoff aus der Luft beziehen, kann auf die Zuleitungen für Sauerstoff verzichtet werden, so dass sich der Aufbau der Brennstoffzelle deutlich vereinfacht [183;185;190-193]. Erdler und Frank haben eine Zelle vorgestellt, bei der ein galvanisch abgeschiedenes Palladium mit Wasserstoff geladen wird und dann durch eine Nafion-Membran von der Luft getrennt ist [192]. Ein interessanter simpler Ansatz für einen komplett in Dünnschichttechnologie herstellbaren Wafer stammt von Morse et. al. bei dem die Schichtfolge Anode, Membran, Kathode auf einen Silizium-Wafer aufgebracht wird und danach die Anode mittels anisotropem Ätzen von der Rückseite her geöffnet wird (Abb. 6-5) [194].

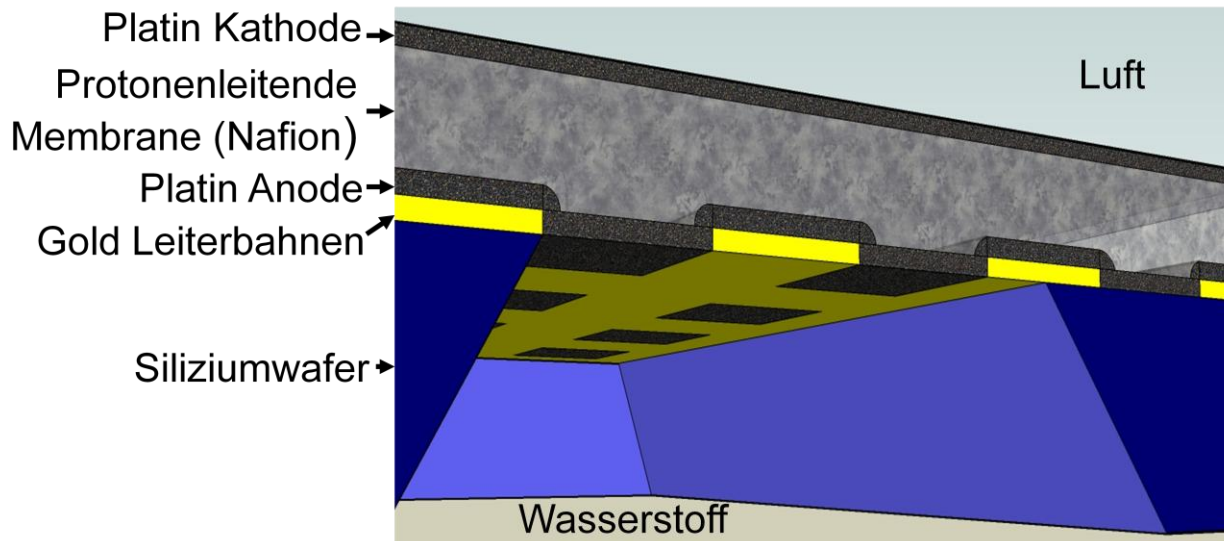


Abb. 6-5: Skizze einer Brennstoffzelle nach dem Konzept von Morse [194].

6.1.5 Bio-Brennstoffzellen

Bio-Brennstoffzellen sind interessante Anwendungen für die Energieversorgung von implantierten medizinischen Geräten wie Herzschrittmachern, Venenklappen oder Blutzuckersensoren [106;175;178]. Diese Brennstoffzellen haben den Charme, dass sie den Brennstoff direkt aus Blut in Form von Glucose und Sauerstoff beziehen und diesen direkt in elektrische Energie umsetzen [195] oder durch einen Reformationsprozess den Zucker zuerst in Wasserstoff umwandeln und dann diesen in einer „Standard“ Wasserstoff-Brennstoffzelle umsetzen [196-198]. Versuche in Ringerlösung sind von Giner schon in den 70er Jahren durchgeführt worden [106;199]. Beispiele für eine implantierbare Pt-Zn-Zelle, welche die Elektroden nebeneinander auf der Oberfläche angeordnet hat, sind von Kloke et al. präsentiert worden [200]. Für weitere Informationen zu diesem Thema sei hier auf das ausführliche Review von Bullen et al. verwiesen [196].

6.2 Elektrochemie der Brennstoffzelle

Die Energie einer chemischen Reaktion wird durch die Freie Enthalpie (auch Gibbsche Energie genannt) definiert [111]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.4)$$

Hierbei ist ΔG die Änderung der Gibbschen Energie, ΔH die Enthalpieänderung, T die Temperatur und ΔS die Entropieänderung.

Die Enthalpieänderung bei einem Brennstoffzellenprozess berechnet sich bei einer Temperatur von 25°C (298 K) aus den Standardbildungsenthalpien (h_f) wie folgt [111]:

$$\Delta H = h_{f_{H_2O}} - h_{f_{H_2}} - \frac{1}{2} h_{f_{O_2}} = -286 \frac{kJ}{mol} - 0 - 0 = -286 \text{ kJ/mol} \quad (6.5)$$

Die Entropieänderung ergibt sich analog. Damit folgt bei einer Temperatur von 298 K aus (Formel (6.4)) [111]:

$$\Delta G = -286 \frac{kJ}{mol} + 48,68 \frac{kJ}{mol} = -237,34 \text{ kJ/mol} \quad (6.6)$$

Dies bedeutet, dass für die elektrische Arbeit 237 kJ/mol zur Verfügung stehen, während 48,68 kJ/mol als Wärme frei werden. Der maximale Wirkungsgrad einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle ist deshalb auch:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 0,83 \quad (6.7)$$

Die elektrische Energie des Prozesses ist [201]:

$$W_{el} = Q * E = n * N * q * E \quad (6.8)$$

Wobei die Ladung Q in diesem Fall die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen n multipliziert mit der Avogadrozahl N und der Elementarladung q ist, E ist die elektrische Spannung, N und q werden auch als Faradaysche Konstante $F = 96,485 \text{ C/(Elektron*mol)}$ zusammengefasst. Die Anzahl der bei der Brennstoffzellenreaktion übertragenen Elektronen (n) ist 2 und dadurch ergibt sich aus Formel (6.6) und (6.8):

$$E_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{237,34 \text{ Jmol}}{2 * 96,485 \text{ Asmol}} = 1,23 \text{ V} \quad (6.9)$$

Dies bedeutet, dass die theoretisch maximale Spannung (Leerlaufspannung) einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle bei Standardtemperatur und Druck 1,23 Volt beträgt.

Wird jedoch die Enthalpie und Entropie von gasförmigem Wasser genutzt, kann die Spannung auch mit 1,482 V angegeben werden, was in der Literatur häufig geschieht [201].

Da die Spannung allerdings auch vom Druck der an der Reaktion beteiligten Elemente abhängt, muss auch hier die Nernst-Beziehung (Formel (5.1)) gelten [111]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (6.10)$$

Da der Fehler, der durch die Änderung der Enthalpie- und Entropiefaktoren bei Temperaturen unter 100°C gemacht wird, vernachlässigbar und der Druck von flüssigem Wasser 1 bar ist, kann die maximale Spannung einer Wasserstoff/Luft-Brennstoffzelle (Luft = 0,21 bar O₂) bei 60°C (335 K) und Normaldruck berechnet werden:

$$E = 1,23 - 0,000845 * 335 + 0,0000431 * 333 \ln(1 * 0,21^{0,5}) = 0,936 \text{ V} \quad (6.11)$$

Überpotential

Das Überpotential, auch als Überspannung oder Polarisation bezeichnet, ist eine Spannungsminderung einer realen Brennstoffzelle gegenüber dem theoretischen Wert [201].

Wenn kein Strom fließt stellt sich ein Gleichgewicht ein, das abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit an Anode und Kathode und den dort vorliegenden Konzentrationen ist. Diese Gleichgewichtsreaktion wird auch Austauschstromdichte (Exchange Current Density, i_0) genannt [111].

$$i_0 = nFk^{0,v}C_{0x} \exp \left[\frac{-a_{Rd}FE_r}{RT} \right] = nFk^{0,r}C_{Rd} \exp \left[\frac{a_{Ox}FE_r}{RT} \right] \quad (6.12)$$

Die linke Seite beschreibt die an der Anode stattfindende Vorwärtsreaktion (v, die Reduktion), die rechte Seite die Rückwärtsreaktion (r) an der Kathode, wobei k^0 die jeweilige Standardreaktionsgeschwindigkeiten und der Durchtrittsfaktor α in der Literatur zwischen 0,2 und 2 angegeben wird, da es sich um eine mehrstufige Reaktion handelt. E_r ist die oben berechnete Leerlaufspannung.

Die Austauschstromdichte ist ein Maß für die Reaktionsbereitschaft einer Elektrode. Dies bedeutet, dass bei höherer i_0 die Aktivität einer Elektrode größer ist und damit die Aktivierungsenergie geringer, also weniger Spannung zum Ablauf der Reaktion benötigt wird [111].

$$i_0 = i_0^{ref} a_c L_c \left(\frac{P_t}{P_t^{ref}} \right)^{\gamma} \exp \left[-\frac{E_c}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \quad (6.13)$$

Zur Berechnung des Stroms einer Brennstoffzelle kann wieder die Butler-Volmer-Gleichung (5.2) genutzt werden:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha_{Rd} F (E - E_r)}{RT} \right] - \exp \left[\frac{\alpha_{Ox} F (E - E_r)}{RT} \right] \right\} \quad (6.14)$$

Diese Formel muss eigentlich für jede Elektrode aufgestellt werden, aber da die Reaktionsgeschwindigkeit an der Kathode die entscheidende Bedingung für die Reaktion ist (die Reaktion kann nur so schnell laufen, wie der langsamste Bestandteil) wird nur diese betrachtet. Und da $E < E_r$ ist, kann der rechte Exponent aus Gleichung (6.14) vernachlässigt werden [111]:

$$i_c = i_{0,c} \exp \left[\frac{-\alpha_{Rd,c} F (E_c - E_{r,c})}{RT} \right] \quad (6.15)$$

Wird Formel (6.15) nun nach $E_{r,c} - E_c$ aufgelöst ergibt sich:

$$E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_{Rd,c} F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (6.16)$$

Diese Spannungsdifferenz wird auch als Aktivierungspolarisation (ΔV_{act}) bezeichnet und kennzeichnet die Energie, die aufgewendet werden muss, um die Reaktion an der jeweiligen Elektrode anzutreiben. Dies gilt für die Anode analog, da aber $E_{r,a}$ per Definition auf 0 V gesetzt wird und die Austauschstromdichte der Anode bis zu einem Faktor von 10^5 über dem der Kathode liegt, kann dieser Anteil (E_a) vernachlässigt werden [201]. Damit ergibt sich für die Spannung an einer Brennstoffzelle:

$$E_{BZ} = E_c - E_a = E_r - \frac{RT}{\alpha_{Rd,c} F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (6.17)$$

Wird die Aktivierungspolarisation in den 10er Logarithmus transformiert, entsteht eine Betrachtung der Überspannung, die auf Julius Tafel zurückgeht [111]:

$$\Delta V_{act} = a + b * \log(i) \quad (6.18)$$

Mit den Faktoren:

$$a = -2,3 \frac{RT}{\alpha F} \log(i_0) \quad b = -2,3 \frac{RT}{\alpha F}$$

Diese Darstellung wird gewählt, da bei logarithmischer Auftragung i_0 durch einen linearen Fit gefunden wird und die Steigung der Kurve b ist. Der Faktor 2,3 entsteht aus der Umrechnung des natürlichen in den 10er Logarithmus.

Der Vollständigkeit halber werden hier noch die anderen Überspannungen erwähnt, die aber meist von geringerer Bedeutung sind:

$$E_{BZ} = E_r - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_a - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_c - \Delta V_{ohm} \quad (6.19)$$

ΔV_{conc} bezeichnet die Konzentrationspolarisation, die auf Grund der Diffusionslimitierung der Reaktanden entsteht und bei hohen Strömen exponentiell ansteigt. ΔV_{ohm} fasst alle Ohmschen Verluste, die aus ionischem, elektrischem und Kontaktwiderstand bestehen, zusammen.

$$E_{BZ} = E_r - \frac{RT}{\alpha_{Rd,c} F} \ln\left(\frac{i + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i \quad (6.20)$$

In Formel (6.20) bezeichnet i_{loss} den Strom, der durch die Diffusion von Gasen durch die Membran entsteht, i_L ist der diffusionsbedingte Limitierungsstrom, der ohne äußere Einwirkung von dem Diffusionskoeffizient der Materialien, der Diffusionslänge und der Konzentration abhängt. R_i ist der ohmsche Innenwiderstand. Mit dieser Formel kann die Polarisationskurve (Strom-Spannungskurve Abb. 6-6) einer Brennstoffzelle vollständig beschrieben werden. Es ist die theoretisch erreichbare Spannung von 0,936 Volt bei 60°C und Luft/H₂-Brennstoff (siehe Formel (6.11)) als Gerade dargestellt. Die eigentliche Leerlaufspannung ist um die Summe der Aktivierungsenergien (Überspannung)

herabgesetzt. Bei geringen Stromdichten zeigt sich die Reaktionsratenlimitierung als exponentiell absinkende Spannung. Mit steigendem Strom geht dieser Bereich in die Gerade der Ohmschen Verluste über. Bei hohen Stromdichten tritt wieder ein starker Knick auf, der aus der diffusionsbedingten Polarisation herrührt.

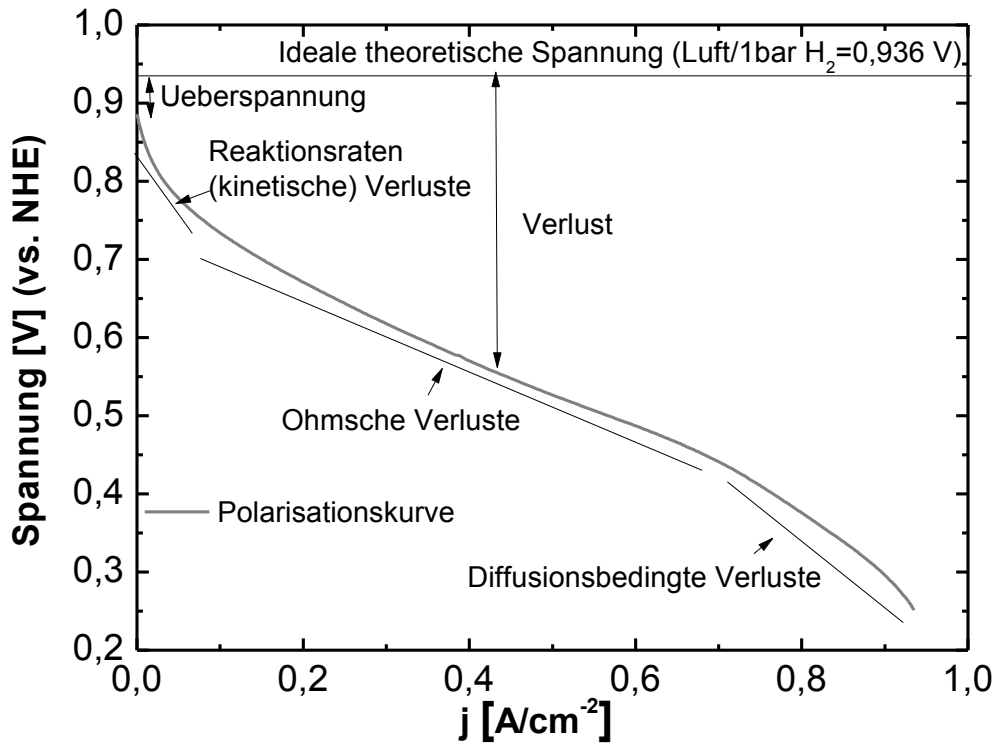


Abb. 6-6: Polarisationskurve, nach Atkins [202]

Da die kathodenseitige Aktivierungsenergie (Sauerstoffüberspannung) der entscheidende Verlustfaktor bei Brennstoffzellen ist, wird versucht, i_0 zu erhöhen. Dies kann mit den folgenden Methoden versucht werden [201]:

- Temperaturerhöhung: Die effektivste Methode, allerdings ist meist eine niedrige Betriebstemperatur gewünscht.
- Erhöhung der Konzentration der Reaktanden: Z. B. durch die Verwendung von reinem Sauerstoff anstelle von Luft, aber auch hierbei ist aus technischen Gründen die Verwendung von Luft meist einfacher und effektiver.
- Erhöhung des Drucks: Dies benötigt häufig eine Änderung der Brennstoffzellengeometrie oder der Art der Bereitstellung der Medien.
- Erhöhung der Elektrodenoberfläche: Neben einer einfachen geometrischen Erhöhung kann die aktive Oberfläche erhöht werden (größere Rauheit).
- Die Verwendung von verbesserten Katalysatoren (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Austauschstromdichte verschiedener Elemente für die Wasserstoffelektrode bei sauren Elektrolyten [203], gefunden bei Larminie [201].

Katalysator-Metall	I_o (A/cm²)
Pb	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Zn	$3 \cdot 10^{-11}$
Ag	$4 \cdot 10^{-7}$
Ni	$6 \cdot 10^{-6}$
Pt	$5 \cdot 10^{-4}$
Pd	$4 \cdot 10^{-3}$

Da für gesputterte Schichten ja bekannt ist, dass eine starke Vergrößerung der Oberfläche möglich ist und auch schon die Effizienz von Platin-Iridium als Katalysator für die Sauerstoffreduktion nachgewiesen worden ist, soll in dieser Arbeit die Effizienz der gesputterten Platin und erstmalig von Platin-Iridiumschichten überprüft werden.

6.3 Elektrochemische Untersuchungsmethoden für Brennstoffzellen

Wie in Kapitel 6.1 schon gezeigt, unterscheiden sich die Anforderungen an ein Stimulationsmaterial und einen Katalysator für Brennstoffzellen. Deshalb werden im Weiteren spezielle Messmethoden vorgestellt, die zur Charakterisierung der Schichten für den BZ-Einsatz benötigt werden.

6.3.1 CV-Messungen

Die Grundlagen der CV-Messung sind in Kapitel 5.2 vorgestellt worden. Für die Charakterisierung von Brennstoffzellen-Katalysatoren wird als Elektrolyt 0,5 M Schwefelsäure verwendet, da diese in Bezug auf Leitfähigkeit und Verhalten Nafion sehr ähnlich ist, welches bei einem hohen H^+ -Gehalt das Verhalten einer Supersäure zeigt [169;204;205]. Die Messung wird bei einer Spülung des Elektrolyten mit Argon vorgenommen, so dass es zu keiner Veränderung der Kurve durch gelösten Sauerstoff kommt.

Für die grundlegende Evaluierung sind CV-Kurven sinnvoll und vor allem für die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche. Da in der CV-Kurve die Ströme, die bei einer Reaktion umgesetzt werden, gut zu erkennen sind, kann an Hand der Peaks die Reaktivität eines Materials bestimmt werden. Entscheidend ist der Peak der Sauerstoffreduktion, da diese die prozesslimitierende Reaktion bei Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen ist. Wenn diese Reaktion beim kathodischen Rücklauf der Spannung schon bei höheren Potentialen einsetzt und eine höhere Stromdichte zeigt, ist dies ein Hinweis auf eine verbesserte Eignung eines Materials für die Kathode einer Brennstoffzelle.

6.3.2 Potentiodynamische Messungen

Bei dieser Messung wird die Spannung an der Arbeitselektrode von der Gleichgewichtsspannung in den positiven oder negativen Bereich schrittweise geändert (potentiodynamisch, PD). Diese Veränderung findet aber im Gegensatz zur CV-Messung so langsam statt, dass sich bei jedem Potential ein Gleichgewicht einstellen kann (quasistationär). Diese Messung findet in Sauerstoff gespülter Schwefelsäurenlösung statt um den Effekt der Dreiphasengrenze an der Kathode einer Brennstoffzelle zu simulieren.

Die Aufnahme der Kurven wird bei einem Potential von 0,8 V gestartet, wo eine Sättigung der Katalysatoroberfläche mit Sauerstoff vorliegt, und in 1 mV/s Schritten abgesenkt. Hier kann noch besser der Einsatz der Sauerstoffreduktion festgestellt werden. Weiterhin kann

die kathodische Stromdichte verschiedener Materialien direkt verglichen werden. Die Messungen an PtIr-Proden sind zur besseren Vergleichbarkeit mit den RDE-Messungen (siehe unten) bei einer Schrittweite von 10 mV/s durchgeführt worden und sind damit nicht mehr quasistationär aber noch hinreichend langsam um auf den stationären Zustand zu schließen.

6.3.3 Rotierende Scheibenelektrode

Die potentiodynamische Messung erlaubt zwar die Betrachtung der Oberflächenreaktion an einem Katalysator. Allerdings kann von den dort gemessenen Stromdichten nicht direkt auf die Durchtritts-Strom-Spannungs-Kurve geschlossen werden. Um dies zu erreichen, müssen die Anteile der Diffusionsüberspannung ausgeschlossen werden. Dies kann mittels der rotierenden Scheibenelektrode erreicht werden. Hier wird der Elektrolyt durch die Rotation angesaugt und beim Auftreffen auf die Elektrode radial verdrängt. Dies führt am Rand der Elektrode zwar zu einer reduzierten Konzentration von „unverbrauchtem“ Elektrolyten, dies wird aber durch die mit dem Radius erhöhte Strömungsgeschwindigkeit ausgeglichen [106]. Für jede Rotationsgeschwindigkeit, bei der laminare Strömung herrscht (< 4000 U/min), stellt sich ein Grenzstrom i_{lim} ein (Levich-Gleichung) [106]:

$$i_{lim} = 0,62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_0 \quad (6.21)$$

D ist die Diffusionskonstante des Elektrolyten, ν ist die kinetische Viskosität (Viskosität/Dichte), ω ist die Winkelgeschwindigkeit und c_0 die Sauerstoffkonzentration. Das Entscheidende ist die wurzelförmige Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit, die es ermöglicht, den Grenzstrom graphisch zu ermitteln, wie im Weiteren erläutert wird.

