

**Modifizierung von Platin-Oberflächen
mittels Ionenstrahlen
und deren elektrokatalytische Untersuchung**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Petra Banniza-Fried
aus Mannheim
2001

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Petra Banniza-Fried
aus Mannheim

Datum der mündlichen Prüfung:

**Modifizierung von Platin-Oberflächen
mittels Ionenstrahlen
und deren elektrokatalytische Untersuchung**

Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Wolf
Prof. Dr. Bernhard Schramm

Widmung

Für meine Eltern,

als Dank für Ihr Vertrauen in mich.

In Gedenken an meine Großeltern,

die den Abschluß dieser Arbeit nicht mehr erleben konnten.

Inhaltsverzeichnis

0	ZUSAMMENFASSUNG	7
1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	10
2	THEORETISCHER TEIL UND GRUNDLAGEN	11
2.1	GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMIE	11
2.1.1	<i>Grundlagen der Elektrokatalyse</i>	11
2.1.2	<i>Grundlagen der Zyklovoltammetrie</i>	14
2.1.3	<i>Die Wasserstoff-Reduktionsreaktion als elektrochemische Reaktion</i>	17
2.1.4	<i>Die elektrochemische Oxidation von organischen Verbindungen</i>	19
2.1.5	<i>Der Einfluß bevorzugter Kristallorientierungen des Elektrodenmaterials auf die Elektrokatalyse</i>	22
2.2	GRUNDLAGEN DER IONENSTRAHLTECHNIK	28
2.2.1	<i>Allgemeine Grundlagen</i>	28
2.2.2	<i>Aufbau und Funktionsweise IBAD - Anlage</i>	32
2.2.3	<i>Aufbau und Funktionsweise Beschleuniger</i>	33
2.2.4	<i>Wechselwirkungen beim Bombardement von Materie mit Ionen</i>	34
2.3	ALLGEMEINE BESCHREIBUNG DER VERWENDETEN MEßTECHNIKEN	37
2.3.1	<i>Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie AFM</i>	37
2.3.2	<i>Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse XRF</i>	39
2.3.3	<i>Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie REM</i>	42
2.3.4	<i>Grundlagen der Röntgenbeugungsanalyse XRD</i>	44
3	EXPERIMENTELLER TEIL	48
3.1	DURCHFÜHRUNG DER ELEKTROCHEMISCHEN EXPERIMENTE	48
3.1.1	<i>Elektrodenfertigung</i>	48
3.1.2	<i>Zyklovoltammetrische Messungen</i>	48
3.1.3	<i>Auswertung der Zyklovoltammogramme</i>	50
3.1.4	<i>Durchführung der Experimente mit ionenstrahlgestützter Beschichtung (IBAD-Proben)</i>	52
3.1.5	<i>Herstellung der Proben mittels ionenstrahlgestützter Beschichtung (IBAD-Proben)</i>	53
3.1.6	<i>Auswertung der IBAD - Schichten</i>	55
3.1.7	<i>Messung und Auswertung der XRD-Experimente</i>	56
3.1.8	<i>Messung und Auswertung der XRF-Experimente</i>	58
3.1.9	<i>Übersicht über die durchgeführten IBAD-Experimente</i>	61
3.2	DURCHFÜHRUNG DER EXPERIMENTE IONENBESTRAHLTER PLATINBLECHE	65
3.2.1	<i>Herstellung der ionenbestrahlten Platinblech-Proben</i>	65
3.2.2	<i>Übersicht über die durchgeführten Ionenbestrahlungs-Experimente</i>	66
3.2.3	<i>Auswertung der ionenbestrahlten Platinblech-Proben</i>	66
4	ERGEBNISSE DER IONENSTRAHLGESTÜTZTEN BESCHICHTUNGEN (IBAD-PROBEN)	67
4.1	ÄNDERUNGEN IN DEN KRISTALLEBENENVERTEILUNGEN DER MODIFIZIERTEN PLATINSCHICHTEN	68
4.1.1	<i>Charakterisierung der Referenzen</i>	68
4.1.2	<i>Einfluß von Ionenenergie und I/A-Verhältnis auf die Kristallebenenverteilungen</i>	75
4.1.3	<i>Einfluß des Ioneneinfallwinkels auf die Kristallebenenverteilungen</i>	80
4.1.4	<i>Einfluß der Gasionen auf die Kristallebenenverteilungen</i>	81
4.1.5	<i>Zusammenfassung der XRD-Ergebnisse der IBAD-Proben</i>	83
4.2	BESTIMMUNG DER SCHICHTDICKEN DER IBAD-PROBEN	85

4.3	UNTERSUCHUNG DER OBERFLÄCHENMORPHOLOGIE DER IBAD-PROBEN	91
4.3.1	<i>Charakterisierung mittels REM</i>	91
4.3.2	<i>Zusammenfassung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der IBAD-Proben</i>	103
4.4	UNTERSUCHUNG DER ELEKTROKATALYTISCHEN EIGENSCHAFTEN DER IBAD-PROBEN	104
4.4.1	<i>Charakterisierung der Referenzproben</i>	105
4.4.2	<i>Ergebnisse der platinbeschichten IBAD-Gold-Proben</i>	111
4.4.3	<i>Ergebnisse der platinbeschichten IBAD-Graphit-Proben auf die katalytische Aktivität</i>	119
4.4.4	<i>Ergebnisse der platinbeschichten IBAD-Titan-Proben</i>	125
4.4.5	<i>Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen der IBAD-Proben</i>	131
4.4.6	<i>Ergebnisse der detaillierten Cyclovoltammogramm-Auswertungen der IBAD-Proben</i>	134
4.4.7	<i>. Zusammenfassung der Kurvenauswertung der IBAD-Proben.</i>	147
5	ERGEBNISSE DER IONENBESTRAHLUNG VON PLATINBLECHEN	149
5.1	CHARAKTERISIERUNG MITTELS REM	150
5.1.1	<i>Zusammenfassung der oberflächenmorphologischen Veränderungen der ionenbestrahlten Platinbleche</i>	155
5.2	UNTERSUCHUNG DER ELEKTROKATALYTISCHEN EIGENSCHAFTEN DER IONENBESTRAHLTEN PLATINBLECHE	156
5.2.1	<i>Charakterisierung der Platinblech-Referenz</i>	156
5.2.2	<i>Ergebnisse der katalytischen Messungen der ionenbestrahlten Platinblech-Proben</i>	159
5.2.3	<i>Ergebnisse der detaillierten Cyclovoltammogramm-Auswertungen der ionenbestrahlten Platinbleche</i>	164
5.2.4	<i>Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen der ionenbestrahlten Platinbleche</i>	170
6	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER ERGEBNISSE	172
6.1	MODIFIZIERTE PLATINSCHICHTEN DURCH DIE IBAD-TECHNIK	172
6.2	MODIFIZIERTE PLATINBLECHOBERFLÄCHEN DURCH IONENSTRAHLTECHNIK	175
6.3	ZUSAMMENHÄNGENDE BETRACHTUNG DER ELEKTROCHEMISCHEN MEßERGEBNISSE DER IONENSTRAHLGESTÜTZTEN BESCHICHTUNGEN (IBAD-PROBEN) UND DER IONENBESTRAHLTEN PLATINBLECH-PROBEN	176
7	LITERATUR	178
7.1	ALLGEMEINE LITERATUR	178
7.2	ELEKTROCHEMIE	178
7.3	IONENSTRAHLTECHNIK	180

0 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Modifizierung von Platinoberfläche mit Hilfe von Ionenstrahltechniken zur Beeinflussung von deren elektrokatalytischen Aktivität und Selektivität.

Die Erzeugung und Konditionierung der Platinoberflächen erfolgte auf zwei verschiedene Arten.

Zum einen wurden Platinschichten mit Hilfe der IBAD-Technik (Ion- Beam- Assisted Deposition) hergestellt.

Bei dieser Methode wird eine definierte Menge Platin unter Ionenbestrahlung als Schicht auf ein Trägermaterial aufgedampft. Durch den Ionenbeschuss während des Aufdampfprozesses werden die aufwachsenden Kristallitgrößen und Morphologien der Schichten verändert. Es kommt zu Unterschieden in den Kristallebenenverteilungen. Das dieser Methode zugrundeliegende Prinzip ist die unterschiedlich starke Abtragung der einzelnen Kristallebenen aus dem Gitterverband durch die auftreffenden Ionen, die sogenannte präferentielle Zerstäubung. Hierdurch wachsen in den Platinschichten bestimmte Ebenen stärker auf und andere treten in den Hintergrund. Es entstehen Vorzugsorientierungen.

Die elektrochemischen Eigenschaften der so hergestellten Platinschichten wurden an Hand von zykovoltammetrischen Messungen untersucht. Hierzu wurden die oxidativen Umsätze der aus der Literatur bekannten elektrokatalytischen Ameisensäureoxidationsreaktion von Einkristallobereflächen und von polykristallinen Platinmetalloberflächen mit den Messwerten der modifizierten Platinoberflächen verglichen. Dies ermöglichte es, den Einfluß von Kristallebenenverteilungen zu betrachten, welche von der statistischen Verteilung einer unbehandelten Platinoberfläche oder einer reinen Platinaufdampfschicht abweichen.

Weiterhin wurde der Einfluß der IBAD-Parameter Ionenenergie, Ion-zu-Atom-Verhältnis, Ioneneinfallswinkel und Masse des Gasatoms auf die Entstehung der Kristallebenenverteilung untersucht. Durch die Verwendung von drei verschiedenen Trägermaterialien kam ein weiterer Einflußparameter hinzu.

Als Trägermaterialien für die Probenherstellung wurden Gold, Graphit und Titan gewählt. Diese Materialien sind als Substrate in der Brennstoffzellen-Entwicklung von Bedeutung. Darüber hinaus zeigten sie bei den durchgeführten zykovoltammetrischen Messungen keine störenden Hintergrundreaktionen.

Die Untersuchung der entstandenen Kristallebenenverteilungen in den Platinschichten erfolgte durch Röntgenbeugungsanalyse (XRD). Zusätzlich wurde der Umfang der entstandenen geometrischen Oberflächenvergrößerung noch durch rasterkraftmikroskopische Messungen (AFM) abgeschätzt. Die Größe des Schichtabtrags durch die auftreffenden Ionen bzw. die verbliebene Platinschichtstärke auf den Trägermaterialien wurde durch Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) erfasst. Durch die Betrachtung der Probenoberflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde eine visuelle Auskunft über die entstandenen Oberflächenveränderungen erhalten.

Zusammen lieferten diese Untersuchungen eine Vorstellung von der strukturellen und morphologischen Beschaffenheit der mit IBAD hergestellten Platinschichten. Diese Informationen dienten als Anhaltspunkte für die Interpretation der elektrokatalytischen Messungen.

Der zweite Weg zur Herstellung modifizierter Platinoberflächen bestand in der Ionenbestrahlung von Platinblech (Beschleuniger-Proben).

Die Oberfläche von Platinblech definierter Schichtstärke und Reinheit wurde mit Ionenstrahlen unterschiedlicher Intensität und Energie beschossen. Ziel war hierbei zum einen die gezielte Herstellung definierter geometrischer Mikrooberflächenstrukturen (Spitzen und Kegel). Dies sollte zu einer Aktivitätserhöhung durch Oberflächenvergrößerung führen. Zum zweiten wurden die entstandenen Oberflächenstrukturen wiederum an Hand von zykl voltammetrischen Messungen auf ihre elektrokatalytische Aktivität hin untersucht. Als Referenz wurde eine unbehandelte Platinmetalloberfläche herangezogen.

Zur Erfassung der entstandenen Oberflächenstrukturen dieser Proben wurden sie unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet. Dies lieferte die Grundlage für die Interpretation der elektrokatalytischen Messungen.

Als Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit läßt sich zusammenfassen, daß die Modifizierung von Platinoberflächen durch Ionenbestrahlung einerseits zu einer Oberflächenvergrößerung durch Aufrauung (IBAD-Proben) bzw. Struktur (ionenbestrahlte Platinblech-Proben) führt. Andererseits die damit verbundene Aktivitätserhöhung durch den gleichzeitig entstehenden Einfluß von veränderten Vorzugsorientierungen (im Falle der IBAD-Proben) bzw. Oberflächenvergiftungsreaktionen (im Falle der ionenbestrahlten Platinblech-Proben) gegenläufig beeinflusst wird. Der umsatz erhöhende Effekt der Oberflächenvergrößerung wird kompensiert oder sogar überkompensiert.

Als Konsequenz hieraus, werden bei beiden Probenarten für das System „Ameisensäureoxidation an Platin“ stets reduzierte elektrochemische Umsätze bezogen auf eine unbehandelte Platinmetall-Referenz gemessen.

Bei den ionenstrahlgestützten Beschichtungen (IBAD-Proben) wird die Aktivitätserhöhung aufgrund der entstandenen geometrischen Oberflächenvergrößerung fast immer durch den dominierenden Einfluß der entstandenen veränderten Vorzugsorientierungen überkompensiert.

Dies zeigt sich an Hand der einzigen vier Proben, bei denen deutlich erhöhte Reaktionsumsätze gemessen werden. Bei diesen Proben ist die geometrische Oberfläche vergrößert, aber die Kristallebenenverteilungen zeigen keine erheblichen Abweichungen von der statistischen Verteilung. D.h., es haben sich aufgrund eines nur geringen Energieeintrages in die aufgetragenen Platinschichten noch keine veränderten Vorzugsorientierungen ausgebildet. Die Aktivitätserhöhung durch Oberflächenvergrößerung wird hierdurch nicht kompensiert, so daß, wie erwartet, erhöhte elektrochemische Umsätze gemessen werden.

Ein Einfluß durch Diffusionshemmungen oder Vergiftungsreaktionen war bei den IBAD-Proben nicht zu erkennen.

Bei den durch Ionenbestrahlung modifizierten Platinblechen (Beschleuniger-Proben) kommt die Aktivitätserhöhung aufgrund einer verstärkten Belegung der strukturierten Platinmetalloberflächen mit blockierenden Intermediaten nicht zum tragen. Diese verstärkte Belegung führt bei zykl voltammetrischen Messungen, abhängig von der verwendeten Vorschubgeschwindigkeit, zu einer stetigen Vergiftung der Oberfläche. Dies macht sich durch eine fortschreitende Umsatzreduzierung und einer charakteristischen Veränderung des Kurvenbildes bemerkbar.

Als eine Ursache für diese stetige Oberflächenvergiftung der ionenbestrahlten Platinbleche kann eine Diffusionshemmung aufgrund der entstandenen Oberflächenmorphologie in Betracht gezogen werden.

Eine weitere Ursache offenbart sich durch eine vergleichende Kurvenanalyse der beiden Probenarten. Sie führt zu der Annahme, daß bei den durch Ionenbestrahlung modifizierten Platinblechen (Beschleuniger-Proben) wie bei ionenstrahlgestützter Beschichtung (IBAD-Proben) auch, eine gewisse Veränderung der Kristallebenenverteilung für verschiedene Bereiche der Platinoberfläche eingetreten ist.

Eine Anreicherung reaktiverer Kristallebenen an der Oberfläche erklärt die verstärkte Belegung mit blockierenden Intermediaten, die nicht bzw. in zu geringem Umfang abgebaut werden.

Den beiden Probenarten ist somit gemeinsam, daß der Ionenbeschuß die Kristallebenenverteilung der Oberfläche (bei den ionenbestrahlten Platinblechen) bzw. der gesamten Schicht (bei den ionenstrahlgestützten Beschichtungen) modifiziert hat. Die entstandenen definierten Oberflächenstrukturen der bestrahlten Platinbleche sind darüberhinaus für die Vergiftungserscheinungen verantwortlich, welche bei den IBAD-Proben aufgrund des Fehlens solcher Strukturen nicht auftraten.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Steigerung der Leistungsfähigkeit und Selektivität von Edelmetallkatalysatoren ist Gegenstand umfangreicher Forschungsarbeiten.

Eines der aktuellsten Anwendungsgebiete von Edelmetallkatalysatoren ist ihr Einsatz in Brennstoffzellen zur elektrochemischen Stromerzeugung. Das wissenschaftliche Interesse richtet sich hierbei auf die Erhöhung der Ladungsdichte und die Senkung der Material- und Herstellungskosten. Ein Ansatzpunkt hierfür ist die Steigerung der Aktivität und Selektivität der verwendeten Katalysatoren, insbesondere die Unterdrückung von Vergiftungsreaktionen.

Die Aktivitätserhöhung von Katalysatoroberflächen durch Aufrauung (Oberflächenvergrößerung) ist seit langem bekannt, und wird bereits in vielen technischen Verfahren genutzt.

Seit Beginn der 80ziger Jahre ist ein weiterer Parameter bekannt, der den Umsatz elektrokatalytischer Reaktionen bestimmt: der Einfluß von Vorzugsorientierungen (Texturen) im Kristallgefüge von Metalloberflächen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun versucht werden, beide Effekte –Aufrauung und Texturierung- mit Hilfe der Ionenstrahltechnik gezielt zur Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität von Platin anzuwenden.

Die IBAD-Technik (ionenstrahlgestützte Beschichtung, engl.: IonBeamAssistedDeposition), bietet die Möglichkeit, gezielt und unter definierten Bedingungen, Texturierungen in Platinschichten zu erzeugen. Ziel dieser Arbeit war es nun, zunächst die Herstellungsparameter für bestimmte Texturen zu bestimmen und im Anschluß daran, die elektrokatalytischen Eigenschaften dieser modifizierten Platinschichten zu untersuchen.

Der Gedanke der Oberflächenvergrößerung als Mittel zur Aktivitätssteigerung wurde im Rahmen dieser Arbeit noch durch eine zweite Experimentalreihe verfolgt. Aus Arbeiten an Kupfer-Einkristalloberflächen (90, 91) ist bekannt, daß mit Hilfe von Ionenstrahlen (konkret Argonionen mit 100 kV Energie und einer Ionendosis von 2×10^{18} T/cm²) definierte Strukturen aus Spitzen, Pyramiden und Kegel erzeugt werden können.

Diese bekannte Tatsache wurde nun für das Platinmetall aufgegriffen. Ziel war es hierbei, zum einen, die Herstellungsparameter für derartige Strukturen zu finden. Zum zweiten sollten die elektrokatalytischen Eigenschaften derart modifizierter Platinoberflächen im Vergleich zu einer unbestrahlten Platinblechoberfläche untersucht werden.

2 Theoretischer Teil und Grundlagen

2.1 Grundlagen der Elektrochemie

2.1.1 Grundlagen der Elektrokatalyse

Das Prinzip der Katalyse (2, 3, 4) besteht darin, durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie einer Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit zu verändern, nicht jedoch die Gleichgewichtslage der Reaktion. Der Katalysator nimmt dabei an der Reaktion teil, ohne makroskopisch verändert zu werden. Man unterscheidet zwischen Homogenkatalyse, die in einer Phase stattfindet und der Heterogenkatalyse, bei der die Reaktion an einer Phasengrenzfläche abläuft.

Im folgenden wird nur auf die Heterogen- oder Kontaktkatalyse eingegangen, da nur sie in der vorliegenden Arbeit eine Rolle spielt. Die Adsorption des reagierenden Stoffes an der Festkörperoberfläche ist bei der heterogenen Katalyse von entscheidender Bedeutung, da die Reaktion über reaktive Zwischenstufen an der Katalysatoroberfläche abläuft. Die Ad- und Desorptionsprozesse stellen oft den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und damit den limitierenden Faktor einer heterogen katalysierten chemischen Reaktion dar. Je nach Art der Bindung des Adsorbens spricht man von Physisorption, wenn nur Van-der-Waalssche-Kräfte wirksam sind, oder von Chemisorption, wenn die Bindung einer chemischen entspricht. Aus diesen Gründen bleiben die Moleküle bei der Physisorption meist unverändert, während sie bei der Chemisorption zerfallen können. Als Beispiel einer Physisorption kann die Adsorption von Edelgasen bei tiefen Temperaturen angeführt werden, während ein Beispiel für Chemisorption die Adsorption von Wasserstoff an Platin ist. Im letzten Fall wird der Wasserstoff atomar an der Katalysatoroberfläche gebunden.