Für alle Ströme gilt, dass sie aus einem kinetischen Anteil (i_{kin}) und einem Diffusionsanteil (i_{dif}) bestehen, wobei nur der Diffusionsanteil eine Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit aufweist:

$$\frac{1}{i_{ges}} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{i_{dif}} = \frac{1}{i_{kin}} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (6.22)$$

Werden jetzt die Ströme verschiedener Rotationsgeschwindigkeiten bei einer Spannung über $\omega^{-1/2}$ graphisch dargestellt, kann aus diesem Koutecky-Levich-Graphen direkt eine

lineare Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit abgeleitet werden. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der y-Achse ist der kinetische Strom.

Da so der diffusionsbereinigte Strom bekannt ist, kann der Tafel-Graph aufgestellt und die Tafelsteigung (b) sowie der Schnittpunkt mit der y-Achse (a) abgelesen werden. Mit Hilfe der Tafel-Gleichung (6.18) kann die Durchtrittsüberspannung auch wie im Folgenden ermittelt werden:

$$i_0 = -\frac{a}{b} \quad (6.23)$$

Hierbei ist aber zu beachten, dass sich diese Spannung noch auf die gesamte gemessene elektrochemisch aktive Oberfläche bezieht. Um die Ergebnisse mit den Literaturdaten zu vergleichen, ist eine Normierung auf eine Bezugsfläche notwendig. Hierzu muss die elektrochemisch aktive Oberfläche mit den Methoden aus Kapitel 5.2 bestimmt werden.

Bei der Untersuchung von gesputterten sehr rauen Schichten muss allerdings auch beachtet werden, dass es zu einem Verlust der laminaren Strömung an der Probenoberfläche kommen kann, die eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der Formel (6.21) ist. In diesem Fall muss die kinetische Stromdichte bei einem Potential von 0,85 V herangezogen werden, da in diesem Bereich der diffusionsbedingte Einfluss auf den Massentransport vernachlässigbar ist [148;205;206].

6.3.4 Easy Test Cell

Ausgehend von einer Idee von E. Budevski ist am Institute of Electrochemistry der Bulgarian Academy of Science eine Testzelle zur vereinfachten standardisierten Evaluierung von Brennstoffzellen MEAs entwickelt worden [44-46;207]. Zur Untersuchung von Brennstoffzellen-Katalysatorschichten wird normalerweise die zu untersuchende Elektrode (Testelektrode TE) mit einer bekannten Schicht als Gegenelektrode (Counter electrode CE) und eine gasundurchlässige Membran zu einem MEA gepresst. Die beiden Elektroden befinden sich in separaten Gasbehältnissen und sind durch die Membran getrennt. In der einen Zelle befindet sich Wasserstoff und in der anderen Sauerstoff. Die beiden Gasmedien müssen über eine externe Zuleitungsregelung eingestellt, befeuchtet und erhitzt werden. Während der stattfindenden Testmessung müssen diese Werte kontrolliert und nachgeregelt werden, um eine konstante reproduzierbare Reaktion zu erreichen.

Bei der „Easy Test Cell“ befindet sich das MEA in einem einzigen Gasbehälter und so findet die gleiche Reaktion an der TE und der CE statt, allerdings auf Grund der unterschiedlichen Polung mit umgekehrten Vorzeichen. Dadurch bleibt das Gasgemisch in der Zelle konstant.

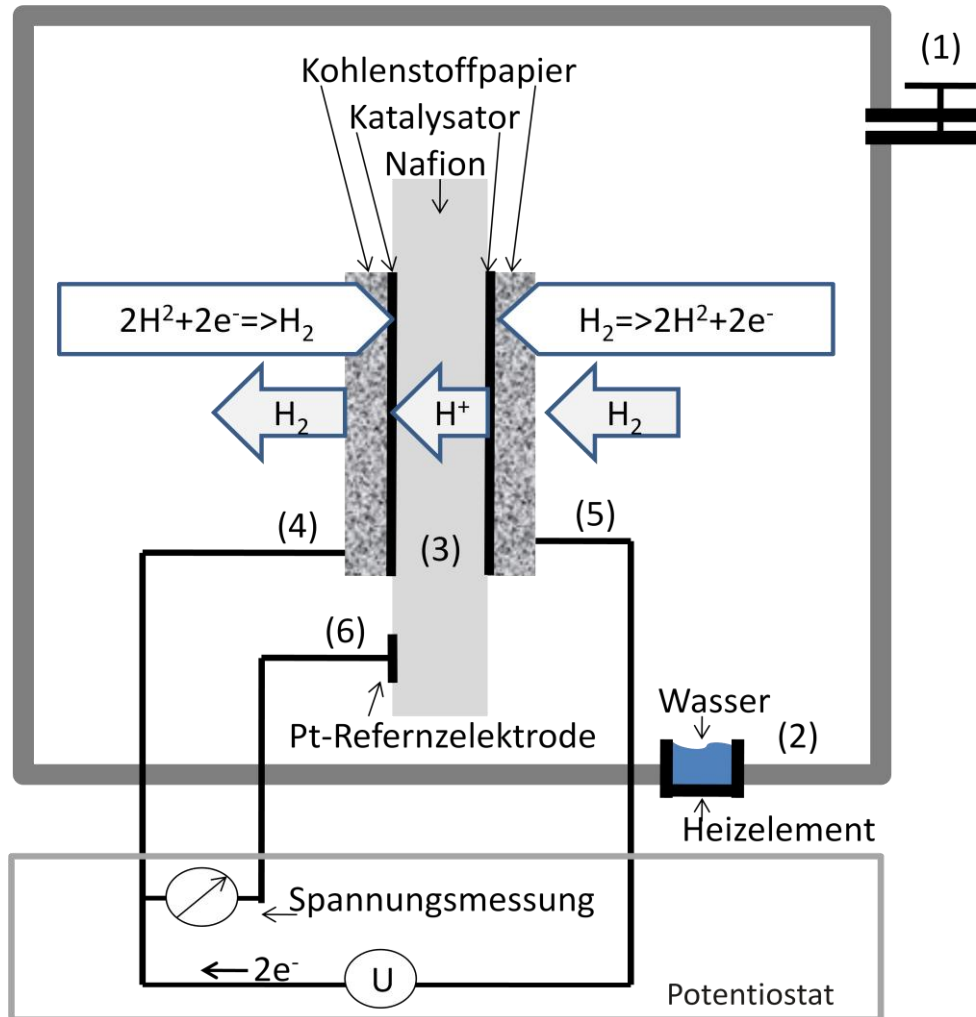


Abb. 6-7: Zeichnung der Easy-Test-Zelle

Die Zelle (Abb. 6-7) besteht aus einem Gas-Ein- und Auslass (1) mit Druckmesser, einem Heizelement (2), bestehend aus einem Peltier-Element und Temperaturmesswiderstand, und einem Wasserreservoir. Über die Temperatur des Wasserreservoirs wird die Luftfeuchtigkeit in der Zelle kontrolliert, so dass eine konstante Feuchte gegeben ist. Das MEA (3) wird zwischen die Test- und Gegenelektrode geklemmt (4, 5). Weiterhin gibt es einen Anschluss für die Referenzelektrode (6), die sich in einer separaten konstanten Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von einem Bar befindet.

Für den Wasserstoffbetrieb wird eine definierte Menge Wasserstoff in die Kammer gelassen und diese dann verschlossen. An der einen Elektrode, die im Brennstoffzellen-Modus arbeitet, werden die Wasserstoffmoleküle zu Protonen oxidiert, die durch die Membran treten, und an der anderen Elektrode, die als Elektrolyseur arbeitet, wieder zu Wasserstoff reduziert. Im anderen Fall wird die Kammer mit befeuchtetem Sauerstoff gefüllt. Hier kommt es an der Elektrolyse-Elektrode zu einer Aufspaltung der gasförmigen Wassermoleküle in Protonen und Sauerstoff. Die Protonen wandern wieder durch die Membran und reagieren in der Brennstoffzellenseite (Kathode) mit dem Sauerstoff zu Wasserdampf. Wie eingangs erwähnt, bleibt also in beiden Testmethoden die Gaskonzentration konstant und durch das Heizelement ist auch eine durchgängige Befeuchtung der Membran gegeben.

Zusammengefasst sind die Vorteile der Easy-Testmethode:

- Verzicht auf aufwendige Gasaufbereitung, -verteilung und -beseitigung (Reduktion von Peripheriegeräten)
- Fixierung der Reaktionsparameter Druck, Gaszusammensetzung, Temperatur und Feuchtigkeit in einfacher aber reproduzierbarer Weise
- Einfache Änderung der Arbeitsbedingungen zu untypischen Zusammensetzungen für Forschungszwecke
- Untersuchungsmöglichkeit für die Diffusionsbegrenzung durch Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit
- Da kein gleichzeitiger Einsatz von Wasserstoff und Sauerstoff notwendig ist, ist die Bildung von Knallgas unmöglich, so dass auf aufwendigen und teuren Explosionsschutz verzichtet werden kann.

6.4 Gesputterte Platinschichten als Katalysator für Brennstoffzellen

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 4.1 morphologisch untersuchten Platinschichten im Hinblick auf ihre Eignung als Katalysatormaterial für Brennstoffzellenanwendungen charakterisiert. Hierzu werden zuerst die CV-Kurven der Materialien in Argon gespülter 0,5 molarer Schwefelsäure verglichen, um eine Abschätzung der elektrochemisch aktiven Oberfläche zu erhalten. Weiterhin werden die Wasserstoffdesorptionsladung (Q_{Hdes}) und die maximale Stromdichte der Sauerstoffreduktion (j_{ORR}) bestimmt. Diese Werte sind gute Indikatoren der Oberflächenaktivität der Proben und der Sauerstoff-Reduktionsfähigkeit.

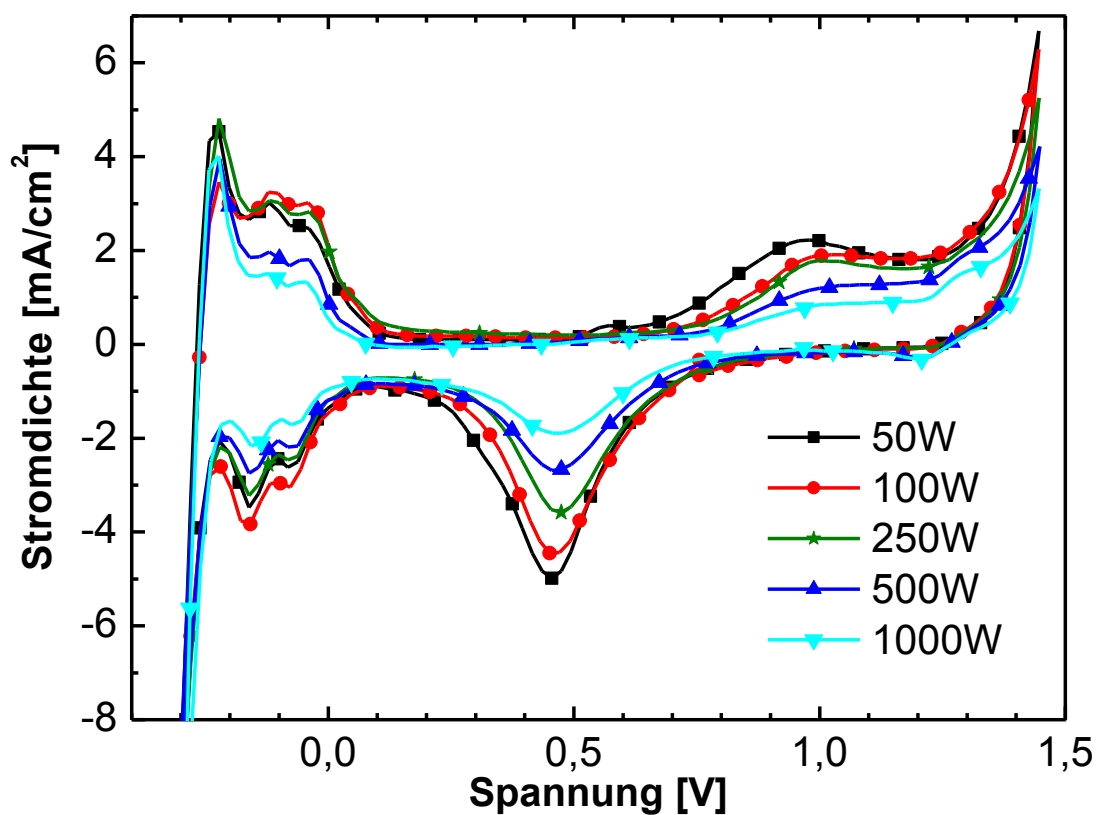


Abb. 6-8: CV-Kurven von mit unterschiedlicher Leistung gesputterten Pt-Substraten. Die Proben sind in 0,5M H_2SO_4 -Lösung gegen eine Ag/AgCl-Referenz bei einer Spannungsänderung von 100 mV/s vermessen worden.

In Abb. 6-8 sind die CV-Kurven der Probe, die bei unterschiedlichen Leistungen gesputtert worden sind, dargestellt. Die Form der CV-Kurve ist identisch für alle Proben und typisch für Platin in schwefelsaurer Lösung sowohl im Bereich des Wasserstoff- als auch des Sauerstoffpotentials. Die Strompeaks der Wasserstoff Ad- und Desorption befinden sich im Bereich zwischen -0,3 V und 0 V und die Adsorption von Sauerstoff und Hydroxiden beginnt bei 0,7 V. Die Sauerstoffelektrolyse beginnt oberhalb von 1,3 V und die Sauerstoffreduktion

ist deutlich im Bereich von 0,7 V - 0,3 V zu erkennen. Es ist ein klarer Trend zu einer Vergrößerung der Stromdichte bei reduzierter Leistung zu erkennen.

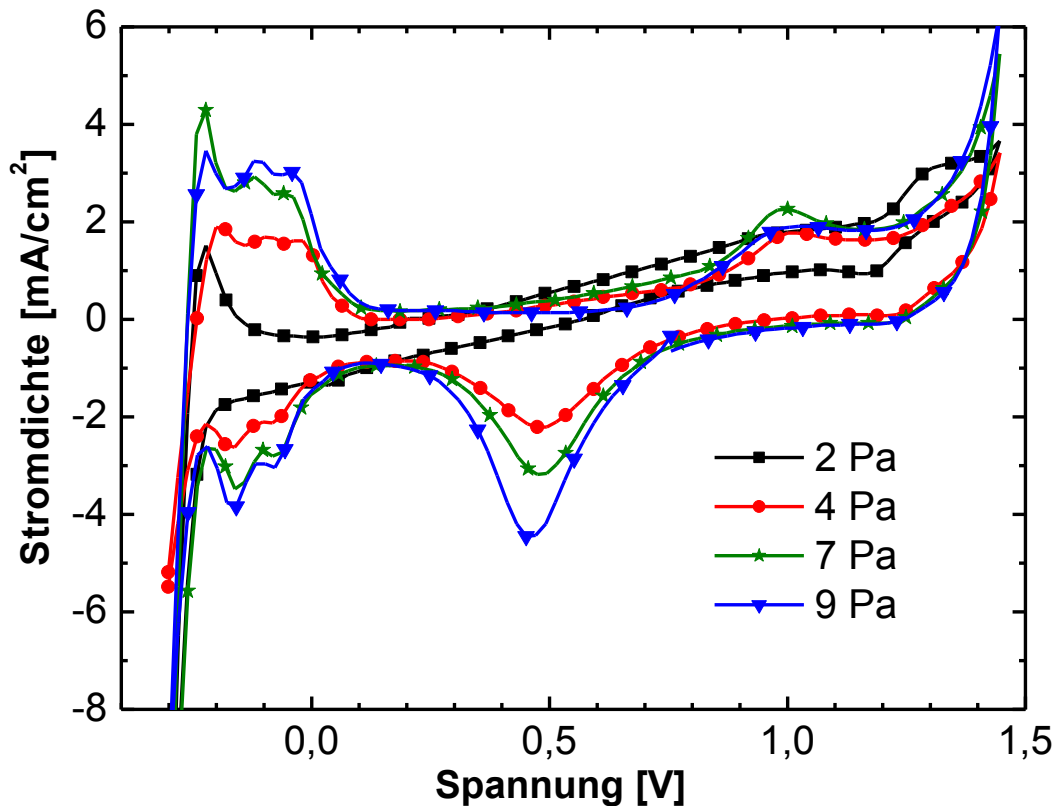


Abb. 6-9: CV-Kurven von mit unterschiedlichen Drücken gesputterten Platinschichten. Die Proben sind in 0,5M H_2SO_4 -Lösung gegen eine Ag/AgCl-Referenz bei einer Spannungsänderung von 100 mV/s vermessen worden.

Bei den Kurven, die von bei unterschiedlichen Drücken gesputterten Proben aufgenommen worden sind (Abb. 6-9), ist dieser Trend noch deutlicher zu erkennen, da die Stromdichte mit dem Druck zunimmt. Nur die Kurve bei 2 Pa weicht etwas ab, da diese Schicht so glatt ist, dass eine faradaysche Reaktion bei der gewählten Skalierung nicht zu beobachten ist und nur der kapazitive Anteil auffällt. Diese Ergebnisse decken sich mit den Erkenntnissen aus der morphologischen Untersuchung der Proben in Kapitel 4.1.

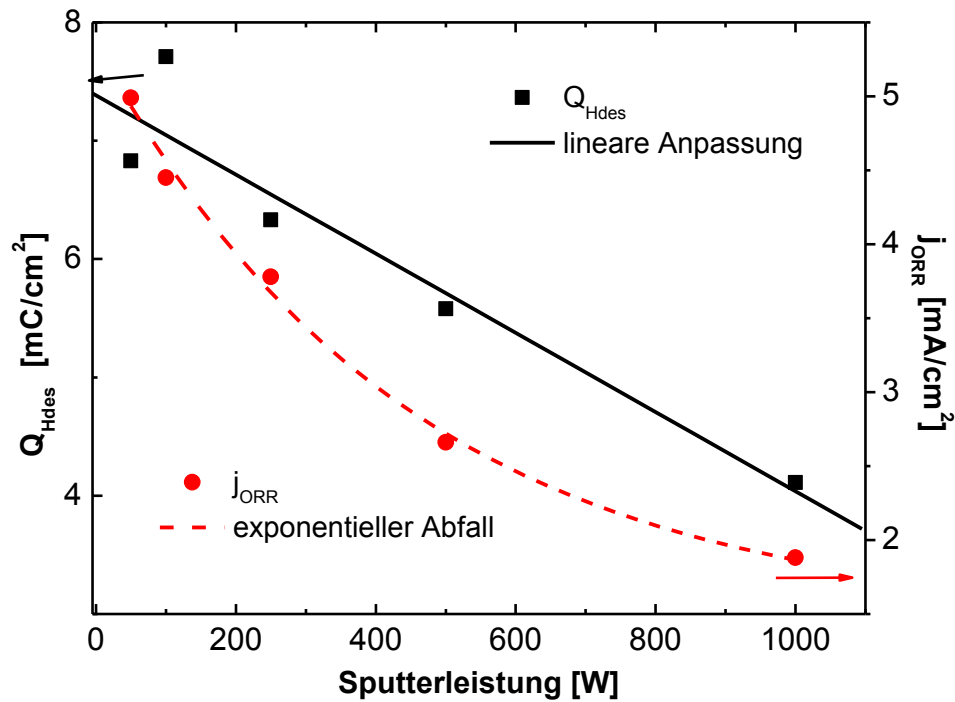


Abb. 6-10: Sputterleistungseinfluss auf die Q_{Hdes} und j_{ORR} von Platinproben. Hierbei ist Q_{Hdes} die Wasserstoffdesorptionsladung und j_{ORR} die Sauerstoffreduktionsstromdichte.

In den Abbildungen ist die Veränderung der adsorbierten Wasserstoffladungsmengen und der maximalen Sauerstoffreduktionsstromdichte (j_{ORR}) der Proben bei Änderung der Sputterleistung (Abb. 6-10) und des Drucks (Abb. 6-11) zu sehen.

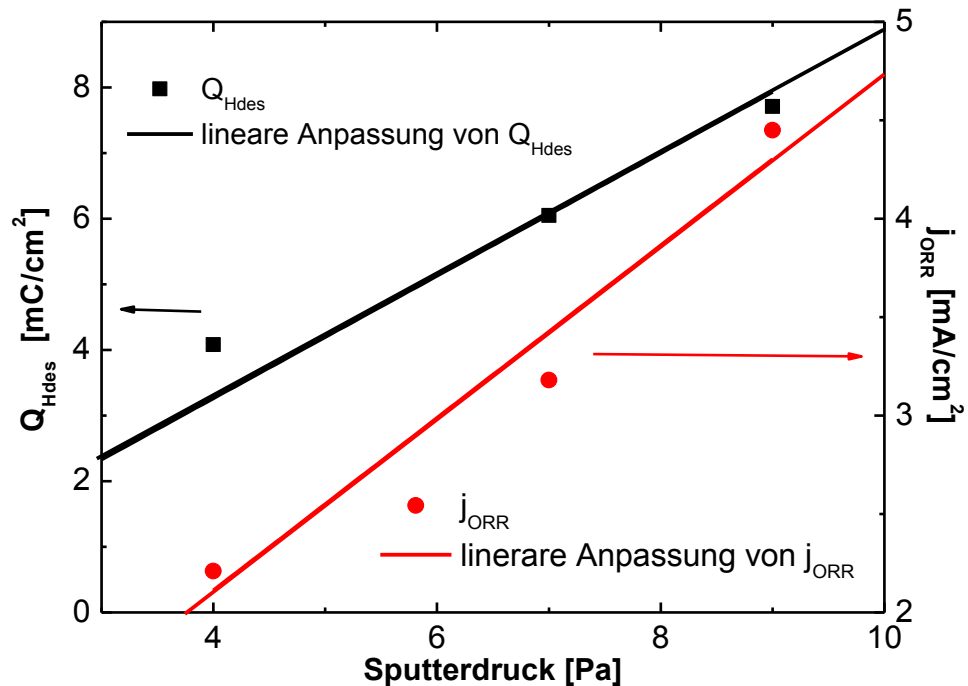


Abb. 6-11: Sputterdruckeinfluss auf die Q_{Hdes} und j_{ORR} von Platinproben. Hierbei ist Q_{Hdes} die Wasserstoffdesorptionsladung und j_{ORR} die Sauerstoffreduktionsstromdichte.