Kinetik und Art der Adsorption an der Oberfläche hängen von mehreren Faktoren ab:

- der chemischen Natur des zu adsorbierenden Stoffes
- der chemischen Natur des Adsorbens
- der Struktur der Oberfläche (z.B. können verschiedene kristallographische Ebenen gegenüber ein und demselben Adsorbens eine unterschiedliche Aktivität haben)
- dem Partialdruck des zu adsorbierenden Stoffes (im Fall von Gasphasenreaktionen).
- der Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes (im Fall von heterogenen Reaktionen in Flüssigkeiten).
- der Temperatur.
- der Gegenwart anderer zu adsorbierender Stoffe. Da einige Stoffe fester als andere adsorbiert werden, können erstere letztere von der Adsorberoberfläche verdrängen.

Für eine gegebene Temperatur besteht eine definierte Beziehung zwischen der Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen und ihrem Druck bzw. ihrer Konzentration. Man spricht dann von einer Adsorptionsisothermen. Beschränkt man die Adsorption wie im Falle der Chemisorption auf die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht und ist die Adsorptionswärme unabhängig von der Belegung, so gilt häufig die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme(4). Ist die Adsorptionsisotherme abhängig von der

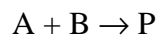
Oberflächenbelegung und nimmt sie mit ihr logarithmisch ab, so erhält man die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme (4).

Besonders im Falle der Physisorption beobachtet man oft eine mehrlagige Adsorption. In der Adsorptionsisothermen macht sich diese Tatsache dadurch bemerkbar, daß sie in der Auftragung der adsorbierten Menge gegenüber dem Druck p zunächst einen Grenzwert anzustreben scheint, dann aber erneut ansteigt. Als erstes gelang es Brunauer, Emmett und Teller eine für die Anwendung geeignete Adsorptionsisotherme abzuleiten. Der Nutzen der nach ihnen benannten BET-Isotherme(4) liegt darin, daß man mit ihrer Hilfe die Oberfläche poröser Adsorbentien bestimmen kann.

Bei einer heterogenen Katalyse liegen Reaktanden und Katalysator in unterschiedlichen Phasen vor; der Ort des Geschehens ist die Oberfläche des Katalysators. Die heterogene katalytische Reaktion kann in fünf Schritte aufgeteilt werden:

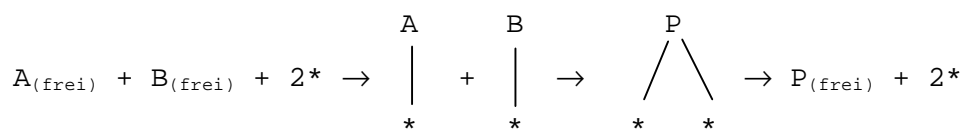
1. Diffusion der Reaktanden zum Katalysator.
2. Adsorption der Reaktanten an der Katalysatoroberfläche.
3. Reaktion zwischen den Reaktanden an der Katalysatoroberfläche.
4. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche.
5. Wegdiffusion der Produkte vom Katalysator.

Von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der Reaktion, ist die Konzentration der Reaktionspartner in der Adsorptionsschicht. Diese kann aber bei der Heterogenkatalyse nicht unmittelbar bestimmt werden, da die Konzentration der Reaktanden und Produkte über das Adsorptions- und Desorptionsgleichgewicht mit den meßbaren Konzentrationen in der Substratphase zusammenhängen. Wie bereits erwähnt, kann eine heterogene katalytische Reaktion zwischen zwei Reaktanden nach zwei unterschiedlichen Mechanismen verlaufen, wobei beide Fälle an dem einfachen Beispiel:



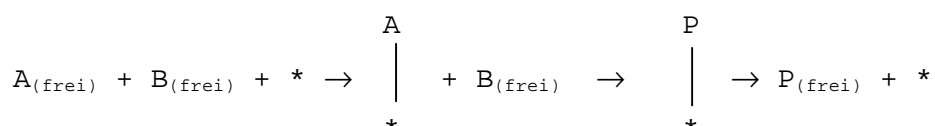
diskutiert werden sollen. Der Katalysator wird durch * symbolisiert, wobei dieses Sternchen genau genommen einen Adsorptionsplatz auf der Katalysatoroberfläche darstellen soll.

Ein möglicher Reaktionsweg wäre somit:



Ein A- und ein B-Teilchen werden zunächst adsorbiert; sie können nun entweder wieder desorbieren, oder sich zum adsorbierten Produkt P umsetzen, das nun wiederum entweder zurückreagieren oder desorbieren kann. Charakteristisch für den Langmuir- Hinselwood-Mechanismus (4) ist die zunächst notwendige Adsorption. Ein ebenfalls denkbarer Reaktionsweg wäre folgender:

Zunächst wird nur ein Teilchen adsorbiert. Diesem adsorbierten Teilchen nähert sich das zweite und bildet mit ihm einen Komplex, der sich in das adsorbierte Produkt umwandelt. Das Produkt wird schließlich desorbiert. In diesem Fall spricht man vom Eley-Rideal-Mechanismus (4).



An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die heterogene Katalyse trotz intensiver Forschung mechanistisch noch nicht in allen Einzelheiten verstanden ist. Selbst bei großtechnische Anwendungen wie der Ammoniaksynthese oder dem Fischer-Tropsch-Verfahren sind noch Fragen unbeantwortet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten modifizierter Platinoberflächen gegenüber der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidationsreaktion untersucht. Daher soll an dieser Stelle die Elektrokatalyse als Sonderfall der katalytischen Reaktion vorgestellt werden.

Bei der Elektrokatalyse ist eine normale katalytische Reaktion mit einer elektrochemischen Reaktion kombiniert. D.h., die ablaufenden Oberflächenreaktionen werden zum einen von den Teilschritten einer heterogenen Oberflächenreaktion bestimmt, wie sie zu Beginn dieses Abschnittes besprochen wurden. Zum anderen werden die ablaufenden Oberflächenreaktionen von dem Durchtrittspotential der chemischen Reaktion bestimmt. Hierdurch addiert sich zu der Temperaturabhängigkeit einer normale Katalysereaktion noch eine Potentialabhängigkeit. Aus diesem Grund sind bei der Elektrokatalyse neben dem Oberflächenbedeckungsgrad (bestimmt durch Konzentration und Temperatur) noch alle Faktoren zu berücksichtigen, die die Überspannung einer elektrochemischen Reaktion bestimmen (Art und Beschaffenheit des Elektrodenmaterials, elektrochemisches Verhalten von Adsorbat zu Substrat).

Im Ablauf der elektrokatalytischen Reaktion addiert sich somit zu den fünf Teilschritten der heterogenen Katalyse noch ein weiterer zu beachtender Teilschritt: der Elektronendurchtritt.

- Diffusion
- Adsorption
- Elektronendurchtritt
- Nachgelagerte Reaktion(en)
- Desorption (evtl. unter zweiter Elektronendurchtrittsreaktion)
- Wegdiffusion

2.1.2 Grundlagen der Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie oder Dreieckspannungsmethode ist eine potentiodynamische Stromdichte-Spannungs-Messmethode und ermöglicht das Studium von Elektrodendeckschichten und Elektrodenprozessen (2, 12-17). Sie wird auch als "Elektrochemische Spektroskopie" bezeichnet.

Die erhaltenen Stromdichte-Spannungskurven (die Zyklovoltamogramme) erlauben Aussagen über die Belegung der Elektrode mit Adsorptionsschichten sowie deren Abbau, d.h. sie enthalten Informationen über den Oberflächenzustand von Elektroden bzw. Oxidations- und Reduktionsprozesse an der Oberfläche. Charakteristisch für diese Methode ist ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode. Mit einer bestimmten Geschwindigkeit wird die angelegte Spannung U zwischen zwei Spannungsumkehrpunkten U_{\min} und U_{\max} verändert. Die Stromdichtewerte über diesen Potentialbereich ergeben das Cyclovoltammogramm. Die Methode ist geeignet für elektrochemische Korrosionsmessungen, für das Studium von Redox-Reaktionen, für die elektrochemische Oberflächenbestimmung von Meßelektroden und für die Bestimmung der Aktivität von Katalysator-Elektroden. Sie ist eine instationäre Meßmethode, denn das elektrochemische Verhalten der Elektrode wird durch die zeitlichen Änderungen charakterisiert.

Die Reproduzierbarkeit der Zyklovoltamogramme ist bei glatten Metallblechen wie z.B. Platin sehr gut. Denn bei glatten Oberflächen weicht die wahre Oberfläche von der geometrischen nur wenig ab. Die erhaltenen Kurven sind eindeutig und zeigen charakteristische Peaks. Liegt dagegen eine Elektrode mit einer porösen oder stark aufgerauten Oberfläche vor, sind die erhaltenen Kurvenbilder nicht immer eindeutig. Grund dafür ist die große innere Oberfläche der Elektrode und die dadurch stark beeinflussten Diffusionsvorgänge. Der durch die elektrochemische Doppelschichtkapazität bestimmte Ladestrom J_c wird durch diese innere Oberfläche sehr groß und überlagert alle anderen auftretenden Ströme. Das Kurvenbild kann hierdurch deutliche Veränderungen aufweisen.