Sowohl die adsorbierte Wasserstoffmenge, die der elektrochemisch aktiven Oberfläche entspricht, als auch j_{ORR} sinkt. Bei der Zunahme der Sputterleistung fällt auf, dass die adsorbierte Ladung mit sinkender Leistung linear ansteigt und bei 100 W ein Maximum erreicht. Diese Ergebnisse passen gut zu den morphologischen Untersuchungen, die gezeigt haben, dass es zu einer Vergrößerung der Kristalle und einer Verdichtung der Schicht kommt (vgl. Abb. 4-2). Auch der Trend zu raueren und poröseren Schichten mit steigendem Druck kann hier nachgewiesen werden. Die Ladungsmenge und die Stromdichte steigen linear mit dem Sputterdruck an, was die vergrößerte Oberfläche bestätigt, die in den REM-Bildern zu erkennen ist. Für die Untersuchung der Platinnutzung sind Schichten mit unterschiedlicher Dicke bei sonst optimalen Parametern (100 W, 9 Pa) hergestellt worden.

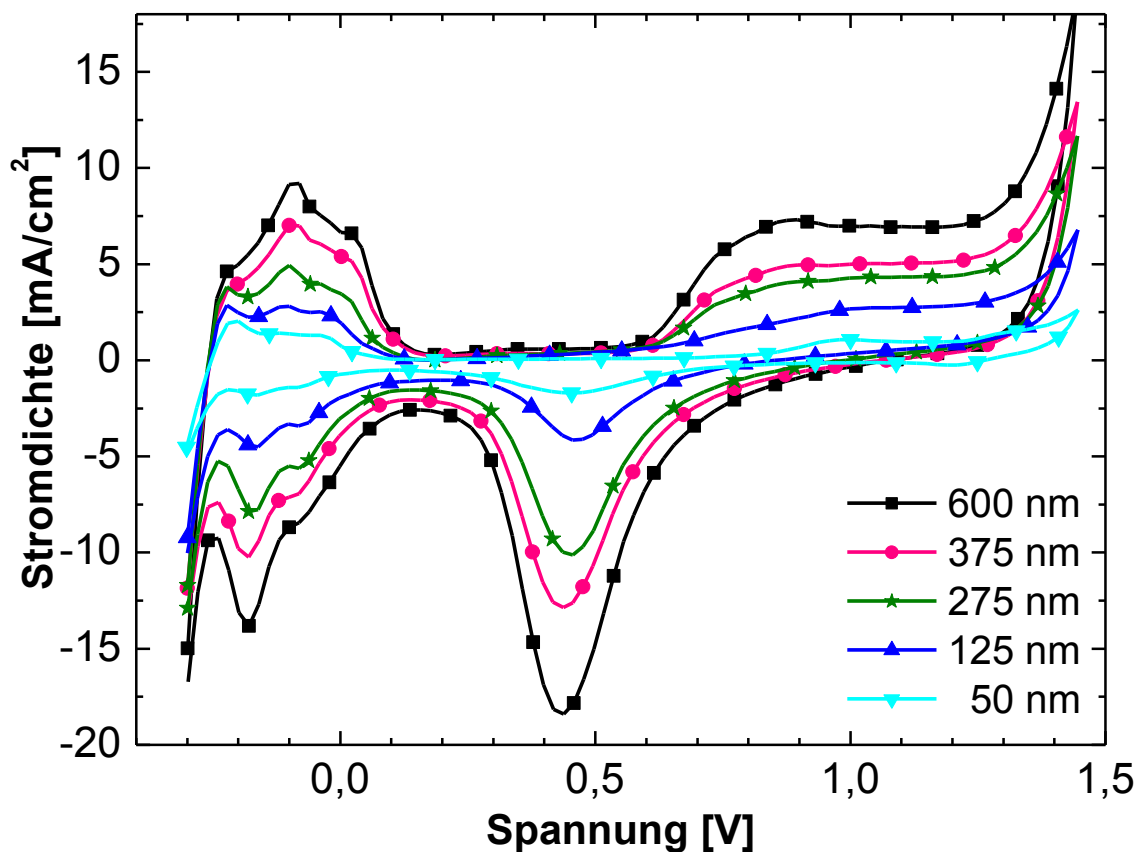


Abb. 6-12: CV-Diagramme von Pt-Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken. Die Proben sind in 0,5M H_2SO_4 -Lösung gegen eine Ag/AgCl-Referenz bei einer Spannungsänderung von 100 mV/s vermessen worden.

Abb. 6-12 zeigt auf der linken Seite die CV-Diagramme der gesputterten Platinschichten. Es ist zu erkennen, dass die Kurven sich nur in der Stromdichte unterscheiden. Diese zeigt einen linearen Anstieg mit der Schichtdicke, was eine Integration der Stromdichte im Bereich der Wasserstoffadsorption zeigt (rechts). Die zugehörige Ladungsmenge ist in Abb. 6-13 dargestellt und entspricht einem linearen Fit.

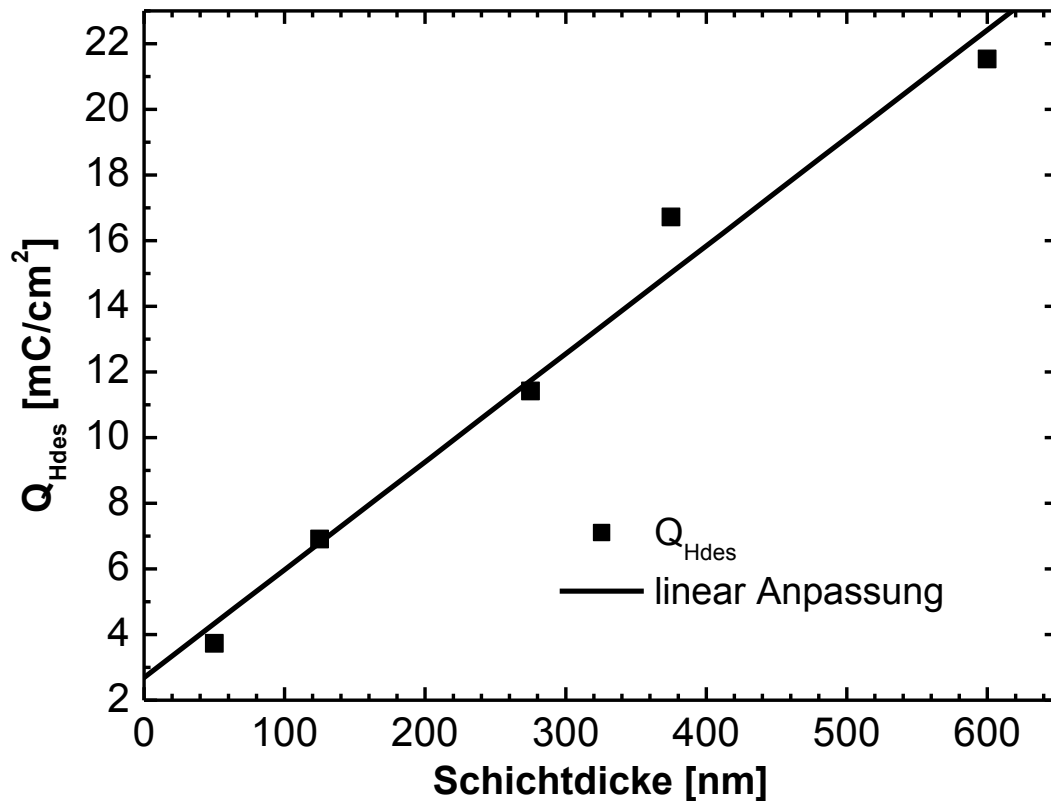


Abb. 6-13: Q_{Hdes} von unterschiedlich dicken Pt-Schichten. Hierbei ist Q_{Hdes} die Wasserstoffdesorptionsladung.

Diese Schichten sind nun mittels quasistatischer Potentiometrie in Sauerstoff gespülter Schwefelsäure untersucht worden. Bei dieser Untersuchung zeigt sich die stationäre Fähigkeit zur Sauerstoffreduktion (Abb. 6-14). Die Reduktionsstromdichte nimmt auch hier kontinuierlich mit steigender Dicke zu. Trotz der logarithmischen Darstellung der Stromdichte ist deutlich zu erkennen, dass sich der Anstieg der Stromdichte nicht linear verhält. Bei einer Verdopplung der Schichtdicke von 275 nm auf 600 nm kommt es nur zu geringen Änderungen.

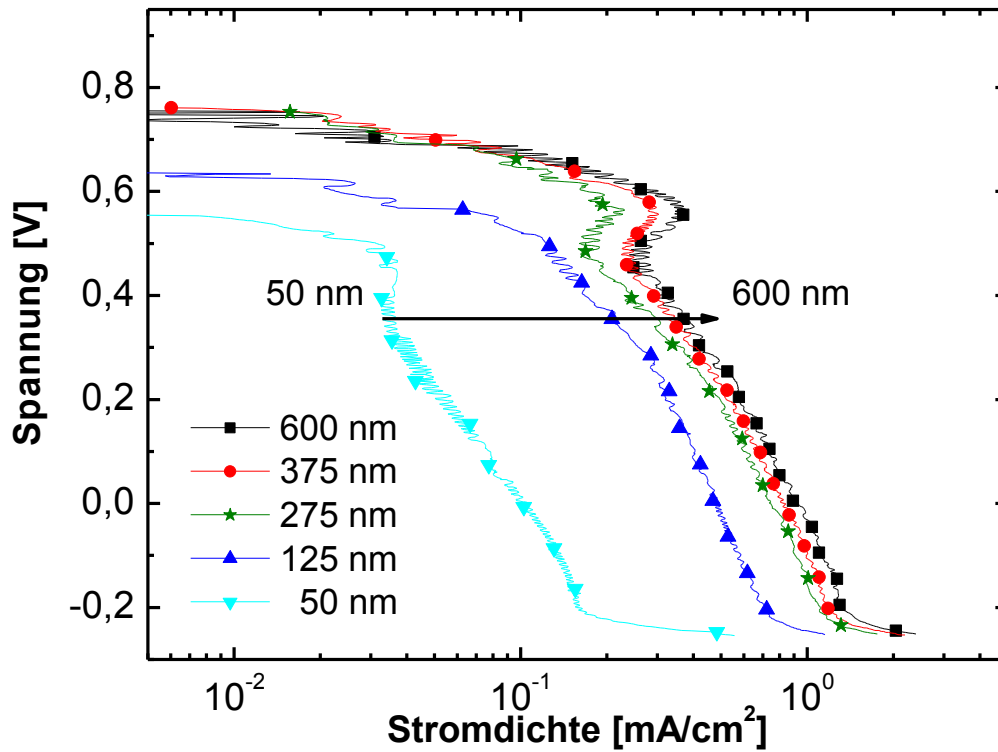


Abb. 6-14: Stationäre Sauerstoffreduktion von unterschiedlich dicken Platinschichten. Die Proben sind in 0,5M H_2SO_4 -Lösung gegen eine Ag/AgCl-Referenz bei einer Spannungsänderung von 1 mV/s vermessen worden.

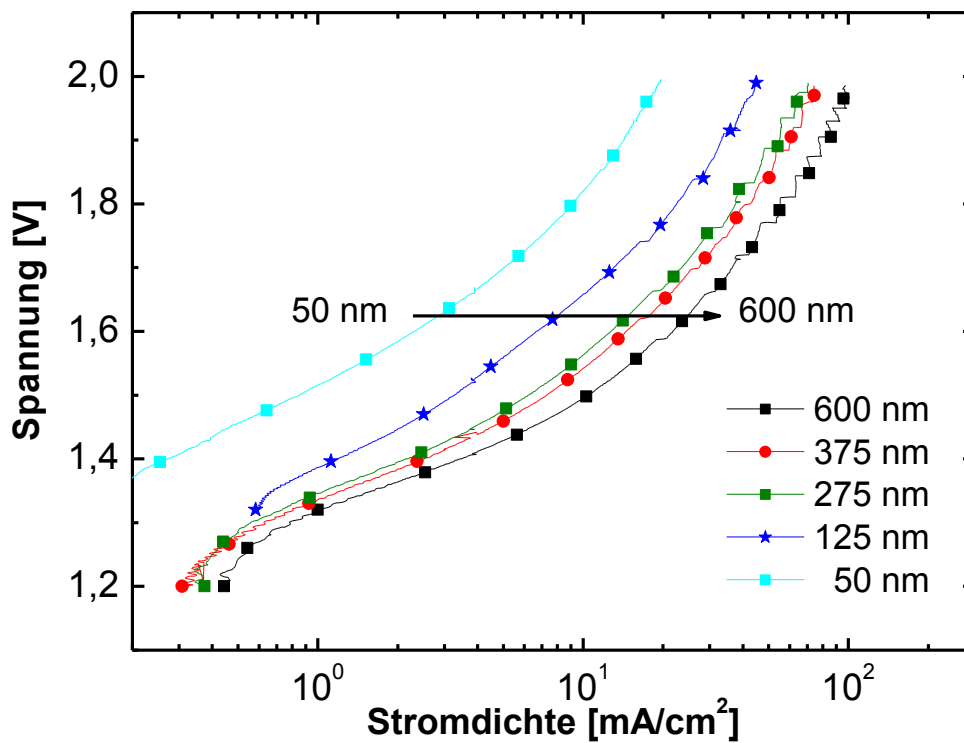


Abb. 6-15: Potentiodynamische Untersuchung unterschiedlich dicker Platinschichten hinsichtlich der Sauerstoffelektrolyse. Die Proben sind in 0,5M H_2SO_4 -Lösung gegen eine Ag/AgCl-Referenz bei einer Spannungsänderung von 1 mV/s vermessen worden.

Bei der Untersuchung in Abb. 6-15 sind die Fähigkeiten der unterschiedlich dicken Schichten zur elektrischen Sauerstoffelektrolyse bei positiven Spannungen dargestellt. Auch hier wird deutlich, dass auf Grund der größeren Anzahl von aktiven Oberflächenstellen für die Adsorption von Edukten es zu einer höheren Stromdichte kommt. Aber es fällt auch auf, dass der Anstieg nicht linear ist und es deshalb eine optimale Schichtdicke gibt, an der Pt den höchsten Nutzungsgrad zeigt. Um diese zu ermitteln, ist die Stromdichte durch die Schichtdicke geteilt worden, um eine schichtdickennormierte Darstellung zu erhalten.

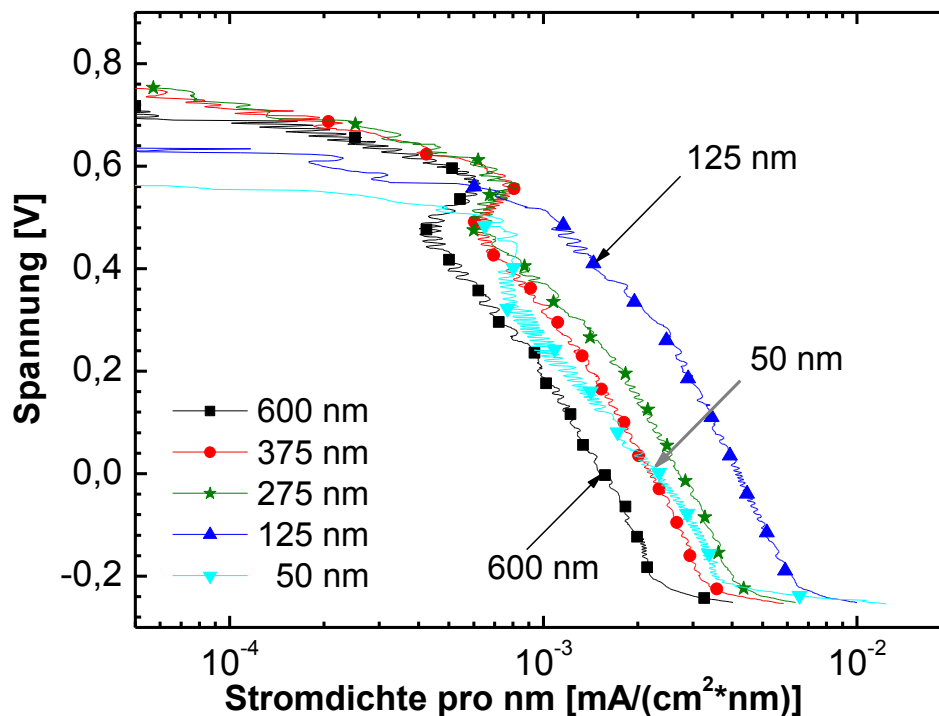


Abb. 6-16: Auf Schichtdicke normierte PD-Kurven von unterschiedlich dicken Pt-Proben. Die Proben sind in 0,5M H_2SO_4 -Lösung gegen eine Ag/AgCl-Referenz bei einer Spannungsänderung von 1 mV/s vermessen worden.

In Abb. 6-16 ist deutlich zu erkennen, dass es bei einer Dicke von 125 nm zu einem optimalen Material-Reaktionsfähigkeitsverhältnis kommt. Dies scheint dem Trend der CV-Kurven Abb. 6-12 zu widersprechen, die ja ein lineares Wachstum der aktiven Oberfläche zeigen, ohne dass es zu Veränderungen der Adsorptionsrate kommt. Allerdings ist bei den morphologischen Untersuchungen im REM (Abb. 4-6) aufgefallen, dass die Größe der Kristalle mit steigender Schichtdicke zunimmt. Eine Erklärung für das veränderte Verhalten zwischen den CV- und den PD-Messungen könnte die Änderung im Elektrolyten sein. Während die CV-Kurven mit Argon-gespülter schwefelsaurer Lösung durchgeführt worden sind, um eine Wasserstoffbelegung der aktiven Oberflächen-Reaktionsstellen zu erreichen,

wird die PD-Messung mit sauerstoffgespülter Lösung vorgenommen. Dies dient dazu, einen ständigen Nachschub an Reaktionspartnern zu erreichen, um eine Nachbildung der Reaktionen der Schichten in Sauerstoffatmosphäre zu ermöglichen. In letzterem Fall ist also ein Einfluss der Schichtdicke auf die Sauerstoffreduktionsfähigkeit zu erkennen. Weiterhin ist zu beachten, dass die Mobilität von Wasserstoffionen (Protonen) um ein Vielfaches höher und deren Größe deutlich kleiner ist als die von molekularem Sauerstoff. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Protonen eine wesentlich höhere Eindringtiefe in die Schicht haben und deshalb auch bei größeren Schichtdicken noch eine Nutzung des Katalysators vorliegt. Weiterhin liegt bei der CV ein reversibler stationärer Prozess vor (Nernstsches Verhalten), während die PD-Kurve zwar quasistationär ist, jedoch eine Diffusion zur Elektrodenoberfläche stattfinden muss.

Tabelle 8: ESA und ORR für unterschiedlich dicke Pt-Schichten. Die Stromdichten sind jeweils bei einer Spannung von 0,5 V verglichen worden.

Rauheit			
Schichtdicke	ESA/Elektrodenfläche	$J_{\text{ORR}}^{\text{CV}}$	$J_{\text{ORR}}^{\text{PD}}$
[nm]	[$\text{cm}^2_{\text{real}}/\text{cm}^2_{\text{geom}}$]	[mA/cm²]	[mA/cm²]
50	15,94	1,69	0,036
125	36,72	4,15	0,165
275	47,85	10,12	0,246
375	75,05	12,06	0,292
600	93,62	18,38	0,298

Tabelle 8 fasst noch einmal die wesentlichen Ergebnisse dieses Abschnitts zusammen. Die zweite Spalte gibt die elektrochemisch aktive Fläche (ESA) bezogen auf die Größe der Arbeitselektrode ($0,503 \text{ cm}^2$) an. Weiterhin wird die maximale Stromdichte der Sauerstoffreduktion aus der CV-Kurve (bei 0,5 V) und aus der PD-Kurve angegeben. Obwohl die Rauheit mit steigender Schichtdicke stetig zunimmt, ist bei der ORR eine Sättigung festzustellen. Gesputtertes Platin verspricht also durch seine große elektrochemisch aktive Oberfläche eine hohe Effizienz als Katalysatormaterial. Hier ist eine Schichtdicke zwischen 100 nm und 200 nm optimal. Diese Schichten sollten bei hohem Druck und niedriger Sputterleistung abgeschieden werden. Allerdings scheint es auch eine gewisse Veränderung der Reaktionskinetik zu geben, weshalb im Folgenden noch die Oberflächenkinetik der Proben,

die bei unterschiedlichen Drücken gesputtert worden sind, untersucht werden, da sich hier wahrscheinlich die deutlichsten Veränderungen zeigen.

Untersuchungen der Platinschichten auf Kohlenstoffpapier

Die Schichten sind parallel zu den oben untersuchten Proben auf Glasträgern auch auf Kohlenstoffpapier (Torrar Carbon Paper, TP, ETEK[®]) gesputtert worden. Die Methode, den Katalysator direkt auf das als Gasdiffusionsschicht eingesetzte Kohlenstoffpapier zu sputtern, ist ja schon unter anderem von Brault erfolgreich eingesetzt worden [170].

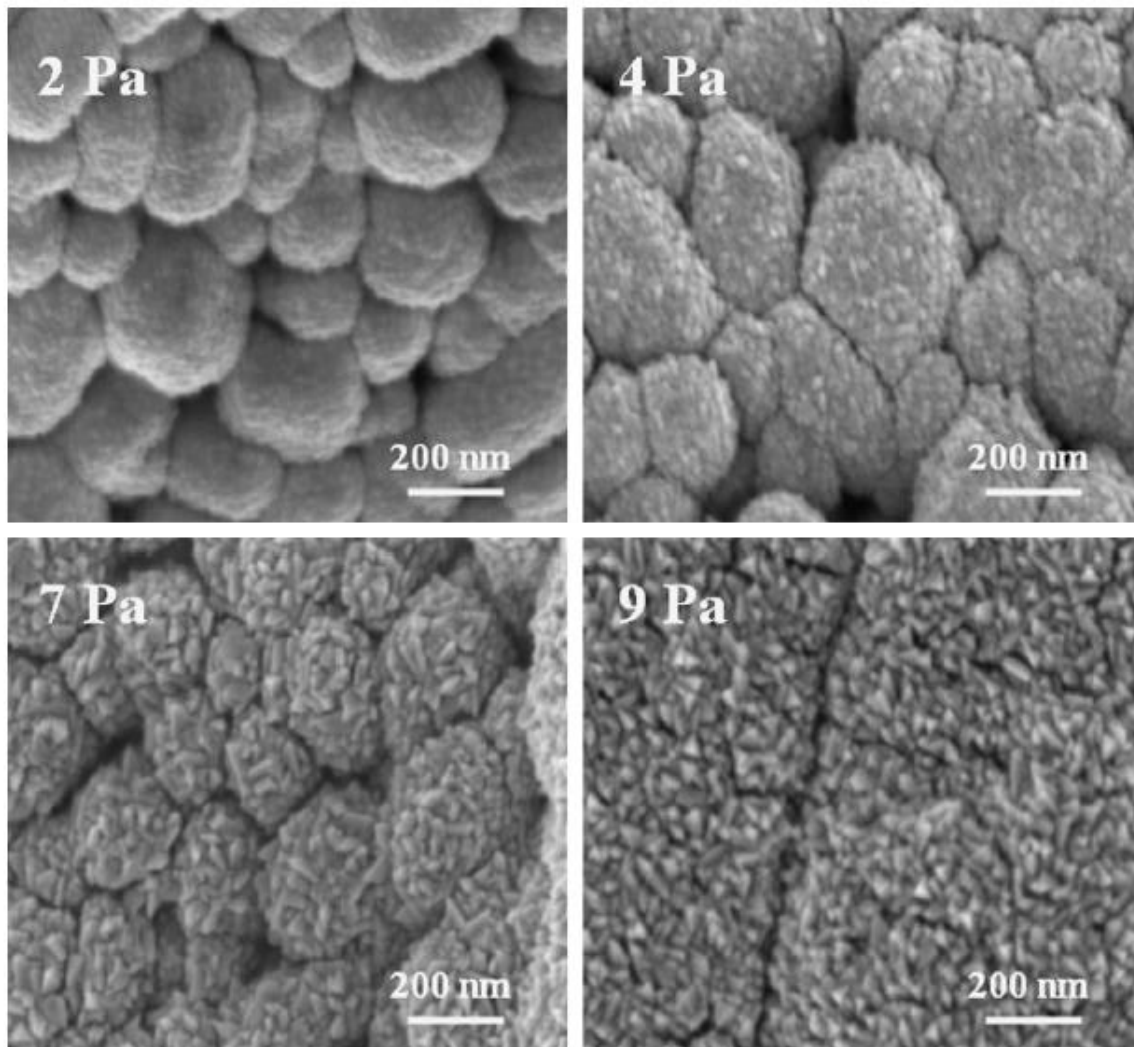


Abb. 6-17: REM-Bilder von mit unterschiedlichen Drücken auf TP abgeschiedenem Pt. Die Bilder zeigen eine Aufsicht auf die Schichten.

Wie in Abb. 6-17 zu erkennen ist, zeigt sich hier das gleiche morphologische Verhalten wie auf den Glassubstraten in Abb. 4-5, obwohl die eigentliche Oberflächenstruktur des Papiers aus etwa 200 nm großen Kuppen besteht. Während das Papier bei einem Sputterdruck von

2 Pa noch mit kleinen dicht gepackten Kristallen bedeckt ist, die geschlossen wirken, nimmt mit steigendem Druck der Abstand zwischen den Kristallen immer mehr zu und die Oberfläche wird rauer.

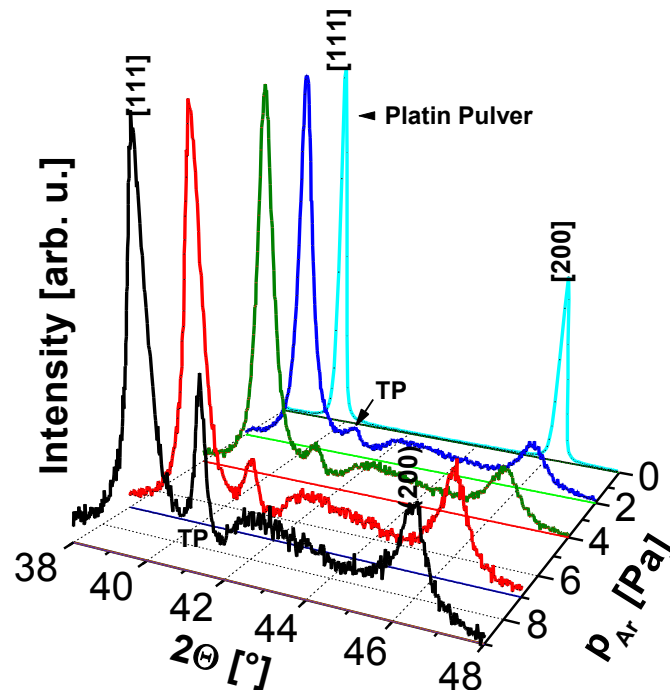


Abb. 6-18: Abhängigkeit des XRD-Spektrum vom Sputterdruck bei Pt auf TP. Der Sputterdruck (p_{Ar}) ist auf der Z-Achse dargestellt. Die Kurven sind auf den [111]-Peak normiert und der Kohlenstoffpeak des Papiers ist markiert (TP). Zum Vergleich wird auch eine Platinpulver-Probe als Referenz auf der 0 Pa-Linie dargestellt.

Auch die XRD-Spektren (Abb. 6-18) und die CV-Kurven (Abb. 6-18 rechts) zeigen, bis auf einen Einfluss des Kohlenstoffsubstrats, denselben Trend zu einer verringerten Kristallinität in [111]-Richtung und einer steigenden Stromdichte im CV-Diagramm mit steigendem Druck wie die Proben auf Glassubstrat (Abb. 4-5 und Abb. 6-8). Ebenfalls ist auffällig, dass der Peak der [200]-Richtung deutlich größer ist, was auf eine erhöhte Anzahl von Platin-Oberflächenatomen in dieser Kristallisationsrichtung schließen lässt.

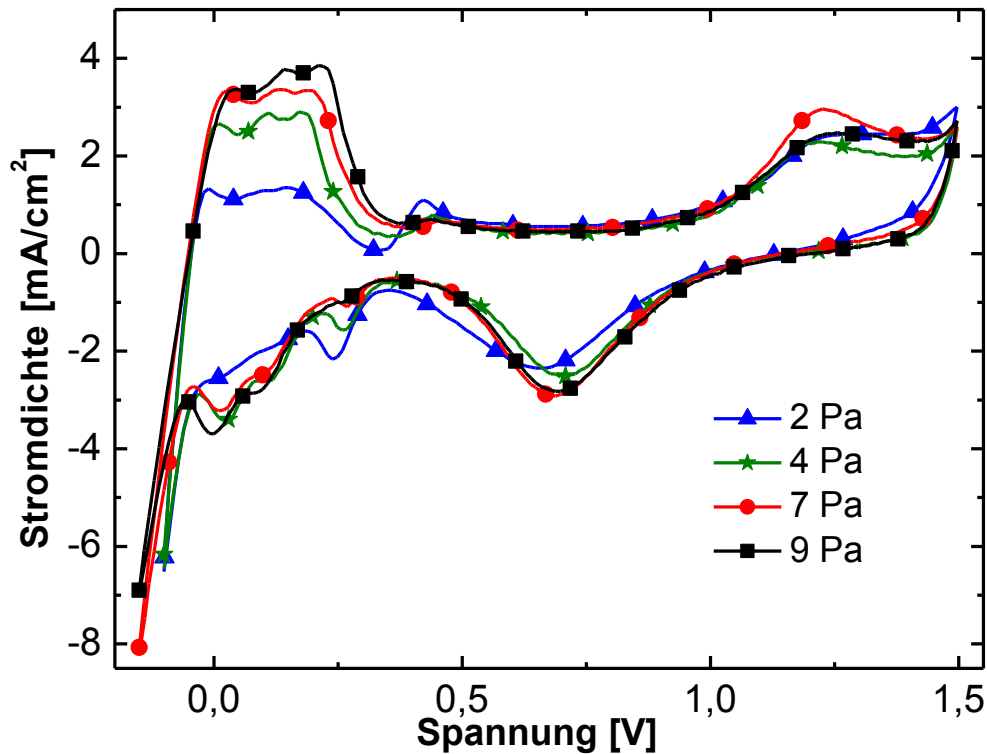


Abb. 6-19: Einfluss des Sputterdrucks auf die CV-Kurven bei Platin auf Kohlenstoffpapier. Die Proben sind in 0,5M H_2SO_4 -Lösung gegen eine Ag/AgCl-Referenz bei einer Spannungsänderung von 100 mV/s vermessen worden.

Mit diesen Schichten auf Kohlenstoffpapier sind Untersuchungen mittels rotierender Scheibenelektrode vorgenommen worden. Hierzu ist die Rotationsgeschwindigkeit zwischen 400 U/min und 2000 U/min mit einer Schrittweite von 400 U/min variiert worden und bei jeder Geschwindigkeit ist eine PD-Kurve zwischen 0.8 V bis 0.2 V (vs. Ag/AgCl) mit einer Schrittweite von 10 mV/s aufgezeichnet worden.

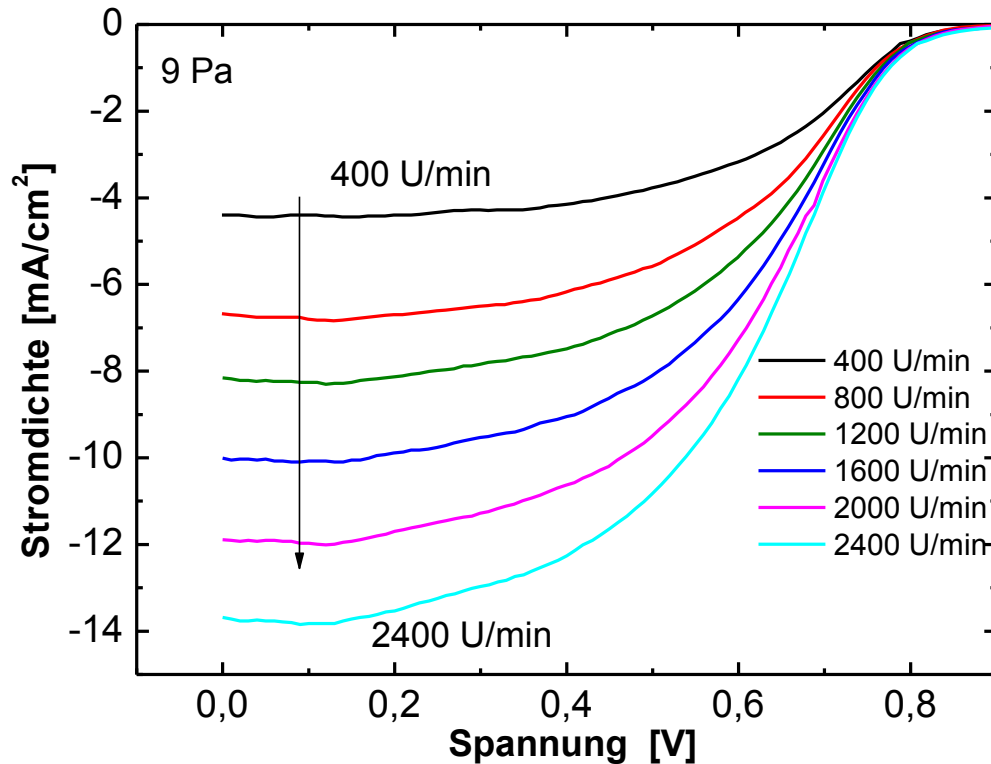


Abb. 6-20: PD-RDE Messungen an einer mit 9 Pa gesputterten Pt-Probe mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten (gegen NHE).

Abb. 6-20 zeigt die PD-Messung an einer Platinschicht, die bei 9 Pa gesputtert worden ist, bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Kurven aus einem kinetisch limitierten Anteil, einem diffusionslimitierten Anteil und einem Mischbereich zusammensetzen. Im kinetischen Bereich bei großen Spannungen ist die Stromdichte nicht von der Rotationsgeschwindigkeit abhängig. Ab einem Potential von kleiner als 0,4 V gehen die Kurven in Sättigung, was bedeutet, dass die Stromdichte nur noch von der diffusionslimitierten Bereitstellung von Reaktanten abhängt. Die Kurven der anderen Schichten zeigen ein ähnliches Bild, nur dass die Stromdichte kleiner ist. In Abb. 6-21 sind die Ergebnisse der untersuchten, bei unterschiedlichen Sputterdrücken abgeschiedenen, Platinschichten bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 U/min dargestellt.

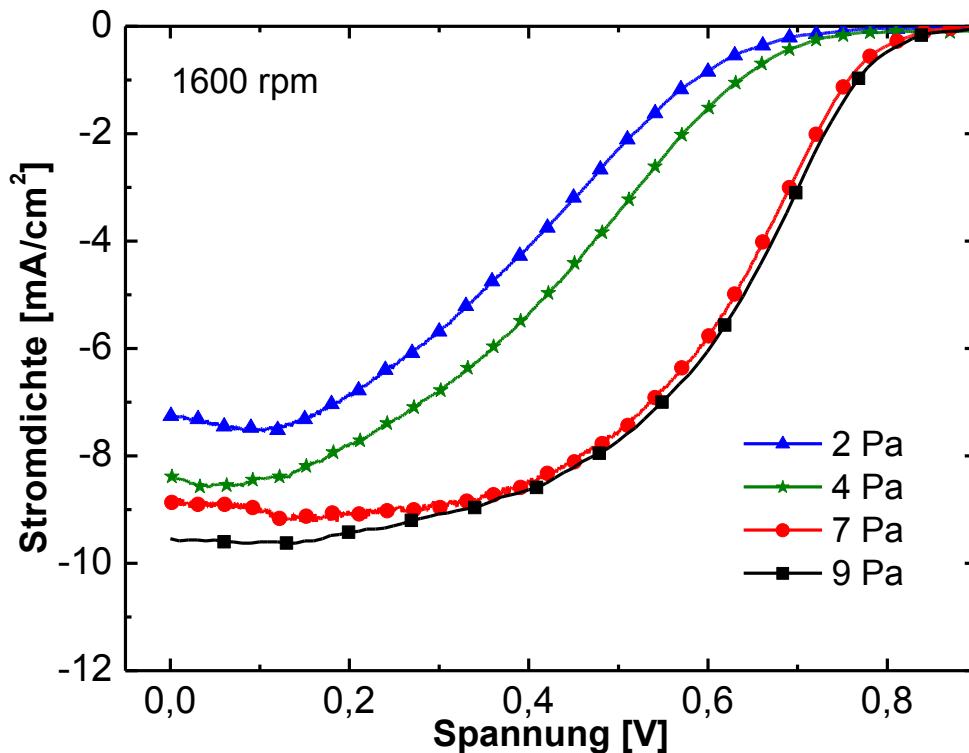


Abb. 6-21: RDE-Messung an bei unterschiedlichen Drücken gesputterten Platinschichten. Die Proben sind in 0,5M H_2SO_4 -Lösung gegen eine NHE-Referenz bei einer Spannungsänderung von 10 mV/s vermessen worden.

Hier ist der Trend zu höheren Stromdichten mit steigendem Sputterdruck gut zu erkennen. Allerdings fällt auch auf, dass sich die Proben, die mit 9 Pa gesputtert worden sind, nur unwesentlich von denen mit 7 Pa unterscheiden; somit wäre eine weitere Erhöhung des Drucks nicht sinnvoll. Im diffusionskontrollierten Bereich sind die Werte deutlich höher als erwartet und leider auch nicht wirklich reproduzierbar, was auf die große Rauheit der Proben zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 9). Dies führt zum Abriss der laminaren Strömung und somit ist die Levich-Gleichung (6.21), wie bereits in Kapitel 6.3 erwähnt, nicht mehr gültig. Daher ist die kinetisch kontrollierte Stromdichte bei einem Potential von 0,85 V zum Vergleich herangezogen worden. Die Werte für die Proben sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Stromdichten im Bereich der kinetischen Reaktion und aktive Oberfläche

Druck [Pa]	2	4	7	9
Stromdichte [A/cm^2] bei 0,85 V	$4,17 \times 10^{-5}$	$9,66 \times 10^{-5}$	$191,1 \times 10^{-4}$	$234,1 \times 10^{-4}$
ESA [$\text{cm}^2_{\text{real}}/\text{cm}^2_{\text{geom}}$]	19,7	32,2	38,9	45,5
Kinetische Stromdichte Stromdichte/ESA [A/cm^2]	$2,11 \times 10^{-6}$	3×10^{-6}	$4,9 \times 10^{-4}$	$5,14 \times 10^{-4}$

Sie zeigen einen klaren Trend zu einer größeren Sauerstoffreduktionsstromdichte mit steigendem Sputterdruck, der auf eine veränderte Oberflächenstruktur und Morphologie zurückzuführen ist (vgl. REM-Bilder Abb. 6-17 und XRD-Spektrum Abb. 6-18 links). Außerdem ist dargestellt, dass es auch zu einer höheren kinetischen Stromdichte kommt, wenn der geometrische Effekt der größeren ESA herausgerechnet wird. Aus dem XRD-Spektrum ist zu erkennen, dass die Intensität des [111]-Peaks bei den Proben, die bei dem geringsten Druck gesputtert worden sind, am höchsten ist. Aus der Literatur ist bekannt, dass Sulfationen sich stärker an [111] ausgerichtete Kristalle binden, als an solche in [200]-Richtung und dadurch die ORR behindern [205;208]. Markovic erklärt dies mit einer Symmetrie zwischen den kubisch flächenzentrierten [111]-Kristallen und der triagonal koplanaren Geometrie des Sauerstoffs in den Sulfatanionen. Diese Ergebnisse sind konsistent mit der hier festgestellten Zunahme der ORR bei den ungeordneten Schichten bei hohem Sputterdruck (7 Pa und 9 Pa) [209]. Zudem ist ein stärkeres [200]-Signal zu beobachten und von Grgur ist bekannt, dass die Sauerstoffreduktionsgeschwindigkeit stark von der Kristallkonfiguration der Platinatome abhängt [210].

Weiterhin haben die Proben, wie schon aus der CV-Kurve (Abb. 6-17 rechts) zu erkennen ist, die größte Oberfläche (siehe Tabelle 9) und die daraus resultierende gute Ausnutzung der vorhandenen Platinatome.

Um die Einsetzbarkeit der Sputtermethode für Brennstoffzellenanwendungen zu zeigen, sind die Schichten auf Kohlenstoffpapier mittels Hot Pressing bei 120°C und einem Druck von 120 kg/cm² auf Nafion-Membranen (Nafion 117) gepresst worden. Die Proben sind im Directorate-General Joint Research Centre in den Niederlanden in der oben beschriebenen „Easy-Test“-Zelle untersucht worden. Diese Zelle erlaubt die Untersuchung von MEAs von Wasserstoffbrennstoffzellen und Elektrolyseuren in einem geschlossenen System.