Definitionsgemäß entsprechen die oxidativen anodischen Ströme den positiven Ordinatenwerten und die reduktiven kathodischen Ströme den negativen Ordinatenwerten. Die Umkehrpotentiale U_{\min} und U_{\max} werden in wässrigen Elektrolyten häufig so gewählt, daß das Potential an der Meßelektrode etwa zwischen der Wasserstoffentwicklung und der Sauerstoffentwicklung hin- und herläuft. Dies hat allgemein den Vorteil, daß sich die Elektrode automatisch aktiviert - aus der Lösung adsorbierte Verunreinigungen, welche die gewünschten Elektrodenprozesse durch Blockierung aktiver Oberflächenzentren stören können, werden durch Reduktion bzw. Oxidation wieder entfernt.

Die Reproduzierbarkeit von Dreieckspannungsdiagrammen hängt ab von der Reinheit des Elektrolyten, der Art und Oberflächenbeschaffenheit des Elektrodenmaterials, der Wahl der Umkehrpotentialpunkte und der Potentialänderungsgeschwindigkeit $v = dU/dt$.

Befinden sich bei der Aufnahme des Diagramms keine Stoffe in der Lösung, welche im Potentialbereich zwischen den Umkehrpotentialen U_{\max} und U_{\min} elektrochemisch umgesetzt werden könnten, so entsprechen die beobachteten Ströme dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoffchemisorptionsschichten sowie der Doppelschichtaufladung. Man bezeichnet diese Schaubilder in wässrigen Elektrolyten als Deckschichtdiagramme.

In Abbildung 1 ist das Deckschichtdiagramm mit den ablaufenden Oberflächenreaktionen für eine Platinelektrode in 1 N H_2SO_4 (aq) bei Raumtemperatur und einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit ("Scangeschwindigkeit") von $v = 100$ mV/sec dargestellt.

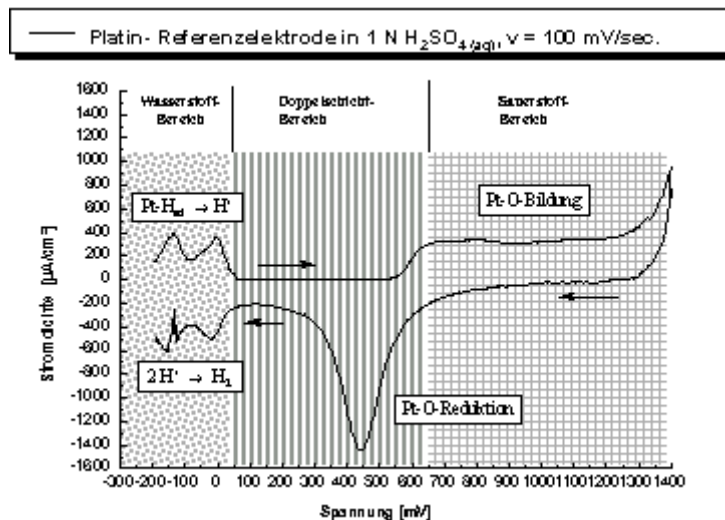
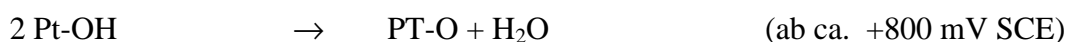


Abbildung 1: Deckschichtdiagramm einer Platin-Elektrode mit den ablaufenden Oberflächenreaktionen.

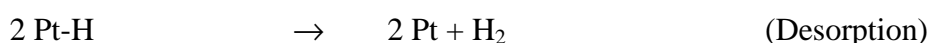
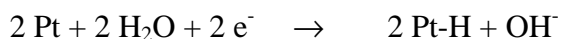
Die Oberflächenreaktionen, die einem solchen Deckschichtdiagramm zugrunde liegen, sollen am Beispiel der Platinoberfläche erläutert werden.

Wird bei einem Potential von -200 mV SCE (Standardkalomelektrode) (wobei SCE = RHE - 240 mV, RHE = Relative Wasserstoffelektrode) begonnen und das Potential in positiver Richtung geändert (Potentialhinlauf), tritt im Bereich von -200 mV bis 50 mV die Wasserstoffoxidation und -desorption ein. Zwischen +50 mV und +550 mV fließt dann nur der für die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht notwendige Strom j_c (Doppelschichtbereich). Er liegt hier im Bereich von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dann schließt sich die Ausbildung einer Sauerstoffchemisorptionschicht an (Sauerstoffbereich). In ihr laufen folgende Reaktionen ab:



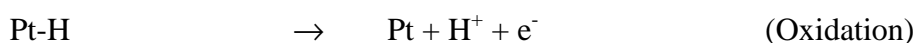
Bei ca. +1400 mV SCE setzt die Wasseroxidation ein, was sich durch eine starke Sauerstoffentwicklung bemerkbar macht. Beim Potentialrücklauf (Potentialänderung in negativer Richtung) nach dem Sauerstoffreduktionsbereich wird die Sauerstoffbelegung mit einer Überspannung von mehreren 100 mV wieder reduziert.

Es schließt sich ein schmaler Doppelschichtbereich an und ab -50 mV erfolgt die Abscheidung von atomarem Wasserstoff (Wasserstoffbereich). Die beiden ausgeprägten Stromspitzen bei -50 mV und -150 mV entsprechen hierbei mindestens zwei Arten adsorbierten atomaren Wasserstoffs (2).



Bei Überschreiten des Wasserstoffredoxpotentials schließlich steigt der kathodische Strom stark an - es tritt Wasserstoffentwicklung ein (Desorption).

Bei erneut beginnendem Potentialhinlauf wird der gerade adsorbierte atomare Wasserstoff wieder oxidiert.

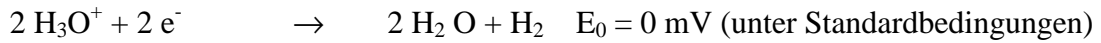


Die Größe des zu einem Potentialwert gehörenden Stromdichtewertes und die Form eines Dreieckdiagrammes hängt von der Art des Elektrolyten ab und sehr charakteristisch vom verwendeten Elektrodenmaterial. An einer Goldelektrode ist die Wasserstoffbelegung und Sauerstoffchemisorption sehr viel geringer als bei Platin, dafür ist der Doppelschichtbereich sehr viel ausgedehnter. An Gold können somit innerhalb eines weiten Potentialbereichs Untersuchungen ohne störende Deckschichtströme ("Hintergrundströme") durchgeführt werden. Charakteristisch für Gold ist außerdem, daß ein Sauerstoff-Reduktionspeak bei +900 mV nur dann auftritt, wenn man beim Potentialhinlauf in den Bereich der Sauerstoffadsorption oberhalb +1000 mV SCE gelangt ist. Das Potentialfenster ist größer als bei der Platinelektrode. Es erstreckt sich von -200 mV bis +1600 mV SCE, der Sauerstoff-Reduktionspeak bei einer Gold-Elektrode liegt bei +900 mV SCE.

Enthält der Elektrolyt eine elektrochemisch aktive Substanz, so überlagern sich den Deckschichtströmen die Strom-Spannungs-Charakteristiken der entsprechenden Elektrodenreaktionen. Je komplizierter die ablaufenden Prozesse sind, desto stärker wird die Form und Größe der Stromwellen des Diagramms beeinflußt. Die Anzahl, die Potentiallage und die Höhe der Strommaxima sind dabei von der Art des im Elektrolyt gelösten aktiven Stoffes, dem Elektrodenmaterial und der Art des Grundelektrolyten abhängig. Im den folgenden beiden Kapiteln werden einige der ablaufenden Reaktionen näher erläutert werden.

2.1.3 Die Wasserstoff-Reduktionsreaktion als elektrochemische Reaktion

In saurem wäßrigen Medium verläuft die Wasserstoff-Reduktionsreaktion nach der Bruttogleichung (2):



Bei der Wasserstoffreduktion und der Wasserstoffoxidationsreaktion laufen die gleichen Reaktionsschritte an der Metalloberfläche ab. Sie finden lediglich in umgekehrter Reihenfolge statt. An vielen Metalloberflächen wird H_2 vorwiegend in atomarer Form als H_{ad} adsorbiert. Die Energie für das Aufbrechen der H-H-Bindung wird dabei durch die Adsorptionswärme aufgebracht. Auch bei Platinmetall wird Wasserstoff atomar adsorbiert. Aus Ladekurven und Dreieckspannungsmessungen geht hervor, daß auf Platin der Gleichgewichtsbedeckungsgrad mit atomarem Wasserstoff > 0.9 ist und somit der Gleichgewichtsbedeckungsgrad mit molekularem Wasserstoff < 1 ist (2).

Einen geringen Bedeckungsgrad mit atomarem Wasserstoff beobachtet man an Gold, und an Quecksilber ist er nahe null. Aus dem hohen H_{ad} -Bedeckungsgrad resultiert unter anderem die große katalytische Aktivität von Platin.

Untersuchungen des Reaktionsmechanismus haben ergeben, daß beim Ablauf der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff folgende Teilschritte unterschieden werden können:



Vor der Dehydratisierung findet der Antransport des Hydroxoniumions aus dem wäßrigen Medium durch Diffusion und Konvektion an die Elektrodenoberfläche statt.



Nach der Entladung wird der atomare Wasserstoff an der Elektrodenoberfläche adsorbiert. Hierbei wird die Energie frei, die umgekehrt zum Aufbrechen der H-H-Bindung nötig ist. Zwei adsorbierte Wasserstoffatome rekombinieren an der Katalysatoroberfläche.



Schließlich wird der gebildeten H_2 -Moleküle von der Elektrodenoberfläche aus dem Doppelschichtbereich in die Lösung durch Diffusion und Konvektion abtransportiert. Ist der Gasdruck des gelösten Wasserstoffes höher, als der Außendruck, tritt das H_2 -Gases aus der Lösung aus.



Hierbei müssen die Wasserstoffbrückenbindungsenergien und die Oberflächenspannung überwunden werden. Ein Gasaustritt erfolgt jedoch nur dann, wenn der Gasdruck in der Lösung mindestens Atmosphärendruck entspricht oder bei vermindertem Außendruck.