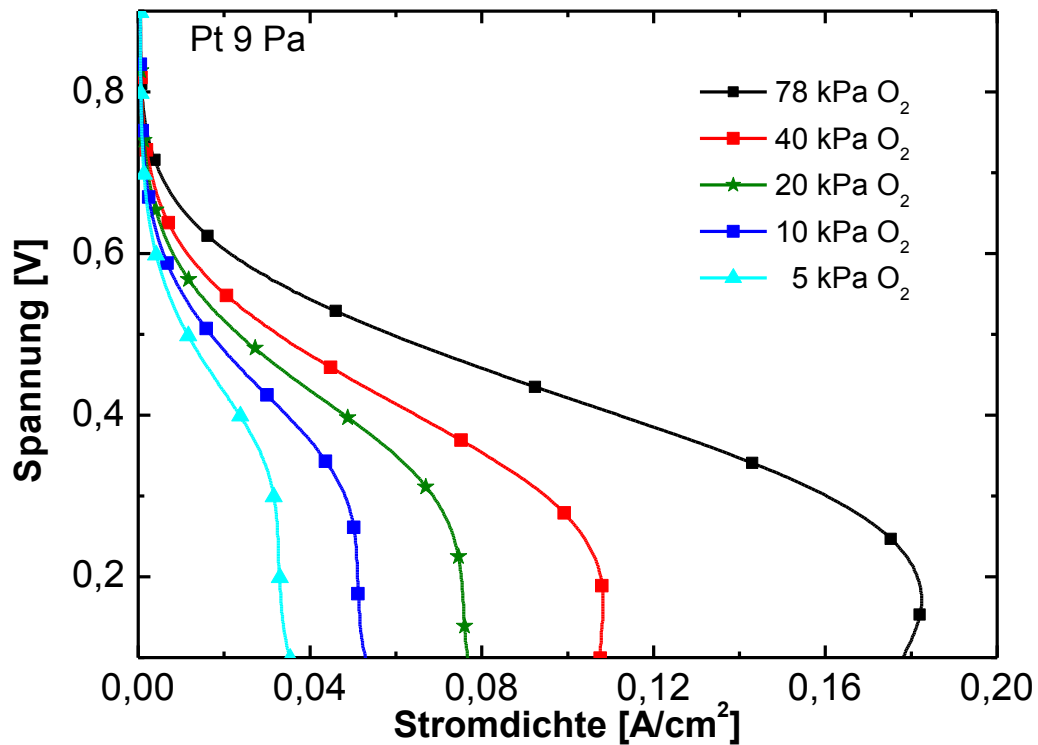


Abb. 6-22: Polarisationskurven der 9 Pa-Probe bei unterschiedlichen Wasserdampf gesättigten Sauerstoffdrücken, bei 80°C und einer Schrittweite von 1 mV/s gegen NHE.

Dabei zeigen die Proben eine erwartete Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration, wie an Hand der Polarisationskurven in Abb. 6-22 zu erkennen ist. Mit steigendem Sauerstoffdruck steigt die erzielbare Leistung der Zelle an, da diese, wie in Kapitel 6.2 dargestellt, vom Druck der Ausgangsstoffe abhängt. Das hier vorliegende Verhalten lässt auf eine diffusionsbasierte Reaktionslimitierung schließen, da sich im Bereich geringerer Spannungen deutlich höhere Ströme einstellen.

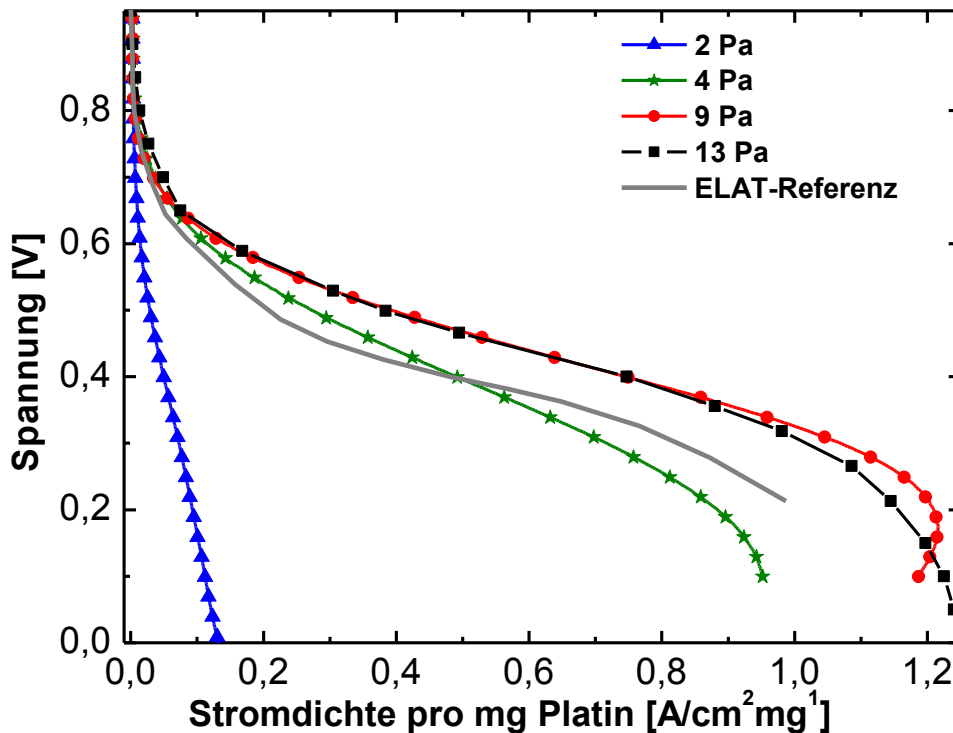


Abb. 6-23: Polarisationskurven von bei verschiedenen Drücken gesputterten Pt-Elektroden im Vergleich mit einer kommerziellen ELAT-Elektrode in der Easy Test Zelle bei einer Schrittgeschwindigkeit von 1 mV/s gegen NHE und einem Druck von 1,25 bar (O_2+Ar) bei 80° C in gesättigter Wasserdampf-Atmosphäre.

In Abb. 6-23 ist die Polarisationskurve der verschiedenen MEAs zu sehen. Es werden die bei unterschiedlichen Drücken gesputterten Pt-Schichten mit einer kommerziellen ELAT®-Elektrode verglichen, die über einen dreifach höheren Platingewichtsanteil verfügt (0,15 mg/cm² bei den gesputterten Schichten und 0,5 mg/cm² bei den ELAT-Schichten). Deshalb ist hier der Strom pro mg und cm² dargestellt. Bis zu einem Sputterdruck von 9 Pa ist ein deutlicher Anstieg der Stromstärke zu beobachten. Ein weiterer Anstieg auf 13 Pa führt nicht zu einer Verbesserung des diffusions- oder kinetisch-limitierten Stromes. Diese beiden Schichten zeigen aber im gesamten Potentialbereich, auf das Platingewicht bezogen, einen höheren Strom als die kommerzielle Elektrode. Bei 0,5 V ist der Strom fast 78% größer. Bei einer Ausgangsspannung von 0,5 V wird ein Strom von 0,4 A/(mg*cm²) erreicht, was einer Leistung von 200 mW/(mg*cm²) entspricht. Durch die hochporösen gesputterten Platinschichten mit der hohen katalytischen Aktivität ist eine schnelle Sauerstoffdiffusion durch die Elektrode und eine große reaktive Fläche gegeben. Obwohl es sich bei der „Easy Test“-Zelle um eine Labormesszelle und nicht um eine kommerzielle auf Leistung optimierte Brennstoffzelle handelt, ist aus diesen Ergebnissen zu erkennen, wo das Potential von gesputterten Platinschichten liegt und dass diese eine vielversprechende Alternative zu kommerziellen chemisch präparierten Katalysatoren darstellen.

6.5 Platin-Iridium-Schichten als Katalysatormaterial für Brennstoffzellen

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Untersuchungen der gesputterten Platin-Iridium-Schichten auf Ihre Eignung als Katalysatormaterial für Wasserstoff-Brennstoffzellen vorgestellt. Auch hier ist die Porosität der Schichten von großer Bedeutung, wie schon in den Untersuchungen an den Platinschichten gezeigt worden ist. Deshalb sind hier nur Schichten untersucht worden, die mit geringer Leistung und hohem Druck (9 Pa) gesputtert worden sind. Die Leistung des Platin-Targets ist bei 100 W konstant gehalten und die Leistung des Ir-Targets zwischen 10 W und 100 W variiert worden.

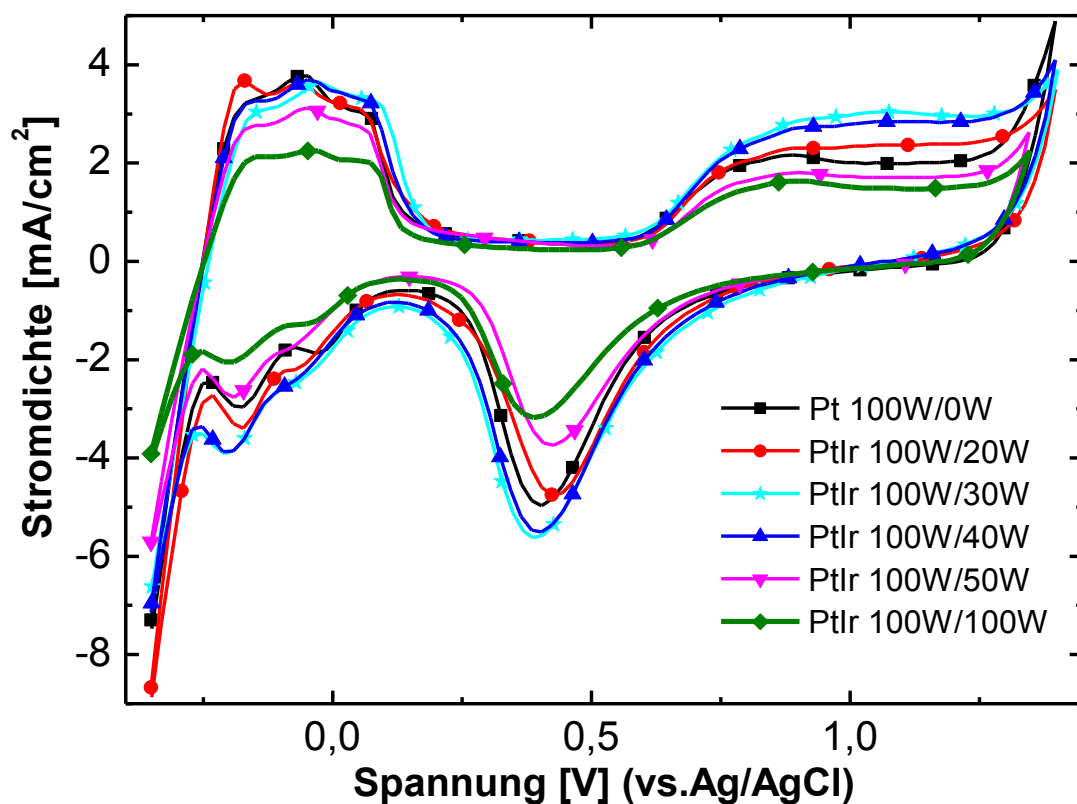


Abb. 6-24: CV-Kurven von Pt mit variablem Ir-Anteil in 0.5M H_2SO_4 -Lösung

Die Ergebnisse der zykelvoltammetrischen Untersuchungen in 0,5 molarer Schwefelsäure nach 50 Zyklen sind in Abb. 6-24 dargestellt. Die Potentialgrenzen sind zwischen -0,35 V und 1,45 V gewählt worden und die Schrittgeschwindigkeit beträgt 100 mV/s. Das elektrochemische Verhalten ist deutlich vom Platinanteil geprägt. Die Wasserstoffreaktionen finden in der Region zwischen -0,3 V und 0,1 V statt und die Stromdichte ist deutlich vom Iridiumanteil beeinflusst. Die elektrochemisch aktive Oberfläche, die, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, in Relation zu der Ladungsmenge einer Monolage bestimmt worden ist, steigt bei geringem

Iridiumanteil (PtIr 100W/30W 49 $\text{cm}^2_{\text{real}}/\text{cm}^2_{\text{geom}}$) gegenüber reinem Platin (41 $\text{cm}^2_{\text{real}}/\text{cm}^2_{\text{geom}}$ leicht an und sinkt dann bei höherem Iridiumanteil deutlich unter diesen Wert (PtIr 100W/100W 28 $\text{cm}^2_{\text{real}}/\text{cm}^2_{\text{geom}}$). Letzteres ist nicht überraschend, da Iridium eine geringere Neigung zur Adsorption von Wasserstoff zeigt als Platin. Durch die Oxidation zu Iridiumoxid und der Hydratisierung der Oberfläche nimmt die Adsorption sogar noch weiter zu [211].

Die Proben zeigen bei der Sauerstoff- und Hydroxidadsorption im Bereich größer als 0,6 V ein ähnliches Verhalten wie bei der Wasserstoffadsorption mit einer ansteigenden Stromdichte mit zunehmenden Iridiumanteil bis PtIr30 und danach eine deutliche Abnahme bei höheren Iridiumkonzentrationen. Auch bei der Rückreaktion ist der Oxid-Desorptionspeak bei 0,39 V – 0,41 V (j_{ORR}) für PtIr30 am höchsten, was ja auf Grund des Nernstschen Verhaltens notwendig ist. Dieses Verhalten mit einer großen Sauerstoffadsorption deutet aber auf eine gute Eignung als Kathodenelektrode im Brennstoffzellenbetrieb hin.

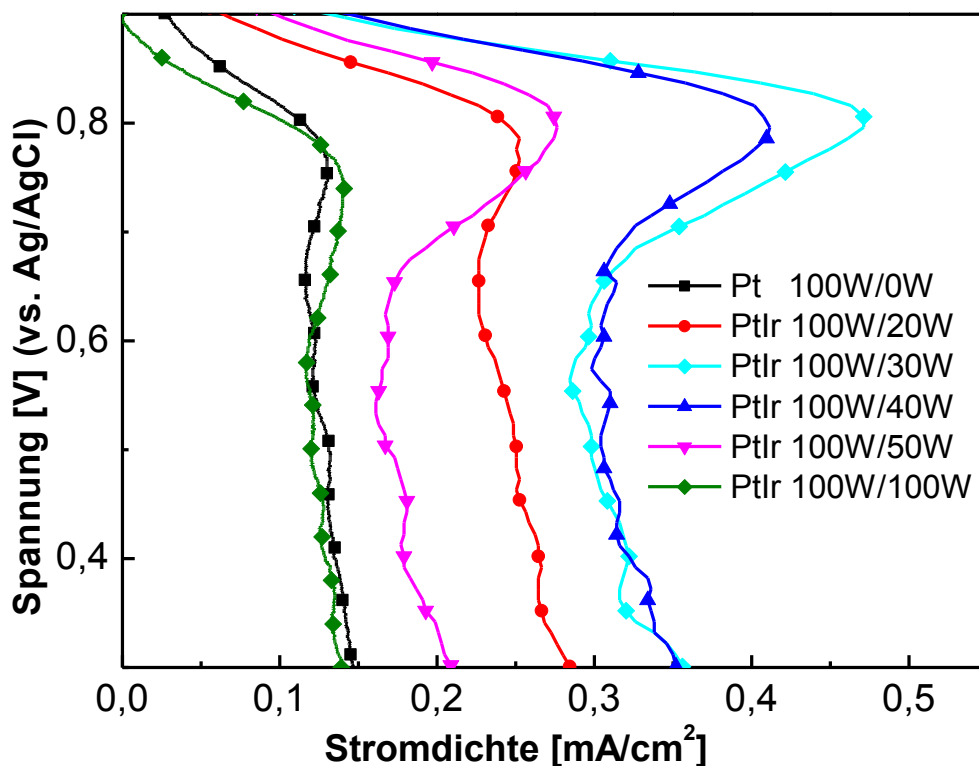


Abb. 6-25: PD-Kurven von gesputterten PtIr-Schichten in sauerstoffgesättigtem 0,5 M H_2SO_4 (Schrittweite 10mV/s).

Abb. 6-25 stellt die Potentiodynamischen-Messkurven von co-gesputterten PtIr-Schichten auf Glassubstrat in verdünnter Schwefelsäurelösung dar. Um Schwankungen in der Schichtdicke zu berücksichtigen, ist die gemessene Stromdichte (j_{sp}) auf diese bezogen

normalisiert worden. Hier wird deutlich, dass die Aktivität von Platin-Iridium Proben deutlich höher ist als die von reinem Platin. Hier ist zu erkennen, dass, wie bei den CV-Kurven in Abb. 6-24, die Proben mit einem Iridiumgewichtsanteil von etwa 11% die größte Stromdichte aufweisen.

Tabelle 10: ESA und die Stromdichten j_{ORR} und $j_{0,625\text{V}}$ für gesputterte PtIr-Schichten. Die ESA ist die elektrochemisch aktive Oberfläche und die Stromdichten j_{ORR} und $j_{0,825\text{V}}$ sind charakteristisch für PtIr-Katalysatoren.

Probe	ESA= $Q_H/0.21$ [cm ² _{real} /cm ² _{geom}]	j_{ORR} [mA/cm ²]	$j_{0,825\text{V}}$ [mA/cm ²]
Pt 100W	41.67	4.97	0.67
PtIr 100W/20W	43.76	4.75	1.92
PtIr 100W/30W	49.33	5.63	4.10
PtIr 100W/40W	49.09	5.55	3.15
PtIr 100W/50W	36.71	3.76	2.42
PtIr 100W/100W	28.76	3.14	0.86

In Tabelle 10 sind die charakteristischen Werte der untersuchten Proben zusammengefasst. Dies sind die elektrochemisch aktive Oberfläche (ESA), sowie die Stromdichte im Bereich der Sauerstoffreduktionsreaktion (j_{ORR}) aus den CV-Messungen (Abb. 6-24) und die kathodische Stromdichte aus den Werten der PD-Messung bei 0,825 V (gegen Ag/AgCl), welche den Maximalwert darstellt und damit charakteristisch für die Materialeigenschaften ist. Die ESA ist bei PtIr 100W/30W um 18,4% größer als bei reinem hochporösen gesputterten Platin und die Stromdichte ist bei 0,825 V um den Faktor 6 höher. All diese Werte zeigen den deutlichen Trend auf, dass eine Legierung von Iridium in Platinschichten von ca. 11% (PtIr 100W/30W) zu einer deutlichen Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften der Schichten in Bezug auf die Sauerstoffreduktionsreaktion führt und damit eine Anwendung als Kathodenmaterial in Brennstoffzellen nahelegt.

Untersuchung von PtIr in Brennstoffzellen

Die gesputterten Platin-Iridium-Schichten auf Torray-Paper sind ebenfalls im Directorate-General Joint Research Center als Brennstoffzellenkatalysator untersucht worden. Die Proben sind dort in einem kommerziellen Testaufbau bei einem Gesamtdruck von 2,5 bar

mit befeuchtetem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben worden. Als Anode ist eine gesputterte Platinelektrode eingesetzt worden, die nur vernachlässigbare Polarisationsverluste zeigt. Hierbei ist aufgefallen, dass die Proben einen Einschwingvorgang zeigen. Deshalb sind die Proben für 24 h bei einem konstanten Strom von 0,5 mA gegenüber einer Wasserstoffreferenzelektrode gehalten worden, bis sich die Kurven stabilisiert haben (Abb. 6-26). Hier ist schon deutlich zu erkennen, dass sich für die Proben, die mit einer Iridiumleistung von 20 W bis 30 W gesputtert worden sind, die höchsten Spannungen einstellen.

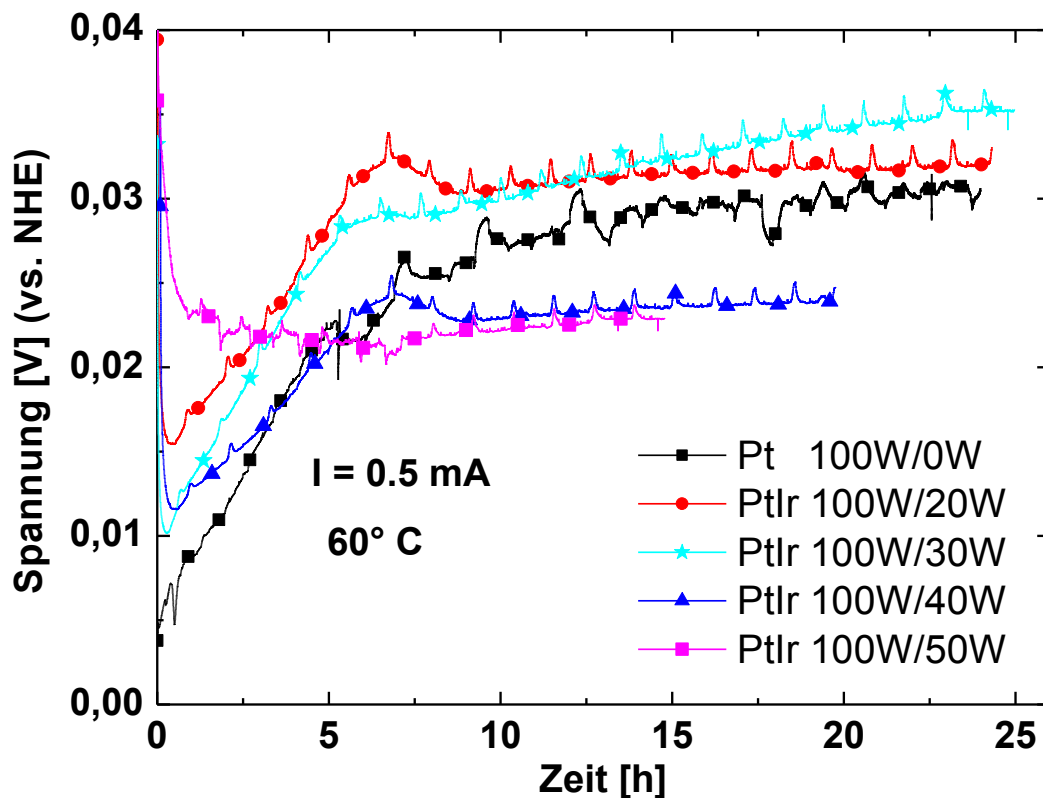


Abb. 6-26: Zeitlicher Spannungsverlauf von verschiedenen PtIr-Schichten bei konstantem Strom von 0,5 mA.

In Abb. 6-27 sind die Polarisationskurven der gesputterten Schichten bei einer Temperatur von 80°C dargestellt. Es fällt auf, dass sich die Kurven im Bereich der großen Überspannung ($>0,7 \text{ V}$) kaum unterscheiden, wohingegen im Bereich der Diffusionslimitierung die Kurven weit auseinandergehen. Es zeigt sich deutlich, dass die höchste Leistung von der Probe erzielt wird, die bei einer Iridiumleistung von 30 W gesputtert worden ist.

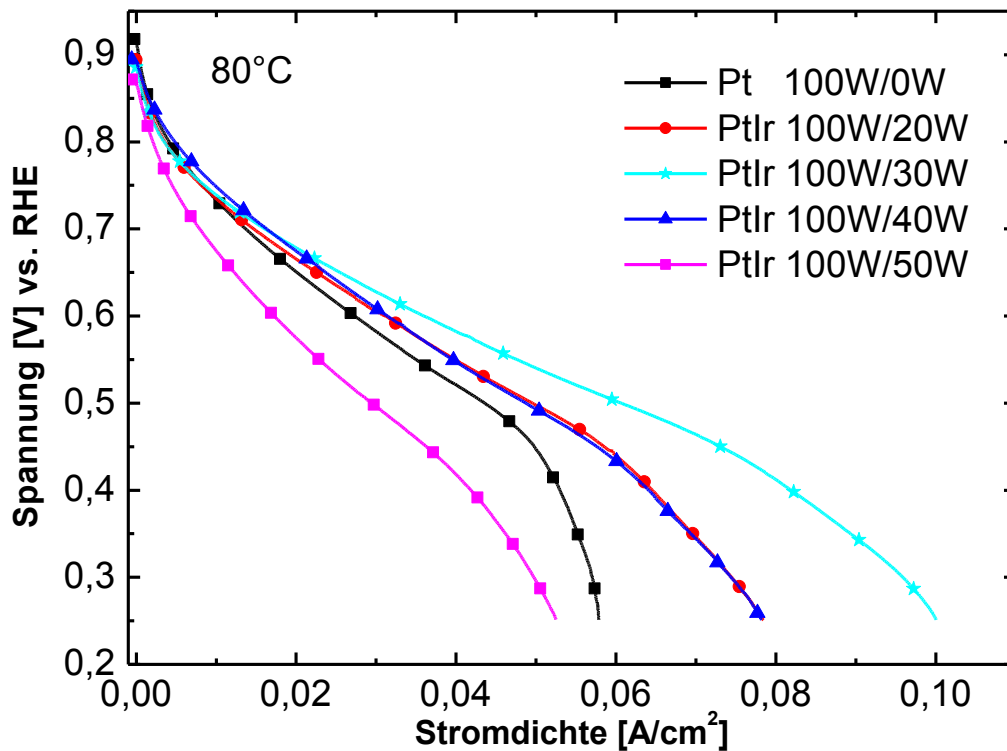


Abb. 6-27: Polarisationskurven von gesputterten PtIr-Schichten bei einer Temperatur von 80°C

Dieser Trend ist über den ganzen Kurvenverlauf zu erkennen, wobei die Platin-Referenzprobe eine minimal größere Leerlaufspannung zeigt. Die Kurven der Schichten, die bei einer Iridiumleistung von 20 W und 40 W gesputtert worden sind, zeigen einen fast identischen Verlauf und liegen deutlich unter der Kurve von PtIr 100W/30W, allerdings noch deutlich über der Kurve der Platin-Referenz, die ja wie in Abb. 6-23 zu erkennen bereits der kommerziellen chemisch hergestellten Probe überlegen ist. Eine Erhöhung des Iridiumanteils durch eine Vergrößerung der Sputterleistung auf 50 W führt zu einer deutlich verringerten Gesamtleistung der Zelle.

Die obigen Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch einen Iridiumanteil von etwa 11% in gesputterten Platinschichten eine deutliche Erhöhung der Stromdichte bei Anwendungen als Katalysator auf der Kathodenseite von Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen erreicht werden kann. Diese Ergebnisse decken sich mit Veröffentlichungen von anderen Gruppen, die chemisch synthetisierte Platin-Iridium-Pulver auf ihre Effizienz als Katalysator untersucht haben [158]. Auch dort ist ein atomarer Iridiumanteil von 10% -20% als optimal beschrieben worden. Untersuchungen an Legierungen von Platin mit anderen Übergangsmetallen wie Nickel, Eisen oder Kobalt haben gezeigt, dass es neben Änderung der Kristallgröße und des

Pt-Pt Atomabstands auch die Änderung des interatomischen Verhaltens ist, das zu einer Veränderung der Elektronenstruktur von Platinschichten führt [145;147].

Die hier gezeigten Ergebnisse unterstützen diese Beobachtung. Die Verbindung von Platin mit Iridium führt zu einem verringerten interatomaren Abstand (siehe Abb. 4-13) und damit zu einer verkürzten Pt-Pt-Bindung. Diese ist verantwortlich für eine verringerte Bindungsenergie der Oberflächenatome und führt zu einer erhöhten Sauerstoffadsorption. Dieser Schritt ist der entscheidende während des komplexen Elektronenaustauschs an der Kathode, bei dem der molekulare Sauerstoff vier Elektronen an die Elektrode abgibt und damit der prozessgeschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [158]. Iridium hat eine starke Neigung zur Hydroxidadsorption, so dass die Reaktion schon bei geringeren Spannungen beginnt als die Bildung von Pt-OH-Oberflächenanlagerungen. Die räumliche Abstoßung durch die bereits adsorbierten OH-Gruppen führt dazu, dass mehr freie aktive Platinoberflächenstellen zur Adsorption von Sauerstoff zur Verfügung stehen. So wird die OH-Adsorption auf Platinoberflächen verringert, die, wie Grgur gezeigt hat, zu einer verminderten Sauerstoffreduktion führt [210].

Obwohl die Abnahme des Bindungsabstandes mit zunehmendem Iridiumanteil durch eine lineare Funktion beschrieben werden kann, ist doch bei einem Anteil von 11% Iridium ein Maximum der Sauerstoffreduktion zu erkennen, was nur einer geringen Verkleinerung des Abstandes um 2 Pikometer (0,002 nm) entspricht. Die Schicht von PtIr 100W/30W hat aber die größte Oberfläche, wie an Hand der CV-Kurven (Abb. 6-24) zu erkennen ist. Damit steht also die maximale Anzahl an aktiven Oberflächenatomen zur Verfügung, die sich bei steigender Sputterleistung verringert, da durch die höhere Auftreffenergie es zu einer höheren Packungsdichte kommt. Weiterhin zeigt das XRD-Spektrum die größten [200]-Kristalle (Abb. 4-14). Diese haben nicht die energetisch günstigste Kristallstruktur und bieten damit eine erhöhte Reaktionsfläche zur Adsorption von Sauerstoff. Zur kinetischen Aktivität von Platin ist von Grgur die Reihenfolge $\text{Pt}_{110} > \text{Pt}_{100} > \text{Pt}_{111}$ festgestellt worden [210]. Als letztes führt ein erhöhter Iridiumanteil natürlich zu einer Verringerung der zur Sauerstoffadsorption verfügbaren Platinoberflächenatome.

Die Ergebnisse der gesputterten Platin-Iridiumschichten bestätigen also die Ergebnisse der chemisch hergestellten PtIr-Katalysatoren. Es ist gezeigt worden, dass die Sputtertechnik eine einfache reproduzierbare Möglichkeit darstellt, die verbesserten Eigenschaften von PtIr-Katalysatoren für Wasserstoff Brennstoffzellen zu nutzen. Durch das Co-Sputtern von

Platin mit Iridium kann eine Erhöhung sowohl der Oberfläche als auch eine Reduktion der Aktivierungsenergie erzielt werden. Es ist also möglich, bei gleichzeitiger Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit, durch die Verwendung von Sputterverfahren die Oberfläche zu erhöhen und so die Möglichkeit einer effizienteren Ausnutzung der teuren Katalysatoren zu erreichen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschreibt die Erzeugung von nanoporösen Platin-Iridium-Strukturen mittels der Kathodenzerstäubungsmethode für Anwendungen als Stimulationselektrode in der Medizintechnik oder als Katalysator für Brennstoffzellen in der Energietechnik.

Grundsätzliche Untersuchungen zum Einfluss der Sputterparameter sind an Platinproben durchgeführt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass eine höhere Leistung zu einer dichteren Schicht führt. Der Effekt ist aber neben der Druckabhängigkeit beinahe zu vernachlässigen. Ein Druck von 9 Pa bei einer geringen Sputterleistung von kleiner gleich 100 W ist als idealer Kompromiss zwischen der Sputterrate, der Porosität der Schicht und ungeordneter Kristallinität identifiziert worden.

Co-gesputterte Platin-Iridiumschichten sind morphologisch mittels REM und XRD untersucht worden. Hier zeigt sich, dass homogene Schichten entstehen, die keine Unterscheidung der unterschiedlichen Atomlagen erlauben. Das Verhalten der co-gesputterten Schichten auf die Sputterparameter stimmt gut mit den Untersuchungen an Platin und den bereits bekannten Ergebnissen von Iridium überein. Bei der niedrigsten Auftreffenergie ist auch deutlich zu erkennen, dass die Schichten sowohl die große kristalline Struktur von Platin als auch die feineren selbstähnlichen Knospen der Iridiumstruktur widerspiegeln.

Für die Schichten mit der niedrigsten Auftreffenergie ist die Iridium-Sputterleistung reduziert worden und es ist mittels EDX und XRD bestätigt worden, dass die atomare Zusammensetzung der Schichten linear der eingestellten Energie folgt. Mit Hilfe der Monte-Carlo-Wachstumssimulation von Platin-Iridiumschichten ist gezeigt worden, dass die im REM gesehene Säulenstruktur nachgewiesen werden kann. Durch diese offene Struktur der Schicht besteht genug Platz für den Elektrolyten, in die Zwischenräume einzudringen und so die Oberfläche optimal auszunutzen. Gleichfalls ist auch gewährleistet, dass Atome von beiden Targets, in etwa im Verhältnis zur Sputterleistung, sich an der Oberfläche befinden und zur elektrochemischen Reaktion beitragen können.

Als Anwendungsgebiete für gesputterte Schichten aus Platin und Iridium bietet sich vor allem die elektrische Stimulation neuronaler Zellen an. Diese benötigt eine große elektrochemisch aktive Oberfläche auf kleinstem Raum. Untersuchungen an sowohl den Einzelementen als auch an co-gesputterten Schichten zeigen, dass, wie erwartet, die

niedrigste Auftreffenergie die größte Oberfläche erzeugt und somit auch die größte Ladungstransferkapazität. Es ist festgestellt worden, dass Iridium die höchste Q_{CSC} aufweist, gefolgt von Platin-Iridium und Platin. Dies liegt vor allem an der großen Oberfläche der Iridiumschichten aber auch an der elektrochemischen Aktivierung, wobei funktionale Hydroxidgruppen bis tief in die Schicht eindringen. Langzeittests haben die vorzügliche Stabilität der gesputterten Schichten verdeutlicht, die keine Ablösungserscheinungen auf Grund von Potentialänderungen erkennen lassen. Die Untersuchung von PtIr-Schichten hat nachgewiesen, dass auch bei diesen eine Aktivierung stattfindet, die aber bei weitem nicht so stark ist wie bei reinem Iridium. Eine Untersuchung von unterschiedlichen Platinanteilen in Iridiumschichten hat gezeigt, dass keine Verbesserung der Q_{CSC} gegenüber reinem Iridium auftritt.

Für Anwendungen als Brennstoffzellenkatalysator ist an Hand der gesputterten Platinschichten auch hier festgestellt worden, dass Schichten mit der größten Oberfläche, auf Grund der auf niedrige Auftreffenergie optimierten Sputterparameter, das größte Potential zur stabilen Sauerstoffreduktion an einer Brennstoffzellenkathode haben. Eine Schichtdicke von ungefähr 200 nm stellt das beste Verhältnis von eingesetztem Platin zur erreichten Reaktionsfähigkeit in flüssigem Elektrolyten dar. Tests mit zu MEAs verpresstem beschichteten Kohlenstoffpapier haben gezeigt, dass die gesputterten Platinschichten kommerziellen chemisch beschichteten Elektroden überlegen sind.

Untersuchungen an co-gesputterten Platinschichten mit einem Iridiumanteil von 0% - 40% haben verdeutlicht, dass ein Iridiumanteil von um die 11% zu einer vergrößerten Oberfläche und einer verbesserten Sauerstoffreduktionsfähigkeit im flüssigen Elektrolyten führt. Eine Untersuchung dieser Schichten in Brennstoffzellen hat bewiesen, dass diese Schichten sogar den gesputterten Platinschichten überlegen sind. Dieses Ergebnis ist auf den reduzierten Abstand zwischen den Atomen im Kristallgitter und den größeren Anteil an Kristallen in [200]-Richtung zurückgeführt worden und deckt sich mit Ergebnissen anderer Gruppen an chemisch hergestellten Katalysatoren.

In dieser Arbeit ist erstmals eine systematische Charakterisierung von co-gesputterten Platin-Iridiumschichten gezeigt worden. Die Schichten sind morphologisch und elektrochemisch auf ihre Eignung als Stimulationselektrode für Nervenzellen und als Katalysator für

die Sauerstoffseite von Brennstoffzellen untersucht worden. Als interessante klare Gemeinsamkeit der Anwendungen ist die Bedeutung der großen elektrochemischen Oberfläche zu nennen, die durch die gesputterte nanoporöse Schicht erzielt worden ist. Sowohl bei der Elektrostimulation als auch bei der Brennstoffzellenanwendung gibt es einen Elektrolyten, der mit einer möglichst großen Anzahl von Oberflächenatomen in Kontakt treten muss, um einen Übergang von Ladungsträgern aus der metallischen Elektrode in den flüssigen oder, im Fall von Nafion, wassergesättigten Elektrolyten zu erlauben. Zudem ist es möglich durch die Verwendung von zwei getrennt regelbaren Sputtergeneratoren die Konzentration der Edelmetalle Platin und Iridium für die jeweilige Anwendung optimiert anzupassen, ohne dass ein Umbau der Sputteranlage durch eine Blende oder einen Targetwechsel notwendig ist. Auch wenn bei der Anwendung als Stimulationselektrode keine Verbesserung gegenüber reinem Iridium oder gar Iridiumoxid Elektroden erzielt worden ist, ist dennoch auf Grund der stabilen elektrochemischen Eigenschaften und die weite Verbreitung von kommerziellen Platin-Iridium-Drahtelektroden diese Materialkombination weiterhin besonders für Elektroden interessant, die ohne Aktivierung ein stabiles Stimulationssignal liefern müssen.

Untersuchungen von gesputterten Platinschichten und co-gesputterten Platin-Iridiumschichten haben gezeigt, dass sich die Sputtertechnik hervorragend zur Herstellung von Katalysatorelektroden für Brennstoffzellen eignet. Co-gesputterte PtIr-Schichten, die bei hohem Sputterdruck und einer Leistung von 100W/30W (Pt/Ir) abgeschieden worden sind, haben die optimale Kombination aus Porosität und elektrochemischer Aktivität in Bezug auf die Sauerstoffreduktion an einer Brennstoffzellenkathode. Somit ist erstmalig gezeigt worden, dass sich die Leistungssteigerung des Katalysators durch Zufügen von Iridium zu Platin auch mit den Vorteilen der Sputtertechnik kombinieren lässt, die eine effizientere Nutzung der eingesetzten Katalysator-Edelmetalle erlaubt. Weitere Untersuchungen dieser Schichten sind notwendig, um eine optimale Schichtdicke zu finden, die sich für eine Anwendung in kommerziellen Brennstoffzellen empfiehlt. Weiterhin erscheint diese Materialkombination optimal, um die Miniaturisierung von Brennstoffzellen weiter voran zu treiben. Auf Grund des Iridiumanteils und dessen Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Elektrolyse von Wasser ist die Materialkombination auch bestens geeignet für die Entwicklung einer regenerativen Brennstoffzelle, wie sie im EU-Projekt HyGenMems im IWE 1 in Zusammenarbeit mit der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften untersucht worden ist.

Referenzen

- [1] Greenwood, N. und Earnshaw, A., "Chemie der Elemente", 1 ed., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988.
- [2] Hunt, L. B., "Swedish Contributions to the Discovery of Platinum", *Platinum Metals Review*, **24**, pp. 31-39, 1980.
- [3] "Electrochemistry of Semiconductors and Electronics", El Segundo, California: Noyes Publications, New Jersey, 1992.
- [4] Darling, A. S., "Iridium Platinum Alloys A CRITICAL REVIEW OF THEIR CONSTITUTION AND PROPERTIES", *Platinum Metals Review*, **4**, pp. 18-26, 1960.
- [5] Bharadwaj, S. R., Tripathi, S. N., und Chandrasekharaiah, M. S., "The Ir-Pt (iridium-platinum) system", *Journal of Phase Equilibria*, **16**, pp. 460-464, 1995.
- [6] Selbach, E., Jacques, H., Eiermann, K., Lengeler, B., und Schilling, W., "Electrical-Resistivity and Lattice-Parameters of Sputtered Iridium Alloys", *Thin Solid Films*, **149**, pp. 17-28, 1987.
- [7] Raub, E. und Plate, W., "Hardness and Decomposition of Platinum-Iridium Alloys", *Zeitschrift für Materialkunde*, **47**, pp. 688-693, 1956.
- [8] Thornton, J. A., "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science and Technology*, **11**, pp. 666-670, 1974.
- [9] Thornton, J. A., "The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **4**, pp. 3059-3065, 1986.
- [10] Wessling, B., Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "Sputtered ir films evaluated for electrochemical performance - I. Experimental results", *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, pp. F61-F65, 2007.
- [11] Hinds, W., "Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles", New York: Wiley-Interscience, 1999.
- [12] Keller, J. H. und Simmons, R. G., "Sputtering Process Model of Deposition Rate", *Ibm Journal of Research and Development*, **23**, pp. 24-32, 1979.
- [13] Palmero, A., Rudolph, H., und Habraken, F. H. P. M., "Generalized Keller-Simmons formula for nonisothermal plasma-assisted sputtering depositions", *Applied Physics Letters*, **89**, 2006.
- [14] Palmero, A., Rudolph, H., und Habraken, F. H. P. M., "One-dimensional analysis of the rate of plasma-assisted sputter deposition", *Journal of Applied Physics*, **101**, 2007.
- [15] Turner, G. M., Falconer, I. S., James, B. W., und McKenzie, D. R., "Monte-Carlo Calculations of the Properties of Sputtered Atoms at A Substrate Surface in A Magnetron Discharge", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **10**, pp. 455-461, 1992.
- [16] Caillard, A., Coutanceau, C., Brault, P., Mathias, J., und Leger, J. M., "Structure of Pt/C and PtRu/C catalytic layers prepared by plasma sputtering and electric performance in direct methanol fuel cells (DMFC)", *Journal of Power Sources*, **162**, pp. 66-73, 2006.
- [17] Matsumoto, Y., Horii, K., Nagai, K., Umeda, M., Usui, Y., und Tanaka, S., "Methanol Oxidation at Pt-Ru-C ternary Electrode Prepared by co-sputtering Technique", *ECS Transactions*, **12**, pp. 215-220, 2008.
- [18] Umeda, M., Shibamine, M., Tanaka, S., und Uchida, I., "Preparation and Evaluation of Novel Pt-C Co-Sputtered Electrode for Methanol Oxidation", *ECS Transactions*, **5**, pp. 129-135, 2007.
- [19] Kuribayashi, K., Fujita, Y., Isige, H., und Iwanuma, T., "Sputter deposited Pt-Ir oxides thin films and their characterization", *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **109**, pp. 188-191, 2004.
- [20] Yu, X. Y., Jiang, Z. Q., und Meng, Y. D., "Preparation of Anodes for DMFC by Co-Sputtering of Platinum and Ruthenium", *Plasma Science & Technology*, **12**, pp. 224-229, 2010.