Die Reaktionen 1 - 5 sind umkehrbar und führen dann zur H_2 -Oxidation. Die Reaktionsfolge



wird als Volmer-Tafel-Mechanismus bezeichnet.

(Zuerst ein elektrochemischer Teilschritt, dann ein chemischer Teilschritt).

Er entspricht in seinem Reaktionsablauf dem Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus (4). Die Adsorption von zwei voneinander unabhängigen Teilchen an der Oberfläche ist hierbei das charakteristische Merkmal des Mechanismus, gefolgt von der Reaktion der beiden Adsorbat-Teilchen an der Oberfläche.

Die Reaktionsfolge



wird als Volmer-Heyrowsky-Mechanismus bezeichnet.

(Zwei elektrochemische Teilschritte).

Dieser Mechanismus entspricht in seinem Verlauf dem Eley-Rideal-Mechanismus (4). Es wird nur ein Teilchen an der Oberfläche adsorbiert. Dieses adsorbierte Teilchen reagiert mit einem zweiten nicht-adsorbierten Teilchen zu einem adsorbierten Produkt.

Wasserstoffoxidation und -entwicklung laufen bei schnellem Stofftransport an geeigneten Elektrokatalysatoren bereits bei relativ geringen Überspannungen mit hohen Stromausbeuten ab. Beispiele von erheblicher technischer Bedeutung sind die Wasserstoffoxidation an platinkatalysierten Gasdiffusionselektroden in Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen oder die Wasserstoffentwicklung z.B. an Stahlkathoden in Wasserelektrolysezellen.

Die Höhe der Überspannung ist wesentlich von der Art des Elektrodenmaterials und dessen Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Außerdem ist die Temperatur und das Verhältnis von Stromstärke zur Elektrodenoberfläche (Stromdichte) wichtig. Allgemein sind die Überspannungswerte bei Metallabscheidungen deutlich geringer als bei Reaktionen bei denen Gase an den Elektroden entstehen.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Überspannungen von Wasserstoff an verschiedenen Elektrodenmaterialien in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt.

Elektrodenmaterial	Stromdichte 1 mA/cm²	Stromdichte 10 mA/cm²	Stromdichte 100 mA/cm²
Pt (platiniert)	- 20 mV	-40 mV	-50 mV
Pt (blank)	- 120 mV	-230 mV	-350 mV
Graphit	-600 mV	-780 mV	-970 mV
Quecksilber	-940 mV	-1040 mV	- 1150 mV

Tabelle 1: Überspannungen von Wasserstoff in mV in Abhängigkeit von der Stromdichte (2).

2.1.4 Die elektrochemische Oxidation von organischen Verbindungen

Die elektrochemische Oxidation von niedermolekularen C,H,O-Verbindungen wie Methanol und Ameisensäure sind Beispiele für vielstufige und komplexe Elektrodenreaktionen (2). Die Oxidation führt in saurem Elektrolyten zu Kohlendioxid, und in alkalischem Elektrolyten zu Carbonat. Sie kann aber auch unvollständig sein und bei den Zwischenprodukten stehenbleiben.

Die Reaktionswege und Mechanismen sollen am Beispiel der Oxidation von Ameisensäure an einer Platinelektrode in 1 N H₂SO₄ (aq) als Grundelektrolyten bei Raumtemperatur erläutert werden. Dazu ist in Abbildung 2 das entsprechenden Cyclovoltammogramms zur Veranschaulichung dargestellt.

Prinzipiell sind die Stromdichtewerte der platinkatalysierten Ameisensäureoxidation größer als die der Methanoloxidation und auch größer als die der Formaldehydoxidation. Die Methanoloxidation hat hierbei das größte technische Interesse, sie ist jedoch auch die komplizierteste der drei Reaktionen.

Das Endprodukt des elektrokatalytischen Oxidationsprozesses ist in allen drei Fällen Kohlendioxid.

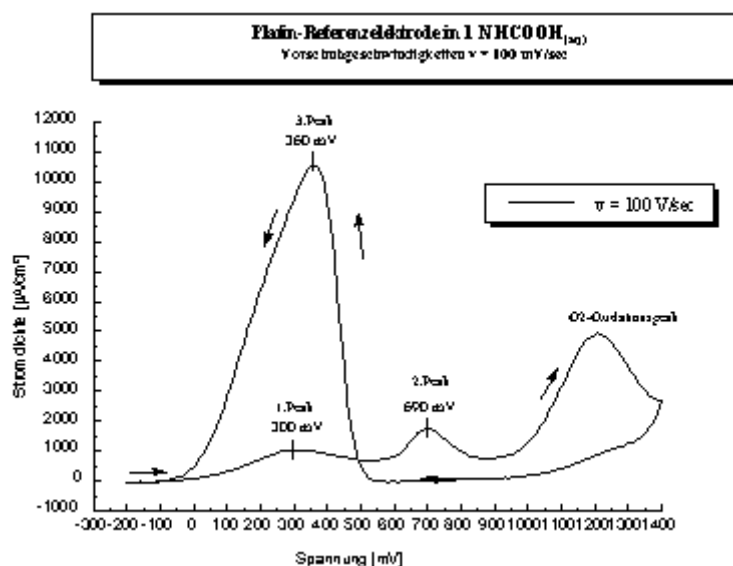
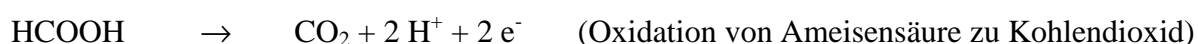
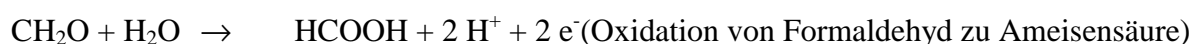
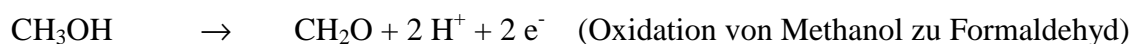


Abbildung 2: Cyclovoltammogramm einer Platinelektrode in 1 n HCOOH(aq) / 1 n H₂SO₄ (aq), $v = 100 \text{ mV/sec}$, RT, SCE.

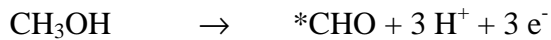
Die Reaktionsmechanismen sollen für Methanol und Ameisensäure erläutert werden, da beide an einigen Stellen identisch sind. Bei der Oxidation von Methanol konnten in sehr geringen Konzentrationen Formaldehyd und Ameisensäure als Zwischenprodukte nachgewiesen werden (2).

Das führte zum Vorschlag des folgenden Reaktionsweges:



Andere Untersuchungen an Methanol und Ameisensäure haben gezeigt, daß die Oxidation auch über radikalische Zwischenschritte ablaufen kann, der analytische Nachweis der Radikale steht jedoch noch aus.

Im ersten Schritt der Methanoloxidation würden dabei 3 H-Atome abgebaut und ein *CHO-Radikal gebildet:

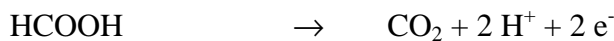
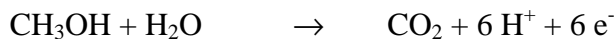


Im Fall von Ameisensäure bildet sich intermediär das *COOH-Radikal:



Radikalische Zwischenprodukte können als fest adsorbierte Spezies die Reaktion blockieren. Bei ausreichender Überspannung im Spannungshinlauf reagieren sie aber im Sauerstoffbereich ebenfalls zu Kohlendioxid.

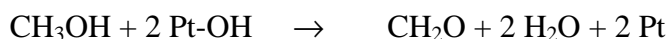
Unabhängig vom genauen Reaktionsweg ergeben sich folgende Elektroden-Brutto-Reaktionen:



Um einen raschen Überblick über die Reaktionswege zu erhalten, eignen sich insbesondere Dreieckspannungsdiagramme.

Beim Potentialhinlauf in Abbildung 2 erkennt man, daß im Gebiet des Wasserstoffbereichs (mit Überspannungen von -200 mV bis +100 mV gegen SCE) der Oxidationsprozess durch Adsorption von Wasserstoff gehemmt ist. Erst oberhalb von +600 mV SCE findet eine merkliche Oxidation statt. D.h. also gegen Ende des Doppelschichtbereiches der Platinelektrode und beginnender Oberflächenbelegung mit Sauerstoffchemisorbat Pt-OH/Pt-O (vgl. hierzu das Deckschichtdiagramm von Platin in Abbildung 1). Eine weitere Stromwelle beginnt bei +1000 mV, d.h. im Bereich der Oberflächenbelegung mit Pt-O. Zur Erklärung dieser Oxidationsströme wird angenommen, daß eine chemische Reaktion zwischen den C,H,O-Spezies und der Chemisorptionsschicht eintritt.

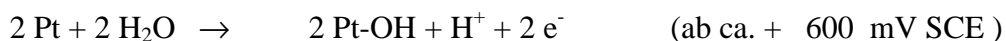
Erläuterung dieses Reaktionsverlaufes am Beispiel der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd:



oder



Der Stromfluß wird dabei durch die elektrochemische Nachlieferung des Chemisorbats aufrecht erhalten:



Insgesamt hat also die Oxidation des Methanols zum Formaldehyd unter katalytischer Beteiligung der Platinmetalloberfläche stattgefunden:

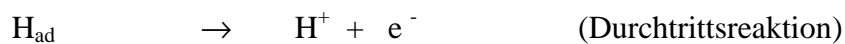


Für die Annahme dieses auch leicht auf andere C,H,O-Verbindungen übertragbare Reaktionsschemas spricht die Tatsache, daß die im Bereich der Pt-OH/Pt-O-Belegung auftretenden Stromwellen nicht adsorbatspezifisch sind. Bei allen drei Verbindungen Formaldehyd, Methanol und Ameisensäure haben die charakteristischen Reaktionspeaks

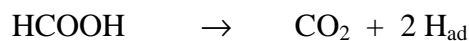
gleiche Potentiallagen. Darüber hinaus findet man an Goldelektroden unter analogen Bedingungen keinen für eine Reaktion charakteristischen Peak unterhalb von + 1000 mV SCE, da erst oberhalb dieses Potentials an Gold eine Sauerstoffbelegung einsetzt. Die Ausbildung einer Platinoxidschicht ist somit reaktionsbestimmend.