- [21] You, T., Niwa, O., Horiuchi, T., Tomita, M., Iwasaki, Y., Ueno, Y., und Hirono, S., "Co-sputtered thin film consisting of platinum nanoparticles embedded in graphite-like carbon and its high electrocatalytic properties for electroanalysis", *Chemistry of Materials*, **14**, pp. 4796-4799, 2002.
- [22] Whitacre, J. F., Valdez, T., und Narayanan, S. R., "Investigation of direct methanol fuel cell electrocatalysts using a robust combinatorial technique", *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, pp. A1780-A1789, 2005.
- [23] Stevens, D. A., Rouleau, J. M., Mar, R. E., Bonakdarpour, A., Atanasoski, R. T., Schmoedel, A. K., Debe, M. K., und Dahn, J. R., "Characterization and PEMFC testing of Pt₁-xM_x (M=Ru,Mo,Co,Ta,Au,Sn) anode electrocatalyst composition spreads", *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, pp. B566-B576, 2007.
- [24] Wessling, B., Lusebrink, D., Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "Sputtered ir films evaluated for electrochemical performance - II. Simulations", *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, pp. F66-F74, 2007.
- [25] Wessling, B., "Sputter Deposition of Iridium Oxide for Stimulation Electrode Coatings", <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2008/2093/>, 2007.
- [26] Goeckner, M. J., Goree, J. A., und Sheridan, T. E., "Monte-Carlo Simulation of Ions in A Magnetron Plasma", *Ieee Transactions on Plasma Science*, **19**, pp. 301-308, 1991.
- [27] Stepanova, M. und Dew, S. K., "Estimates of differential sputtering yields for deposition applications", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **19**, pp. 2805-2816, 2001.
- [28] Thompson, M. W., "Energy Spectrum of Ejected Atoms During High Energy Sputtering of Gold", *Philosophical Magazine*, **18**, pp. 377-&, 1968.
- [29] Serikov, V. V. und Nanbu, K., "Monte Carlo numerical analysis of target erosion and film growth in a three-dimensional sputtering chamber", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **14**, pp. 3108-3123, 1996.
- [30] Ekpe, S. D., Bezuidenhout, L. W., und Dew, S. K., "Deposition rate model of magnetron sputtered particles", *Thin Solid Films*, **474**, pp. 330-336, 2005.
- [31] Yamamura, Y., Takiguchi, T., und Ishida, M., "Energy and Angular-Distributions of Sputtered Atoms at Normal Incidence", *Radiation Effects and Defects in Solids*, **118**, pp. 237-261, 1991.
- [32] Motohiro, T., "Applications of Monte-Carlo Simulation in the Analysis of A Sputter-Deposition Process", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **4**, pp. 189-195, 1986.
- [33] Abrahamson, A. A., "Born-Mayer-Type Interatomic Potential for Neutral Ground-State Atoms with Z=2 to Z=105", *Physical Review*, **178**, pp. 76-79, 1969.
- [34] Nakano, T. und Baba, S., "A hybrid simulation of high pressure sputtering, combining the Monte Carlo method and the diffusive approach", *Thin Solid Films*, **343**, pp. 24-26, 1999.
- [35] Gilmer, G. H., Huang, H. C., und Roland, C., "Thin film deposition: fundamentals and modeling", *Computational Materials Science*, **12**, pp. 354-380, 1998.
- [36] Petrov, I., Barna, P. B., Hultman, L., und Greene, J. E., "Microstructural evolution during film growth", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **21**, pp. S117-S128, 2003.
- [37] Chen, C. und Tsong, T. T., "Self-Diffusion on the Reconstructed and Nonreconstructed Ir(110) Surfaces", *Physical Review Letters*, **66**, pp. 1610-1613, 1991.
- [38] Wang, S. C., Kurpick, U., und Ehrlich, G., "Surface diffusion of compact and other clusters: Ir-x on Ir(111)", *Physical Review Letters*, **81**, pp. 4923-4926, 1998.
- [39] Hamaguchi, S. und Rossnagel, S. M., "Simulations of Trench-Filling Profiles Under Ionized Magnetron Sputter Metal-Deposition", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **13**, pp. 183-191, 1995.
- [40] Zhou, X. W. und Wadley, H. N. G., "Hyperthermal vapor deposition of copper: reflection and resputtering effects", *Surface Science*, **431**, pp. 58-73, 1999.
- [41] Rivnay, J., Noriega, R., Kline, R. J., Salleo, A., und Toney, M. F., "Quantitative analysis of lattice disorder and crystallite size in organic semiconductor thin films", *Physical Review B*, **84**, pp. 045203, 2011.

- [42] Holland, T. J. B. und Redfern, S. A. T., "Unit cell refinement from powder diffraction data: The use of regression diagnostics", *Mineralogical Magazine*, **61**, pp. 65-77, 1997.
- [43] Wee, J. H., Lee, K. Y., und Kim, S. H., "Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems", *Journal of Power Sources*, **165**, pp. 667-677, 2007.
- [44] Radev, I., Slavcheva, E., und Budevski, E., "Investigation of nanostructured platinum based membrane electrode assemblies in "EasyTest" cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, pp. 872-877, 2007.
- [45] Radev, I., Slavcheva, E., Budevski, E., und Schnakenberg, U., "Simulations and study of electrochemical hydrogen energy conversion in EasyTest Cell", *Electrochimica Acta*, **54**, pp. 1269-1276, 2009.
- [46] Radev, I., Topalov, G., Slavcheva, E., Lefterova, E., Tsotridis, G., und Schnakenberg, U., "Experimental validation of the "EasyTest Cell" operational principle for autonomous MEA characterization", *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, pp. 2428-2435, 2010.
- [47] Andreatza, P., Andreatza-Vignolle, C., Rozenbaum, J. P., Thomann, A. L., und Brault, P., "Nucleation and initial growth of platinum islands by plasma sputter deposition", *Surface & Coatings Technology*, **151**, pp. 122-127, 2002.
- [48] You, C. Y., Takahashi, Y. K., und Hono, K., "Magnetic properties and microstructures of Fe-Pt thin films sputter deposited under partial nitrogen gas flow", *Journal of Applied Physics*, **98**, 2005.
- [49] Jacob, K. T., Raj, S., und Rannesh, L., "Vegard's law: a fundamental relation or an approximation?", *International Journal of Materials Research*, **98**, pp. 776-779, 2007.
- [50] Galvani, L., "De bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia Comentarrii 7", 1791, pp. 363-418.
- [51] Wood, M. A. und Ellenbogen, K. A., "Cardiac pacemakers from the patient's perspective", *Circulation*, **105**, pp. 2136-2138, 2002.
- [52] Kim, C. und Wise, K. D., "A 64-site multishank CMOS low-profile neural stimulating probe", *Solid-State Circuits, IEEE Journal of*, **31**, pp. 1230-1238, 1996.
- [53] Mokwa, W., "MEMS technologies for epiretinal stimulation of the retina", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **14**, pp. S12-S16, 2004.
- [54] Stett, A., Barth, W., Weiss, S., Haemmerle, H., und Zrenner, E., "Electrical multisite stimulation of the isolated chicken retina", *Vision Research*, **40**, pp. 1785-1795, 2000.
- [55] Loeb, G. E., Zamin, C. J., Schulman, J. H., und Troyk, P. R., "Injectable Microstimulator for Functional Electrical-Stimulation", *Medical & Biological Engineering & Computing*, **29**, pp. NS13-NS19, 1991.
- [56] Eick, S., Wallys, J., Hofmann, B., van Ooyen, A., Schnakenberg, U., Ingebrandt, S., und Offenhäusser, A., "Iridium oxide microelectrode arrays for in vitro stimulation of individual rat neurons from dissociated cultures", *Frontiers in Neuroengineering*, **2**, 2009.
- [57] Göbbels, K., Kuenzel, T., van Ooyen, A., Baumgartner, W., Schnakenberg, U., und Bräunig, P., "Neuronal cell growth on iridium oxide", *Biomaterials*, **31**, pp. 1055-1067, 2010.
- [58] van Ooyen, A., Zagolla, V. G., Ulrich, C., und Schnakenberg, U., "SIROF Stimulation Electrode Evaluation Using The Pulse-Clamp Method", *Book of Abstracts EUROSENSORS XXIII*, 123-124, LAusanne, Switzerland 2009.
- [59] van Ooyen, A., "SIROF-Mikroelektroden für die neuronale Einzelzellstimulation", <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2011/3477/>, 2011.
- [60] Maher, M., Wright, J., Pine, J., und Yu-Chong, Tai, "A microstructure for interfacing with neurons: the neurochip", *Proceedings of the 20th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society*, 1698-1702, 1998.
- [61] Heuschkel, M. O., Fejtl, M., Raggenbass, M., Bertrand, D., und Renaud, P., "A three-dimensional multi-electrode array for multi-site stimulation and recording in acute brain slices", *Journal of Neuroscience Methods*, **114**, pp. 135-148, 2002.

- [62] Helmholtz, H., "Studien über electrische Grenzschichten", *Annalen der Physik und Chemie*, **243**, pp. 337-382, 1879.
- [63] Noble, P. A., "Hypothetical model for monitoring microbial growth by using capacitance measurements - a minireview", *Journal of Microbiological Methods*, **37**, pp. 45-49, 1999.
- [64] Kortüm, G., "Lehrbuch der Elektrochemie", 4 ed., Weinheim: Verlag Chemie, 1966.
- [65] Hung, A., Zhou, D., Greenberg, R., und Judy, J. W., "Micromachined electrodes for high density neural stimulation systems", 56-59, 2002.
- [66] Bard, A. J. und Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods -Fundamentals and Applications", 2 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [67] Hamann, H. C. und Vielstich, W., "Elektrochemie", Wiley-VCH, 2005.
- [68] Brett, C. und Brett, A., "Electrochemistry - Principles, Methods, and Applications", 1 ed., Oxford: Oxford University Press, 1993.
- [69] Brown, E. und Sandifer, J., "Physical Methods Of Chemistry, vol. II . - Electrochemical Methods ch. Cyclic Voltammetry, AC Polarography, and related Techniques", 2 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc, 1986.
- [70] Heinze, J., "Ultramikroelektroden - eine neue Dimension der Elektrochemie?", *Angewandte Chemie*, **103**, pp. 175-177, 1991.
- [71] Mozota, J. und Conway, B. E., "Surface and Bulk Processes at Oxidized Iridium Electrodes .1. Monolayer Stage and Transition to Reversible Multilayer Oxide Film Behavior", *Electrochimica Acta*, **28**, pp. 1-8, 1983.
- [72] Rand, D. A. J. und Woods, R., "Cyclic Voltammetric Studies on Iridium Electrodes in Sulfuric-Acid Solutions - Nature of Oxygen Layer and Metal Dissolution", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **55**, pp. 375-381, 1974.
- [73] Cogan, S. F., "Neural stimulation and recording electrodes", *Annual Review of Biomedical Engineering*, **10**, pp. 275-309, 2008.
- [74] Schmidt, E. M., Hambrecht, F. T., und McIntosh, J. S., "Intra-Cortical Capacitor Electrodes - Preliminary Evaluation", *Journal of Neuroscience Methods*, **5**, pp. 33-39, 1982.
- [75] Egert, U., Schlosshauer, B., Fennrich, S., Nisch, W., Fejtl, M., Knott, T., Muller, T., und Hammerle, H., "A novel organotypic long-term culture of the rat hippocampus on substrate-integrated multielectrode arrays", *Brain Research Protocols*, **2**, pp. 229-242, 1998.
- [76] Eytan, D., Brenner, N., und Marom, S., "Selective adaptation in networks of cortical neurons", *Journal of Neuroscience*, **23**, pp. 9349-9356, 2003.
- [77] Wagenaar, D. A., Pine, J., und Potter, S. M., "Effective parameters for stimulation of dissociated cultures using multi-electrode arrays", *Journal of Neuroscience Methods*, **138**, pp. 27-37, 2004.
- [78] Wagenaar, D. A., Madhavan, R., Pine, J., und Potter, S. M., "Controlling bursting in cortical cultures with closed-loop multi-electrode stimulation", *Journal of Neuroscience*, **25**, pp. 680-688, 2005.
- [79] Robblee, L. S., Lefko, J. L., und Brummer, S. B., "Activated Ir - An Electrode Suitable for Reversible Charge Injection in Saline Solution", *Journal of the Electrochemical Society*, **130**, pp. 731-733, 1983.
- [80] Weiland, J. D. und Anderson, D. J., "Chronic neural stimulation with thin-film, iridium oxide electrodes", *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, **47**, pp. 911-918, 2000.
- [81] Beebe, X. und Rose, T. L., "Charge injection limits of activated iridium oxide electrodes with 0.2 ms pulses in bicarbonate buffered saline [neurological stimulation application]", *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, **35**, pp. 494-495, 1988.
- [82] Cogan, S. F., Plante, T. D., und Ehrlich, J., "Sputtered iridium oxide films (SIROFs) for low-impedance neural stimulation and recording electrodes", *Proceedings of the 26th Annual International Conference of the IEEE EMBS*, 4153-4156, 2004.
- [83] Cogan, S. F., Troyk, P. R., Ehrlich, J., Plante, T. D., und Detlefsen, D. E., "Potential-biased, asymmetric waveforms for charge-injection with activated iridium oxide (AIROF) neural stimulation electrodes", *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, **53**, pp. 327-332, 2006.

- [84] Cogan, S. F., Guzelian, A. A., Agnew, W. F., Yuen, T. G. H., und McCreery, D. B., "Over-pulsing degrades activated iridium oxide films used for intracortical neural stimulation", *Journal of Neuroscience Methods*, **137**, pp. 141-150, 2004.
- [85] Negi, S., Bhandari, R., Rieth, L., Van Wagenen, R., und Solzbacher, F., "Neural electrode degradation from continuous electrical stimulation: Comparison of sputtered and activated iridium oxide", *Journal of Neuroscience Methods*, **186**, pp. 8-17, 2010.
- [86] Slavcheva, E., Vitushinsky, R., Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "Sputtered iridium oxide films as charge injection material for functional electrostimulation", *Journal of the Electrochemical Society*, **151**, pp. E226-E237, 2004.
- [87] Slavcheva, E., Schnakenberg, U., und Mokwa, W., "Electrochemical Properties and Applications of Sputtered Iridium Oxide Thin Films", *International Symposium on the Passivation of Metals and Semiconductors*, 729-735, Paris 2004.
- [88] Slavcheva, E., Schnakenberg, U., und Mokwa, W., "Sputtered iridium oxide thin films for bioengineering and electrocatalytic applications," in Marcus, P. and Maurice, V. (eds.) *Passivations of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers* ed. Elsevier, 2006, pp. 729-735.
- [89] Wessling, B., Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "RF-sputtering of iridium oxide to be used as stimulation material in functional medical implants", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **16**, pp. S142-S148, 2006.
- [90] Wessling, B., Besmehn, A., Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "Reactively sputtered iridium oxide - Influence of plasma excitation and substrate temperature on morphology, composition, and electrochemical characteristics", *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, pp. F83-F89, 2007.
- [91] Ludwig, K. A., Uram, J. D., Yang, J. Y., Martin, D. C., und Kipke, D. R., "Chronic neural recordings using silicon microelectrode arrays electrochemically deposited with a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) film", *Journal of Neural Engineering*, **3**, pp. 59-70, 2006.
- [92] Nyberg, T., Shimada, A., und Torimitsu, K., "Ion conducting polymer microelectrodes for interfacing with neural networks", *Journal of Neuroscience Methods*, **160**, pp. 16-25, 2007.
- [93] Shein, M., Greenbaum, A., Gabay, T., Sorkin, R., vid-Pur, M., Ben-Jacob, E., und Hanein, Y., "Engineered neuronal circuits shaped and interfaced with carbon nanotube microelectrode arrays", *Biomedical Microdevices*, **11**, pp. 495-501, 2009.
- [94] Wang, K., Fishman, H. A., Dai, H. J., und Harris, J. S., "Neural stimulation with a carbon nanotube microelectrode array", *Nano Letters*, **6**, pp. 2043-2048, 2006.
- [95] Gabriel, G., Gomez, R., Bongard, M., Benito, N., Fernandez, E., und Villa, R., "Easily made single-walled carbon nanotube surface microelectrodes for neuronal applications", *Biosensors & Bioelectronics*, **24**, pp. 1942-1948, 2009.
- [96] Borkholder, D. A., Bao, J., Maluf, N. I., Perl, E. R., und Kovacs, G. T. A., "Microelectrode arrays for stimulation of neural slice preparations", *Journal of Neuroscience Methods*, **77**, pp. 61-66, 1997.
- [97] Brummer, S. B. und Turner, M. J., "Electrochemical Considerations for Safe Electrical Stimulation of the Nervous System with Platinum Electrodes", *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, **BME-24**, pp. 59-63, 1977.
- [98] Frohlich, R., Rzany, A., Riedmuller, J., Bolz, A., und Schaldach, M., "Electroactive coating of stimulating electrodes", *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, **7**, pp. 393-397, 1996.
- [99] Zhou, D., "Platinum electrode and method for manufacturing the same", 6,974,533, Patent, 2002.
- [100] Hibbert, D. B., Weitzner, K., Tabor, B., und Carter, P., "Mass changes and dissolution of platinum during electrical stimulation in artificial perilymph solution", *Biomaterials*, **21**, pp. 2177-2182, 2000.

- [101] Robblee, L. S., McHardy, J., Marston, J. M., und Brummer, S. B., "Electrical-Stimulation with Pt Electrodes .5. the Effect of Protein on Pt Dissolution", *Biomaterials*, **1**, pp. 135-139, 1980.
- [102] Cogan, S. F., Troyk, P. R., Ehrlich, J., und Plante, T. D., "In Vitro Comparison of the Charge-Injection Limits of Activated Iridium Oxide (AIROF) and Platinum-Iridium Microelectrodes", *Ieee Transactions on Biomedical Engineering*, **52**, pp. 1612-1614, 2005.
- [103] Krüger, F., Specht, H., Wächter, H., and Keitel, O., "Stimulation Electrode with porous coating", US 7603169 B2, Patent, 13-10-2009.
- [104] Cogan, S. F., "In vivo and In vitro Differences in the Charge-injection and Electrochemical Properties of Iridium Oxide Electrodes", *Proceedings of the 28th IEEE EMBS 2006*, 882-885, 2006.
- [105] Weiland, J. D., Anderson, D. J., und Humayun, M. S., "In vitro electrical properties for iridium oxide versus titanium nitride stimulating electrodes", *Ieee Transactions on Biomedical Engineering*, **49**, pp. 1574-1579, 2002.
- [106] Hamann, C. H. und Vielstich, W., "Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie", 2 ed., Weinheim: Verlag Chemie, 1981.
- [107] Ahmad, M. und Tsong, T. T., "Surface Segregation and Diffusion Kinetics Study of A Pt-Ir Alloy Using the Time-Of-Flight Atom-Probe Field-Ion Microscope", *Applied Physics Letters*, **44**, pp. 40-42, 1984.
- [108] Negi, S., Bhandari, R., Rieth, L., und Solzbacher, F., "In vitro comparison of sputtered iridium oxide and platinum-coated neural implantable microelectrode arrays", *Biomedical Materials*, **5**, pp. 015007, 2010.
- [109] Heinze, J., "Ultramicroelectrodes in Electrochemistry", *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **32**, pp. 1268-1288, 1993.
- [110] Burke, L. D. und Whelan, D. P., "A New Interpretation of the Charge Storage and Electrical-Conductivity Behavior of Hydrous Iridium Oxide", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **124**, pp. 333-337, 1981.
- [111] Barbir, F., "PEM Fuel Cell: Theory and Practice", Amsterdam: Elsevier Inc., 2005.
- [112] Heinzl, A. und Barragan, V. M., "A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, **84**, pp. 70-74, 1999.
- [113] Meyers, J. P. und Maynard, H. L., "Design considerations for miniaturized PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, **109**, pp. 76-88, 2002.
- [114] Pattekar, A. V. und Kothare, M. V., "A microreactor for hydrogen production in micro fuel cell applications", *Journal of Microelectromechanical Systems*, **13**, pp. 7-18, 2004.
- [115] Kawamura, Y., Ogura, N., Yamamoto, T., und Igarashi, A., "A miniaturized methanol reformer with Si-based microreactor for a small PEMFC", *Chemical Engineering Science*, **61**, pp. 1092-1101, 2006.
- [116] Otsuka, K., Ina, T., und Yamanaka, I., "The partial oxidation of methanol using a fuel cell reactor", *Applied Catalysis A-General*, **247**, pp. 219-229, 2003.
- [117] Fraunhofer ISE, Freesen & Partner, und VDI/VDE, "European Portable Fuel Cell Study", VDI, 2003.
- [118] Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., und Gottesfeld, S., "Polymer Electrolyte Fuel-Cell Model", *Journal of the Electrochemical Society*, **138**, pp. 2334-2342, 1991.
- [119] Bocchetta, P., Sunseri, C., Bottino, A., Capannelli, G., Chiavarotti, G., Piazza, S., und Di Quarto, F., "Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution", *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, pp. 977-985, 2002.
- [120] Bocchetta, P., Sunseri, C., Masi, R., Piazza, S., und Di Quarto, F., "Influence of initial treatments of aluminium on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes", *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, **23**, pp. 1021-1026, 2003.
- [121] Bocchetta, P., Sunseri, C., Chiavarotti, G., und Di Quarto, F., "Microporous alumina membranes electrochemically grown", *Electrochimica Acta*, **48**, pp. 3175-3183, 2003.