Im Spannungsrücklauf der Stromdichte- Spannungs- Diagramme einer Platinelektrode (Abbildung 2) wird erst im Potentialbereich unterhalb + 650 mV wieder ein anodischer Strom beobachtet. D.h. also, erst nach einem weitgehenden Abbau der Sauerstoffbelegung findet der Umsatz statt. Es muß somit ein anderer Mechanismus ablaufen, als im Potentialhinlauf.

Nach vollzogener Sauerstoffreduktion unterhalb von + 50 mV (vgl. hierzu Abbildung 1) ist die Oberfläche von allen Substanzen befreit und es sollte die potentialbestimmende Durchtrittsreaktion ablaufen



mit vorhergehender Abspaltung von Wasserstoff aus dem anwesenden C,H,O-Molekül:



Aufgrund der adsorptiven Belegung mit inaktiven Adsorbaten (entweder C,H,O-Zwischenprodukte und/oder die radikalischen Zwischenprodukte), ist die Reaktion bereits vor Erreichen des Wasserstoffbereiches beendet - erkennbar daran, daß zwischen 0 mV und -200 mV im Potentialrücklauf in Abbildung 2 keine Stromwellen mehr auftreten.

Unabhängig davon, ob die Oxidation über die Reaktion des Moleküls mit dem Sauerstoffchemisorbat des Platins Pt-OH/PtO oder über die zuletzt beschriebene Wasserstoffabspaltungsreaktion aus dem C,H,O-Molekül verläuft - die Reaktion greift immer an dem -kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatom des zu oxidierenden Moleküls an.

Demgemäß sind tertiäre Alkohole, Ketone und Carbonsäuren - mit Ausnahme der Ameisensäure - elektrochemisch inaktiv (2).

2.1.5 Der Einfluß bevorzugter Kristallorientierungen des Elektrodenmaterials auf die Elektrokatalyse

Die Oxidation von Ameisensäure stellt sowohl als Gasphasenreaktion als auch bei der Elektrokatalyse eine wichtige Reaktion dar (2, 17). Die Oxidation von kleinen organischen Molekülen wie HCOOH, HCHO oder CH₃OH sind typische elektrokatalytische Reaktionen, die durch starke Adsorptionsprozesse vor dem eigentlichen Ladungstransfer bestimmt werden (2). Der Oxidationsmechanismus wird außerdem komplizierter durch Intermediate, die in Nebenreaktionen gebildet werden und ebenfalls adsorptiv stark an der Oberfläche gebunden werden.

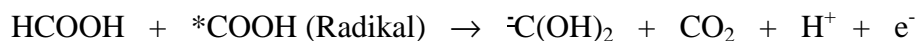
Diese Nebenprodukte entstehen bei folgendem Reaktionablauf, wie er in der Fachwelt (23, 24, 36, 38, 39) als Oxidationsmechanismus diskutiert wird:

Das Radikal *COOH reagiert mit dem auf der Platinoberfläche adsorbierten Wasserstoff und bildet sehr stark adsorbierende Intermediate wie z.B. C-OH mit einer Dreifachbindung an die Oberfläche. D.h., dieses Intermediat blockiert durch seine Adsorption drei aktive Oberflächenzentren.

Das Intermediat C-OH kann außerdem bei Potentialen unterhalb 0,9 mV RHE (0,7 mV SCE) nicht oxidativ entfernt werden. Wird die Ameisensäureoxidation nicht bis nahe dem Sauerstoffreduktionsbereich, beginnend bei 1,2 mV RHE (1,0 mV SCE), gefahren, bleibt die Oberfläche durch dieses Intermediat für weitere Reaktionen blockiert.

Das ist der Hauptgrund für die niedrige Aktivität von Platin bei der Ameisensäure- bzw. Methanolreaktion als Anoden in Brennstoffzellen (11).

Durch eine Disproportionierungsreaktion kann ein weiteres stark adsorbierendes Intermediat (38, 39) entstehen:



Dieses Intermediat benötigt zwei Adsorptionsstellen und trägt zusätzlich zur Abnahme der Platinkatalyseaktivität bei.

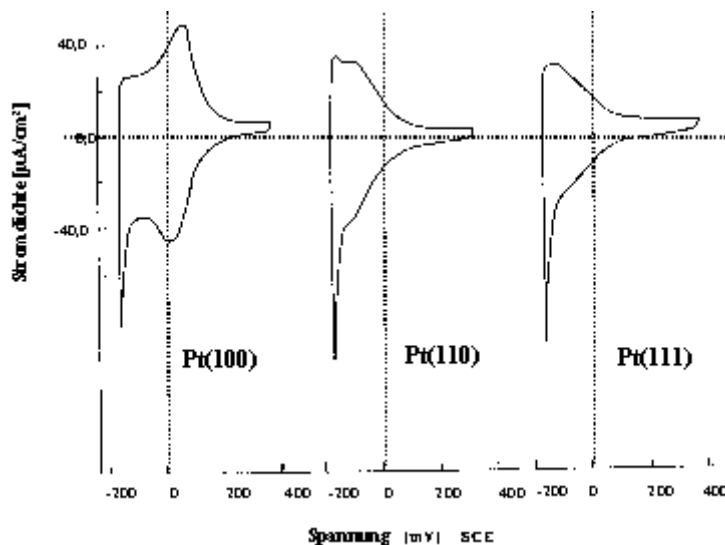


Abbildung 3: Zyklovoltammogramme der Wasserstoffadsorptionsregionen an drei Platineinkristallebenen in 1 M HClO₄ (aq) bei $v = 50 \text{ mV/sec}$ (39).

Zur Aufklärung der katalytischen Aktivität von Platin sind von verschiedenen Arbeitsgruppen Wasserstoffadsorptionsversuche und elektrokatalytische Oxidationsexperimente an Platineinkristalloberflächen durchgeführt worden (14-25, 37-39).

Die Ergebnisse belegen, daß die drei wichtigsten Platinkristallebenen unterschiedlich stark mit Wasserstoff belegt werden und daß der Wasserstoff an der Oberfläche verschiedenartig adsorbiert wird (vgl. Abbildung 3) (39).

Die Platin(100)-Einkristallebene weist die größte Wasserstoffbelegung auf und die Platin(111)-Einkristallebene die geringste Wasserstoffbelegung. Die Entstehung von fest adsorbierenden Intermediaten ist von der Stärke der Wasserstoffbelegung abhängig (38). Aus diesem Grund bilden sich an der Platin(111)-Ebene kaum fest adsorbierte Intermediate aus und an der Platin(100)-Ebene findet eine besonders starke Belegung mit Intermediaten statt.

Die Untersuchungen zur Wasserstoffbelegung von Platineinkristalloberflächen deuteten erstmals darauf hin, daß die Oberflächenreaktionen elektrokatalytischer Prozesse stark von der Orientierung und kristallographischen Beschaffenheit der Platinoberflächen abhängen. Dies wurde durch zahlreiche Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen bestätigt (38, 40, 47).

Das in Abbildung 1 dargestellte Deckschichtdiagramm einer polykristallinen Platinelektrode im Schwefelsäureelektrolyten zeigt zwei Arten von adsorbiertem Wasserstoff (2), gekennzeichnet durch die zwei Peaks im Wasserstoffbereich. Der Vergleich von Abbildung 3 (Deckschichtdiagramme der Platineinkristallebenen im Wasserstoffbereich) mit Abbildung 1 zeigt, daß sich der Einfluß der Platin (100)-Ebene bei polykristallinem Elektrodenmaterial durch den zweiten Wasserstoffpeak nahe 0 mV SCE äußert und der erste Wasserstoffpeak in Abbildung 1 bei ca. -150 mV SCE auf den Einfluß der Platineinkristallebenen (111) und (110) zurückzuführen ist.

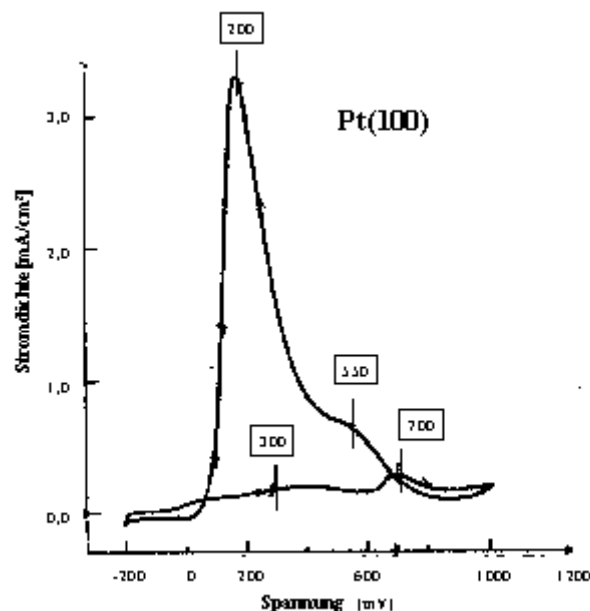


Abbildung 4: Oxidation von 0,5 M HCOOH(aq) an einer Platin(100)-Einkristalloberfläche. Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mV/sec}$ (38).

Der Einfluß der drei wichtigsten Kristallebenen von Platin auf die elektrokatalytische Ameisensäureoxidationreaktion wurde durch Untersuchungen an Platin-Einkristallen festgestellt (39).

In den Abbildungen Abbildung 4 bis Abbildung 6 sind die Oxidationskurven dieser drei Platin-Einkristalloberflächen Platin(111), Platin(110) und Platin(100) im Ameisensäureelektrolyten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/sec dargestellt.