- [122] Bocchetta, P., Chiavarotti, G., Masi, R., Sunseri, C., und Di Quarto, F., "Nanoporous alumina membranes filled with solid acid for thin film fuel cells at intermediate temperatures", *Electrochemistry Communications*, **6**, pp. 923-928, 2004.
- [123] Bocchetta, P., Conciauro, F., und Di Quarto, F., "Nanoscale membrane electrode assemblies based on porous anodic alumina for hydrogen-oxygen fuel cell", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **11**, pp. 1253-1261, 2007.
- [124] Asoh, H., Nishio, K., Nakao, M., Yokoo, A., Tamamura, T., und Masuda, H., "Fabrication of ideally ordered anodic porous alumina with 63 nm hole periodicity using sulfuric acid", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **19**, pp. 569-572, 2001.
- [125] Asoh, H., Matsuo, M., Yoshihama, M., und Ono, S., "Transfer of nanoporous pattern of anodic porous alumina into Si substrate", *Applied Physics Letters*, **83**, pp. 4408-4410, 2003.
- [126] Jessensky, O., Muller, F., und Gosele, U., "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina", *Applied Physics Letters*, **72**, pp. 1173-1175, 1998.
- [127] Lee, K., Tang, Y., und Ouyang, M., "Self-Ordered, Controlled Structure Nanoporous Membranes Using Constant Current Anodization", *Nano Letters*, **8**, pp. 4624-4629, 2008.
- [128] Lee, W., Ji, R., Gosele, U., und Nielsch, K., "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization", *Nature Materials*, **5**, pp. 741-747, 2006.
- [129] Masuda, H., Nagae, M., Morikawa, T., und Nishio, K., "Long-range-ordered anodic porous alumina with reduced hole interval formed in highly concentrated sulfuric acid solution", *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, **45**, pp. L406-L408, 2006.
- [130] Masuda, H. und Fukuda, K., "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by A 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina", *Science*, **268**, pp. 1466-1468, 1995.
- [131] Masuda, H., Nishio, K., und Baba, N., "Preparation of Microporous Metal Membranes by 2-Step Replication of the Microstructure of Anodic Alumina", *Thin Solid Films*, **223**, pp. 1-3, 1993.
- [132] Shingubara, S., Morimoto, K., Nagayanagi, M., Shimizu, T., Yaegashi, O., Wu, G. R., Sakaue, H., Takahagi, T., und Takase, K., "Aspect ratio dependence of hysteresis property of high density Co wire array buried in porous alumina template", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272-76**, pp. 1598-1599, 2004.
- [133] Shingubara, S., Okino, O., Murakami, Y., Sakaue, H., und Takahagi, T., "Fabrication of nanohole array on Si using self-organized porous alumina mask", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **19**, pp. 1901-1904, 2001.
- [134] Shingubara, S., "Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates", *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, pp. 17-30, 2003.
- [135] Shingubara, S., Murakami, Y., Sakaue, H., und Takahagi, T., "Formation of Al dot hexagonal array on Si using anodic oxidation and selective etching", *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, **41**, pp. L340-L343, 2002.
- [136] Shingubara, S., Murakami, Y., Morimoto, K., und Takahagi, T., "Formation of aluminum nanodot array by combination of nanoindentation and anodic oxidation of aluminum", *Surface Science*, **532**, pp. 317-323, 2003.
- [137] Shingubara, S., Morimoto, K., Sakaue, H., und Takahagi, T., "Self-organization of a porous alumina nanohole array using a sulfuric/oxalic acid mixture as electrolyte", *Electrochemical and Solid State Letters*, **7**, pp. E15-E17, 2004.
- [138] Fuller, T., Gasteiger, H. A., Nguyen, T. H., und Meyers, J., "Findings of the Fuel Cell Workshop", *ECS Transactions*, **1**, pp. 341-357, 2006.
- [139] Costamagna, P. und Srinivasan, S., "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects", *Journal of Power Sources*, **102**, pp. 242-252, 2001.
- [140] Ostwald, W., "Referat zur Arbeit F. Strohmänn Über den Wärmegehalt der Bestandteile der Nahrungsmittel", *Zeitschrift fuer physikalische Chemie*, **15**, pp. 705, 1894.

- [141] Wengenmayr, R., "Winzlinge mit riesiger Oberfläche", *Max Planck Forschung*, **1/2001**, 33-35, 2001.
- [142] Ralph, T. R. und Hogarth, M. P., "Catalysis for Low Temperature Fuel Cells", *Platinum Metals Rev.*, **46**, pp. 3-14, 2002.
- [143] Brooman, E. W. und Hockley, P., "Platinum Metal Alloys in Electrocatalysis", *Platinum Metals Review*, **9**, pp. 122-125, 1965.
- [144] Brooman, E. W. und Hoar, T. P., "Platinum Metal Alloys in Electrocatalysis-A FURTHER EVALUATION OF RELATIVE ACTIVITIES", *Platinum Metals Review*, **10**, pp. 135-139, 1966.
- [145] Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M. P., und Mcbreen, J., "Effect of Preparation Conditions of Pt Alloys on Their Electronic, Structural, and Electrocatalytic Activities for Oxygen Reduction-Xrd, Xas, and Electrochemical Studies", *Journal of Physical Chemistry*, **99**, pp. 4577-4589, 1995.
- [146] Bonakdarpour, A., Stevens, K., Vernstrom, G. D., Atanasoski, R., Schmoekkel, A. K., Debe, M. K., und Dahn, J. R., "Oxygen reduction activity of Pt and Pt-Mn-Co electrocatalysts sputtered on nano-structured thin film support", *Electrochimica Acta*, **53**, pp. 688-694, 2007.
- [147] Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., und Watanabe, M., "Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co", *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, pp. 3750-3756, 1999.
- [148] Bonakdarpour, A., Lake, K., Stevens, K., und Dahn, J. R., "Oxygen reduction activity of magnetron-sputtered Pt_{1-x}Cox (0 ≤ x ≤ 0.5) films", *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, pp. B108-B118, 2008.
- [149] Slavcheva, E., Radev, I., Bliznakov, S., Topalov, G., Andreev, P., und Budevski, E., "Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis", *Electrochimica Acta*, **52**, pp. 3889-3894, 2007.
- [150] Tsaprailis, H. und Birss, V. I., "Sol-gel derived Pt-Ir mixed catalysts for DMFC applications", *Electrochemical and Solid State Letters*, **7**, pp. A348-A352, 2004.
- [151] Holt-Hindle, P., Yi, Q. F., Wu, G. S., Koczur, K., und Chen, A. C., "Electrocatalytic activity of nanoporous Pt-Ir materials toward methanol oxidation and oxygen reduction", *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, pp. K5-K9, 2008.
- [152] Ureta-Zanartu, M. S., Yanez, C., Reyes, G., Gancedo, J. R., und Marco, J. F., "Electrodeposited Pt-Ir electrodes: characterization and electrocatalytic activity for the reduction of the nitrate ion", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2**, pp. 191-197, 1998.
- [153] Ureta-Zanartu, M. S., Bravo, P., Reyes, G., Yanez, C., Gancedo, J. R., Gutierrez, C., und Marco, J. F., "Cyclic voltammetric and EQCM study of the behaviour and stability of Pt-Ir deposits and Pt-Ir wire electrodes for methanol electrooxidation in acid solution", *Boletin de la Sociedad Chilena de Quimica*, **46**, pp. 339-351, 2001.
- [154] Yim, S. D., Lee, W. Y., Yoon, Y. G., Sohn, Y. J., Park, G. G., Yang, T. H., und Kim, C. S., "Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell", *Electrochimica Acta*, **50**, pp. 713-718, 2004.
- [155] Yim, S. D., Park, G. G., Sohn, Y. J., Lee, W. Y., Yoon, Y. G., Yang, T. H., Um, S., Yu, S. P., und Kim, C. S., "Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, pp. 1345-1350, 2005.
- [156] Yao, W. L., Yang, J., Wang, J. L., und Nuli, Y., "Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell", *Electrochemistry Communications*, **9**, pp. 1029-1034, 2007.
- [157] Jung, H. Y., Park, S., und Popov, B. N., "Electrochemical studies of an unsupported PtIr electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode in a unitized regenerative fuel cell", *Journal of Power Sources*, **191**, pp. 357-361, 2009.
- [158] Ioroi, T. und Yasuda, K., "Platinum-iridium alloys as oxygen reduction electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, pp. A1917-a1924, 2005.
- [159] Steele, B. C. H. und Heinzl, A., "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, **414**, pp. 345-352, 2001.

- [160] Bockris, J. O. und Cahan, B. D., "Effect of A Finite-Contact-Angle Meniscus on Kinetics in Porous Electrode Systems", *Journal of Chemical Physics*, **50**, pp. 1307-&, 1969.
- [161] Weber, M. F., Dignam, M. J., Park, S. M., und Venter, R. D., "Kinetics of Oxygen Reduction on Sputtered Platinum", *Journal of the Electrochemical Society*, **133**, pp. 734-738, 1986.
- [162] Weber, M. F., Mamicheafara, S., und Dignam, M. J., "Sputtered Fuel-Cell Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, **134**, pp. 1416-1419, 1987.
- [163] Hirano, S., Kim, J., und Srinivasan, S., "High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes", *Electrochimica Acta*, **42**, pp. 1587-1593, 1997.
- [164] Ticianelli, E. A., Beery, J. G., und Srinivasan, S., "Effect of Platinum Catalyst Distribution on the Performance of Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, pp. C345, 1988.
- [165] Ticianelli, E. A., Derouin, C. R., und Srinivasan, S., "Localization of Platinum in Low Catalyst Loading Electrodes to Attain High-Power Densities in Spe Fuel-Cells", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **251**, pp. 275-295, 1988.
- [166] Ticianelli, E. A., Derouin, C. R., Paik, W., und Srinivasan, S., "Methods to Attain High-Power Densities in Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cells Using Low Platinum Loading Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, pp. C119, 1988.
- [167] O'Hayre, R., Lee, S. J., Cha, S. W., und Prinz, F. B., "A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading", *Journal of Power Sources*, **109**, pp. 483-493, 2002.
- [168] Cha, S. Y. und Lee, W. M., "Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membrane surface", *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, pp. 4055-4060, 1999.
- [169] Alvisi, M., Galtieri, G., Giorgi, L., Giorgi, R., Serra, E., und Signore, M. A., "Sputter deposition of Pt nanoclusters and thin films on PEM fuel cell electrodes", *Surface & Coatings Technology*, **200**, pp. 1325-1329, 2005.
- [170] Brault, P., Caillard, A., Thomann, A. L., Mathias, J., Charles, C., Boswell, R. W., Escribano, S., Durand, J., und Sauvage, T., "Plasma sputtering deposition of platinum into porous fuel cell electrodes", *Journal of Physics D-Applied Physics*, **37**, pp. 3419-3423, 2004.
- [171] Cavarroc, M., Ennadjaoui, A., Mougnot, M., Brault, P., Escalier, R., Tessier, Y., Durand, J., Roualdès, S., Sauvage, T., und Coutanceau, C., "Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings", *Electrochemistry Communications*, **11**, pp. 859-861, 2009.
- [172] Vinci, R. P., Bannuru, T., Hyun, S., und Brown, W. L., "Fabrication of Pt-IrOx and Au-V2O5 thin films", 735-740, 2007.
- [173] Slavcheva, E., Radev, I., Topalov, G., und Budevski, E., "Sputtered electrocatalysts for PEM electrochemical energy converters", *Electrochimica Acta*, **53**, pp. 362-368, 2007.
- [174] Potera, C., "Beyond Batteries: Portable Hydrogen Fuel Cells", *Environ Health Perspect*, **115**, 2007.
- [175] Kundu, A., Jang, J. H., Gil, J. H., Jung, C. R., Lee, H. R., Kim, S. H., Ku, B., und Oh, Y. S., "Micro-fuel cells - Current development and applications", *Journal of Power Sources*, **170**, pp. 67-78, 2007.
- [176] Patil, A. S., Dubois, T. G., Sifer, N., Bostic, E., Gardner, K., Quah, M., und Bolton, C., "Portable fuel cell systems for America's army: technology transition to the field", *Journal of Power Sources*, **136**, pp. 220-225, 2004.
- [177] Heinzl, A., Hebling, C., Müller, M., Zedda, M., und Müller, C., "Fuel cells for low power applications", *Journal of Power Sources*, **105**, pp. 250-255, 2002.
- [178] Service, R. F., "Chemistry - Fuel cell draws power from poison", *Science*, **305**, pp. 1225, 2004.
- [179] Dresselhaus, M. S. und Thomas, I. L., "Alternative energy technologies", *Nature*, **414**, pp. 332-337, 2001.

- [180] Grant, P. M., "Hydrogen lifts off - with a heavy load - The dream of clean, usable energy needs to reflect practical reality", *Nature*, **424**, pp. 129-130, 2003.
- [181] Yamazaki, Y., "Application of MEMS technology to micro fuel cells", *Electrochimica Acta*, **50**, pp. 663-666, 2004.
- [182] Xiao, Z. Y., Yan, G. Z., Feng, C. H., Chan, P. C. H., und Hsing, I. M., "A silicon-based fuel cell micro power system using a microfabrication technique", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **16**, pp. 2014-2020, 2006.
- [183] Moore, C. W., Li, J., und Kohl, P. A., "Microfabricated fuel cells with thin-film silicon dioxide proton exchange membranes", *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, pp. A1606-A1612, 2005.
- [184] Nguyen, N. T. und Chan, S. H., "Micromachined polymer electrolyte membrane and direct methanol fuel cells - a review", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **16**, pp. R1-R12, 2006.
- [185] Erdler, G., Frank, M., Lehmann, M., Reinecke, H., und Muller, C., "Chip integrated fuel cell", *Sensors and Actuators a-Physical*, **132**, pp. 331-336, 2006.
- [186] Lee, S. J., Chang-Chien, A., Cha, S. W., O'Hayre, R., Park, Y. I., Saito, Y., und Prinz, F. B., "Design and fabrication of a micro fuel cell array with "flip-flop" interconnection", *Journal of Power Sources*, **112**, pp. 410-418, 2002.
- [187] Maynard, H. L. und Meyers, J. P., "Miniature fuel cells for portable power: Design considerations and challenges", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **20**, pp. 1287-1297, 2002.
- [188] Hsieh, S. S., Feng, C. L., und Huang, C. F., "Development and performance analysis of a H-2/air micro PEM fuel cell stack", *Journal of Power Sources*, **163**, pp. 440-449, 2006.
- [189] Hsieh, S. S., Yang, S. H., Kuo, J. K., Huang, C. F., und Tsai, H. H., "Study of operational parameters on the performance of micro PEMFCs with different flow fields", *Energy Conversion and Management*, **47**, pp. 1868-1878, 2006.
- [190] Shah, K., Shin, W. C., und Besser, R. S., "A PDMS micro proton exchange membrane fuel cell by conventional and non-conventional microfabrication techniques", *Sensors and Actuators B-Chemical*, **97**, pp. 157-167, 2004.
- [191] Frank, M., Kuhl, M., Erdler, G., Freund, I., Manoli, Y., Muller, C., und Reinecke, H., "An Integrated Power Supply System for Low Power 3.3 V Electronics Using On-Chip Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells", *Ieee Journal of Solid-State Circuits*, **45**, pp. 205-213, 2010.
- [192] Frank, M., Erdler, G., Frerichs, H. P., Muller, C., und Reinecke, H., "Chip integrated fuel cell accumulator", *Journal of Power Sources*, **181**, pp. 371-377, 2008.
- [193] Zimmermann, D., Becker, J., Müller, C., und Reinecke, H., "Entwicklung eines Brennstoffzellenakkumulators zur Energieversorgung von autonomen Mikrosystemen", *Mikrosystemtechnik Kongress 2011 Proceedings*, 383-386, Darmstadt 2011.
- [194] Morse, J. D., Jankowski, A. F., Graff, R. T., und Hayes, J. P., "Novel proton exchange membrane thin-film fuel cell for microscale energy conversion", *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, **18**, pp. 2003-2005, 2000.
- [195] Murarka, A., Dharmadi, Y., Yazdani, S. S., und Gonzalez, R., "Fermentative utilization of glycerol by Escherichia coli and its implications for the production of fuels and chemicals", *Applied and Environmental Microbiology*, **74**, pp. 1124-1135, 2008.
- [196] Bullen, R. A., Arnot, T. C., Lakeman, J. B., und Walsh, F. C., "Biofuel cells and their development", *Biosensors & Bioelectronics*, **21**, pp. 2015-2045, 2006.
- [197] Das, D. und Veziroglu, T. N., "Hydrogen production by biological processes: a survey of literature", *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, pp. 13-28, 2001.
- [198] Das, D., Dutta, T., Nath, K., Kotay, S. M., Das, A. K., und Veziroglu, T. N., "Role of Fe-hydrogenase in biological hydrogen production", *Current Science*, **90**, pp. 1627-1637, 2006.
- [199] Giner, J., Marincic, L., Soeldner, J. S., und Colton, C. K., "Electrochemical Glucose-Oxidation on A Platinized Platinum-Electrode in Krebs-Ringer Solution .4. Effect of Amino-Acids", *Journal of the Electrochemical Society*, **128**, pp. 2106-2114, 1981.

- [200] Kloke, A., Kerzenmacher, S., Kräling, U., Zengerle, R., und von Stetten, F., "A SINGLE LAYER BIOFUEL CELL AS POTENTIAL COATING FOR IMPLANTABLE LOW POWER DEVICES", *Eurosensors XXII*, 1416-1419, 2008.
- [201] Larminie, J. und Dicks, A., "Fuel cell systems explained", 2 ed., Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [202] Atkins, P., "Physical Chemistry", 3 ed., New York: W.H. Freeman and Company, 1986.
- [203] Bloom, H. und Cutman, F., "Electrochemistry", New York: Plenum Press, 2011, pp. 121.
- [204] Gloaguen, F., Convert, P., Gamburzev, S., Velez, O. A., und Srinivasan, S., "An evaluation of the macro-homogeneous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs", *Electrochimica Acta*, **43**, pp. 3767-3772, 1998.
- [205] Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., und Behm, R. J., "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **495**, pp. 134-145, 2001.
- [206] Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., und Wagner, F. T., "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Applied Catalysis B-Environmental*, **56**, pp. 9-35, 2005.
- [207] Slavcheva, E., Radev, I., Sinigersky, V., Shenkov, S., Topalov, G., und Budevski, E., "Characterisation of MEAs for electrochemical energy conversion using an EasyTest technique", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **21**, pp. 93-96, 2007.
- [208] Markovic, N. M., Lucas, C. A., Gasteiger, H. A., und Ross, P. N., "Bromide adsorption on Pt(100): Rotating ring Pt(100) disk electrode and surface X-ray scattering measurements", *Surface Science*, **365**, pp. 229-240, 1996.
- [209] Markovic, N. M., Lucas, C. A., Gasteiger, H. A., und Ross, P. N., "Bromide adsorption on Pt(100): Rotating ring Pt(100) disk electrode and surface X-ray scattering measurements", *Surface Science*, **365**, pp. 229-240, 1996.
- [210] Grgur, B. N., Markovic, N. M., und Ross, P. N., "Temperature-dependent oxygen electrochemistry on platinum low-index single crystal surfaces in acid solutions", *Canadian Journal of Chemistry*, **75**, pp. 1465-1471, 1997.
- [211] Moran, E., Cattaneo, C., Mishima, H., de Mishima, B. A. L., Silvetti, S. P., Rodriguez, J. L., und Pastor, E., "Ammonia oxidation on electrodeposited Pt-Ir alloys", *Journal of Solid State Electrochemistry*, **12**, pp. 583-589, 2008.

Lebenslauf

Gerald Ganske, geboren am 11.05.1978 in Köln

Seit 2011 Projektleiter in der Sensorikentwicklung bei WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG

2009 – 2010 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der RWTH Aachen

2006 – 2009 Stipendiat des DFG Graduiertenkollegs Biointerface

1998 – 2005 Studium der Elektro- und Informationstechnik an der RWTH Aachen, Abschluss:
Dipl.-Ing.

1997 – 1998 Wehrdienst

1988 – 1997 Heinrich-Heine-Gymnasium Köln-Ostheim

1984 – 1988 Katholische Grundschule Köln-Ostheim

Veröffentlichungen

Zeitschriften

Ganske, G., Slavcheva, E., van Ooyen, A., Mokwa, A., und Schnakenberg, U., "Sputtered platinum-iridium layers as electrode material for functional electrostimulation", *Thin Solid Films*, **519**, pp. 3965-3970, 2011.

Radev, I., Topalov, G., Lefterova, E., **Ganske, G.**, Schnakenberg, U., Tsotridis, G., und Slavcheva, E., "Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films for PEMFC cathodes", *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, pp. 7730-7735, 2012.

Topalov, G., **Ganske, G.**, Lefterova, E., Schnakenberg, U., und Slavcheva, E., "Preparation and properties of thin Pt-Ir films deposited by dc magnetron co-sputtering", *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, pp. 15437-15445, 2011.

Slavcheva, E., Topalov, G., **Ganske, G.**, Radev, I., Lefterova, E., und Schnakenberg, U., "Influence of sputtering pressure on surface structure and oxygen reduction reaction catalytic activity of thin platinum films", *Electrochimica Acta*, **55**, pp. 8992-8997, 2010.

van Ooyen, A., Topalov, G., **Ganske, G.**, Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "Iridium oxide deposited by pulsed dc-sputtering for stimulation electrodes", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **19**, pp. 074009, 2009.

Slavcheva, E., **Ganske, G.**, Topalov, G., Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "Effect of sputtering parameters on surface morphology and catalytic efficiency of thin platinum films", *Applied Surface Science*, **255**, pp. 6479-6486, 2009.

Konferenzbeiträge

Ganske, G., Topalov, G., Slavcheva, E., Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "Sputtered Platinum-Iridium as Catalyst for hydrogen Fuel Cells", *TRANSDUCERS 2009*, pp. 2106-2109, Denver, Co U.S.A. 2009.

Ganske, G., Topalov, G., Slavcheva, E., und Schnakenberg, U., "Electrocatalytic effect of the iridium concentration in co-sputtered Pt-Ir-layers", *20th Micromechanics Europe Workshop*, pp. 384-387, Toulouse; France 2009.

Ganske, G., Slavcheva, E., Mokwa, W., und Schnakenberg, U., "Sputtered Platinum, Iridium and Platin-Iridium Layers for Stimulation of Neural Cells", *Technical Digest 19th MicroMechanics Workshop MME 2008*, pp. 271-274, Aachen, Germany 2008.

Ganske, G., Topalov, G., Slavcheva, E., und Schnakenberg, U., "Optimized sputtered platinum cathode for an on chip micro PEM fuel cell", *Eurosensors XXII*, pp. 391-394, Dresden, Germany 2008.

Topalov, G., **Ganske, G.**, Slavcheva, E., und Schnakenberg, U., "Estimation of the Catalytic Activity of Co-sputtered Platinum-Iridium Catalysts Toward Oxygen Reduction Using Rotating Disc Electrode", *Catalysis Lectures for Environmental Applications & Renewables, Book of Abstracts*, pp. 76, Porto Carras, Chalkidiki, Greece 2009.

Topalov, G., **Ganske, G.**, Slavcheva, E., und Schnakenberg, U., "Investigation of Oxygen Reduction on Sputtered Platinum Catalysts Using Rotating Disc Electrode", *First Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe, Book of Abstracts*, pp. 37, Rovini; Kroatien 2008.