Die Zyklovoltammogramme beginnen im Wasserstoffbereich bei -200 mV SCE und erstrecken sich bis 1,0 mV SCE. Die Messungen beginnen somit im Wasserstoffbereich und enden vor dem Sauerstoffbereich. D.h., eine Belegung mit Wasserstoff ist möglich, aber eine vollständige Oberflächenreinigung im Sauerstoffoxidationsbereich findet nicht statt.

In Abbildung 4 ist bis 600 mV SCE im Potentialhinlauf kein deutlicher Peak zu erkennen. Das Hauptmerkmal der Platin(100)-Ebene ist die Blockierung der Ameisensäureoxidationsreaktion im Hinlauf bis 600 mV SCE (37, 38). Der Peak bei 300 mV, welcher der Platin(111)-Ebene zugerechnet wird, ist unterdrückt.

Bei 700 mV SCE tritt ein kleiner Peak in Erscheinung. Er wird durch die Oxidation adsorbierter Intermediate auf der Oberfläche hervorgerufen. Im Rücksweep erkennt man vor dem scharfen Peak bei 200 mV SCE bei 550 mV SCE eine Schulter, die hauptsächlich der Platin (110)-Ebene zugeschrieben wird.

Der kleine Peak bei ca. 700 mV SCE entspricht der Oxidation des dreifach adsorbierten Intermediates C-OH (vgl. hierzu Kapitel 2.1.4). Dieses Intermediat ist besonders stark adsorbiert, und wird erst bei einem Potentialwert von > 700 mV SCE oxidativ entfernt. Seine Entstehung ist zwingend an die Belegung der Oberfläche mit Wasserstoff gebunden (38, 39). Aus diesem Grund fehlt dieser Peak auch in Abbildung 6 der Platin(111)-Einkristallebene. Diese Ebene zeichnet sich durch eine besonders geringe Belegung mit Wasserstoff aus (38,39).

Die Oberfläche liegt nach dem Umkehrpunkt bei 1000 mV SCE gereinigt vor, so daß im Rücksweep der eigentliche Reaktionsumsatz stattfindet. Der Peak bei 200 mV SCE im Rücklauf ist der eigentliche Oxidationspeak der Reaktion und seine Höhe und Größe ist ein Maß für die katalytische Aktivität.

Bei der Methanoloxidation und der Formaldehydoxidation zeigt die Platin(100)-Einkristallfläche ein anderes Kurvenbild (36).

Das Cyclovoltammogramm der Ameisensäureoxidationskurve einer Platin(110)-Einkristallebene ist in Abbildung 5 dargestellt. Es bewegt sich ebenfalls im Potentialbereich von -200 mV SCE bis 1,0 mV SCE.

Eine starke Blockierung der Oxidation im Hinsweep ist bei der Platin(110)-Ebene nicht vorhanden. Bei 300 mV SCE tritt ein Peak von mittlerer Höhe auf, welcher der Platin(111)-Ebene zugerechnet wird. Diesem Peak schließt sich ein wesentlich kleinerer Peak bei 700 mV SCE an. Er entspricht, wie bereits erwähnt, der Oxidation des an der Oberfläche dreifach adsorbierten Nebenproduktes C-OH.

Nach dem Durchlaufen des oberen Umkehrpotentials von 1000 mV liegt die Oberfläche von Nebenprodukten gereinigt und im aktiven Zustand vor. Der eigentliche Oxidationsprozess findet bei 550 mV SCE im Rücklauf statt. Die Schulter bei 200 mV am Ende des Hauptoxidationspeaks wird der Platin(100)-Ebene zugeschrieben. Charakteristisch für die Platin (110)-Einkristallebene ist somit der Oxidationspeak bei 550 mV.

Das Kurvenbild der Platin(111)-Einkristallebene ist in Abbildung 6 dargestellt.

Es zeigt im Hinsweep wie im Rücksweep einen deckungsgleichen Verlauf mit einem einzigen Peak bei 300 mV. Charakteristisch für die Platin(111)-Ebene als Hauptaufwuchsrichtung im polykristallinen Platinmetall ist das weitgehende Fehlen der Blockierung der Oxidationsreaktion im Hinsweep durch adsorbierte Intermediate (38, 39). Aufgrund der

geringen Belegung dieser Oberfläche mit Wasserstoff findet kaum eine Bildung blockierender Intermediate statt. Daher fehlt auch der "Reinigungsreaktionspeak" bei 700 mV SCE.

Entsprechend den Stromdichtewerten der Hauptoxidationspeaks von Platin(111), (110) und (100) in Abbildung 4, 5, und 6 zeigt die Platin(111)-Ebene den kleinsten Oxidationspeak mit einer Höhe von 1,65 mA/cm² bei 300 mV. Der Hauptoxidationspeak von Platin(110) erreicht eine Höhe von 2,0 mA/cm² bei 550 mV und der Hauptoxidationspeak von Platin(100), erreicht eine Höhe von 3,25 mA/cm² bei 200 mV.

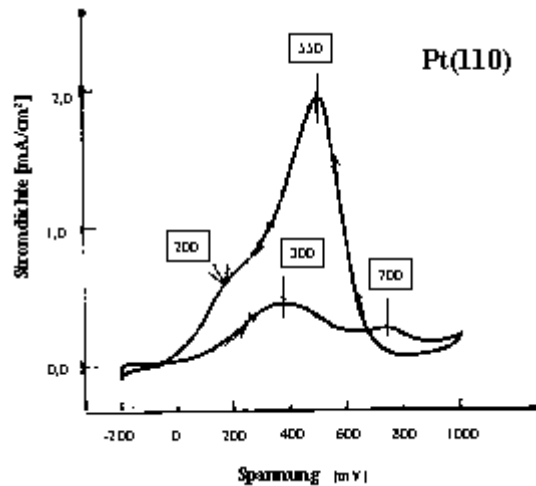


Abbildung 5: Oxidation von 0,5 M HCOOH(aq) an einer Platin(110)-Einkristalloberfläche. Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mV/sec}$ (38).

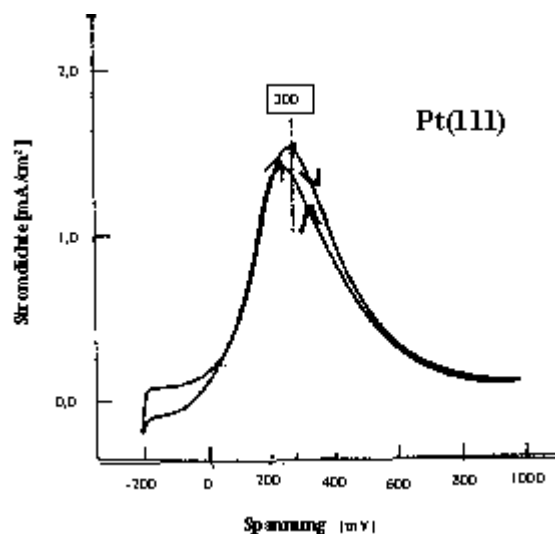


Abbildung 6: Oxidation von 0,5 M HCOOH(aq) an einer Platin(111)-Einkristalloberfläche. Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mV/sec}$ (38).

Wird die katalytische Aktivität der einzelnen Platinkristallebenen auf die Größe und Höhe der Stromdichtewerte bezogen, so ergibt sich aus den Einkristallexperimenten bei gleichen Bedingungen folgendes Ergebnis:

Größe des Reaktionsumsatzes: Platin(100) > Platin(110) > Platin(111)

Die Platin(100)-Ebene ist nach dem oxidativen Reinigungsprozess oberhalb 700 mV SCE die Ebene mit der größten elektrokatalytischen Aktivität. Dann folgt die Ebene Platin(110) und die Platin(111)-Ebene zeigt die geringste elektrokatalytischen Aktivität.

Entscheidend für die Erfassung der tatsächlichen Reaktivität der Kristallebenen ist jedoch, daß sich diese Reihenfolge auf den elektrochemischen Umsatz im zykl voltammtrischen Potentialrücklauf nach einem oxidativen Reinigungsprozess bezieht.

Denn aufgrund der großen Reaktivität, ist die Platin(100)-Ebene auch in Bezug auf die Belegung mit Wasserstoff die reaktivste Ebene (14-25). Sie ist daher am stärksten mit blockierenden Intermediaten im Potentialhinlauf belegt. Die Ebene Platin(110)-Ebene nimmt wieder eine Mittelstellung ein, und die Platin(111)-Ebene zeigt aufgrund ihrer geringste Wasserstoffadsorption (38,39) praktisch keine Belegung durch blockierende Intermediate im Potentialhinlauf.

In Bezug auf den elektrokatalytische Gesamtumsatz bei der Ameisensäureoxidationsreaktion ergibt sich daher für die Platin(111)-Ebene die größte Reaktivität (38).

Sie dominiert den Oxidationsprozess, weil sie am wenigsten durch blockierende Intermediate gehemmt wird. Aufgrund dieser geringen Blockierung bestimmt sie den Oxidationsprozess auch in polykristallinen Platinmetalloberflächen. Die Platin(110)-Ebene nimmt hierbei wieder eine Mittelstellung ein, und die Ebene Platin(100) spielt nur eine untergeordnete Rolle.

In Bezug auf die Reaktivität der einzelnen Ebenen bei der elektrochemischen Ameisensäureoxidationsreaktion unter Praxisbedingungen ergibt sich somit die umgekehrte Reihenfolge, wie für die Größe des Reaktionsumsatzes (nach einem Reinigungsprozess):

Größe der Reaktivität: Platin(111) > Platin(110) > Platin(100)

Die statistische Verteilung der einzelnen Kristallebenen im polykristallinen Platinmetallblech beträgt:

Platin(100) : Platin(110) : Platin(111)
31 % : 53 % : 100 %

Die Kristallebene, die gereinigt den größten Reaktionsumsatz zeigt, liegt somit mit dem geringsten prozentualen Anteil vor.

Umgekehrt betrachtet, stellt die Kristallebene, welche den Oxidationsprozess aufgrund der größten Reaktivität beherrscht, die Hauptaufwachsrichtung dar.

Für die Herstellung neuer, reaktiver Platinkatalysatoren liegt daher der Gedanke nahe, durch Verschiebung der Kristallebenenverteilungen, die katalytische Aktivität oder, noch wichtiger, die Selektivität des Platins gegenüber der Ameisensäureoxidationsreaktion oder ähnlicher Reaktionen zu verändern.

Abbildung 7 zeigt das Cyclovoltammogramm einer polykristallinen Platinelektrode im Ameisensäureelektrolyten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/sec. (Als Beschriftungen werden später im Text die Millerschen Indices (4, 5) Platin (220) an Stelle von Platin (110) und Platin(200) an Stelle von Platin(100) verwendet.)

Der Vergleich von Abbildung 7 mit den Kurven der einzelnen Einkristalle (Abbildung 4 bis Abbildung 6) zeigt, daß der Peak bei 700 mV SCE charakteristisch für die Platin(110)-Fläche und für die Platin(100)-Fläche ist, da nur bei diesen beiden Einkristallebenen ein Peak an dieser Stelle im Potentialhinlauf auftritt. Der Peak bei 700 mV SCE bleibt von der Platin(111)-Ebene unbeeinflusst.

Der Peak bei ca. 300 mV im Hinlauf und der Peak bei ca. 360 mV SCE im Rücklauf in Abbildung 7 entsprechen allein dem Beitrag der Platin(111)-Ebene. Die Verschiebung zu einem höheren Potentialwert im Rücklauf wird durch den Einfluß der Platin(110)-Ebene bedingt.

Die Platin(100)-Ebene, deren Hauptpeak in Abbildung 4 bei 200 mV SCE erscheint, tritt bei der polykristallinen Platinelektrode nicht mit einem einzelnen Reaktionspeak in Erscheinung sondern lediglich mit einer Schulter im Hauptreaktionspeak bei ca. 200 mV SCE (36).

Auch die Platin(110)-Ebene zeigt in polykristallinem Platinblech keinen einzelnen Reaktionspeak (36). Der für diese Kristallebene bei einer Einkristalloberfläche charakteristische Hauptreaktionspeak bei ca. 550 mV SCE im Rücklauf tritt nicht in Erscheinung. Um die Beiträge der einzelnen Kristallebenen in einer polykristallinen Platinmetallelektrode zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7 die zu erwartenden Potentiallagen gekennzeichnet.

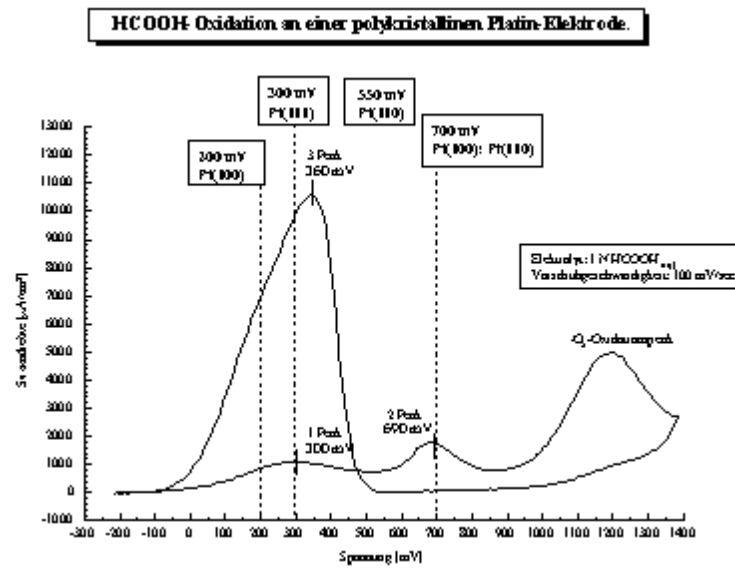


Abbildung 7: Cyclovoltammogramm einer polykristallinen Platin-Elektrode in 1 n HCOOH(aq). Vorschubgeschwindigkeit $v = 100 \text{ mV/sec}$.

2.2 Grundlagen der Ionenstrahltechnik

2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Unter Ionenstrahlverfahren werden alle Verfahren zusammengefasst, bei denen energiereiche Ionen aus einer Ionenquelle extrahiert und dann auf ein Substrat beschleunigt werden (58, 71, 73). Handelt es sich um ein unbeschichtetes Substrat in das die Ionen eintreten, so spricht man von Ionenimplantation. Treffen die Ionen auf eine dünn beschichtete Oberfläche, und reicht die Energie der Ionen aus die Schicht zu durchdringen, so spricht man von Ionenstrahlmischen. Der Grenzbereich Schicht/Substrat wird dabei modifiziert. Wird eine aufgedampfte Schicht während des Aufwachsens mit einem Ionendstrahl bombardiert, spricht man von ionenstrahlgestützter Beschichtung (engl. IBAD, Ion Beam Assisted Deposition) oder auch dynamischen Mischen.

In der folgenden Abbildung 8 sind diese Vorgänge schematisch dargestellt.

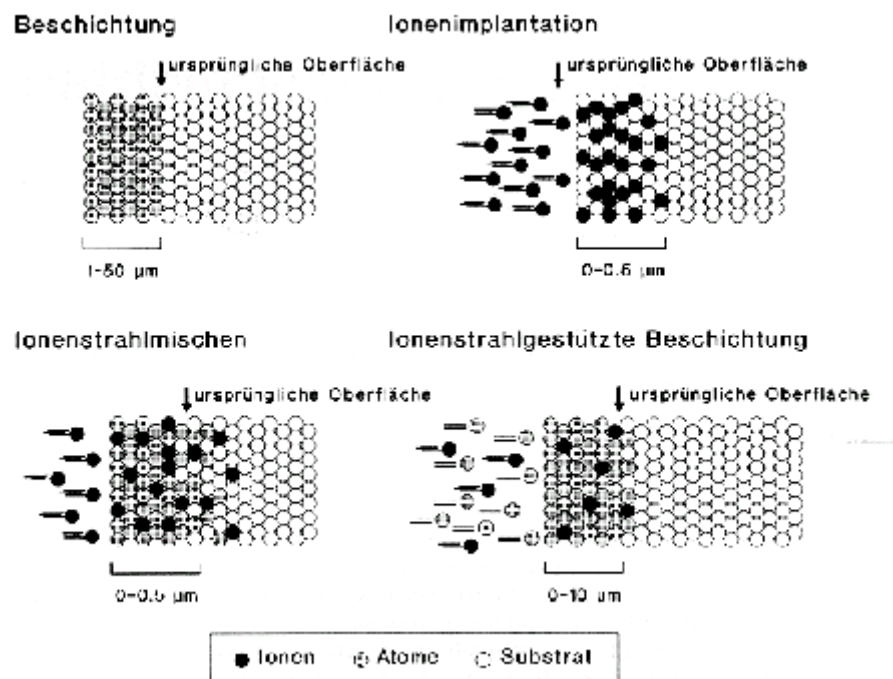


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Ionenstrahlverfahren

Bei der Ionenimplantation werden modifizierte Schichtdicken von $1\ \mu\text{m}$ erreicht. Etwa die gleichen modifizierten Schichtstärken werden bei dem Ionenstrahlmischen erzielt. Die Ionenimplantation wird u.a. in der Halbleiterfertigung angewandt, zur definierten Dotierung mit Fremdatomen. Die entstehenden oberflächennahen Schichten können bis zu 50 Atom-% an Fremdelementen enthalten. Deren Tiefenverteilung entspricht grundsätzlich einer Gaußverteilung, jedoch kann durch geeignete Maßnahmen auch eine weitgehend uniforme Verteilung mit einer mittleren Eindringtiefe erzielt werden.

Die Eindringtiefe und damit die Dicke der dotierten Schicht ist von der Energie und der Masse der Ionen abhängig. Typische Eindringtiefen sind 10 bis 100 nm. Die Ionenimplantation ist also streng genommen ein Dotierungsverfahren, mit dem Metalle mit

dünnen, metastabilen oder amorphen Legierungs- bzw. Verbindungsschichten von extrem guter Haftfestigkeit versehen werden können.

Beim Ionenstrahlmischen muß zunächst eine dünne Beschichtung mittels eines der üblichen Verfahren wie PVD (engl., Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition) oder Galvanik aufgebracht werden. In einem zweiten Verfahrensschritt wird diese Beschichtung dann mittels eines Ionenstrahls mit dem Substrat vermischt. Dabei ist eine vollständige Durchmischung möglich, so daß sogar Legierungsschichten entstehen können. Es ist jedoch auch möglich, nur die Grenzschicht Metall/Beschichtung zu durchmischen, und so allein die Haftfestigkeit zu beeinflussen. Man spricht im letzten Fall von Grenzschicht- oder Interfacemischen. Beim Ionenstrahlmischen kann der Fremdatomgehalt der Oberflächenschicht höher als 50 Atom-% werden.

Sowohl für die Ionenimplantation als auch für das Ionenstrahlmischen ist ein Beschleuniger notwendig, wie er in Abbildung 9 schematisch dargestellt ist.

Ein Beschleuniger besteht aus einer meist auf Hochspannung liegenden Ionenquelle, einer Extraktions- oder Beschleunigungsstrecke und einer auf Grundpotential liegenden Bestrahlungskammer. In ihr sind Targethalter, Probenhalter, Faraday-Cup und andere Instrumente untergebracht. Die Ionenquelle muß je nach Art der gewünschten Ionenart und Ionenintensität gewählt werden. Sollen Metallionen und sehr viele verschiedene Arten von Ionen beschleunigt werden, muß die Anlage über ein Magnetsystem verfügen, um unerwünschte Begleitionen zu separieren. Für eine Implantation sollte der Beschleuniger mindestens 60 keV liefern und für Ionenstrahlmischen Energien nicht unter 150 keV. Die resultierenden Ionenintensitäten bewegen sich zwischen 10 μA und 100 mA, je nach Ionenquelle und Ionenart.

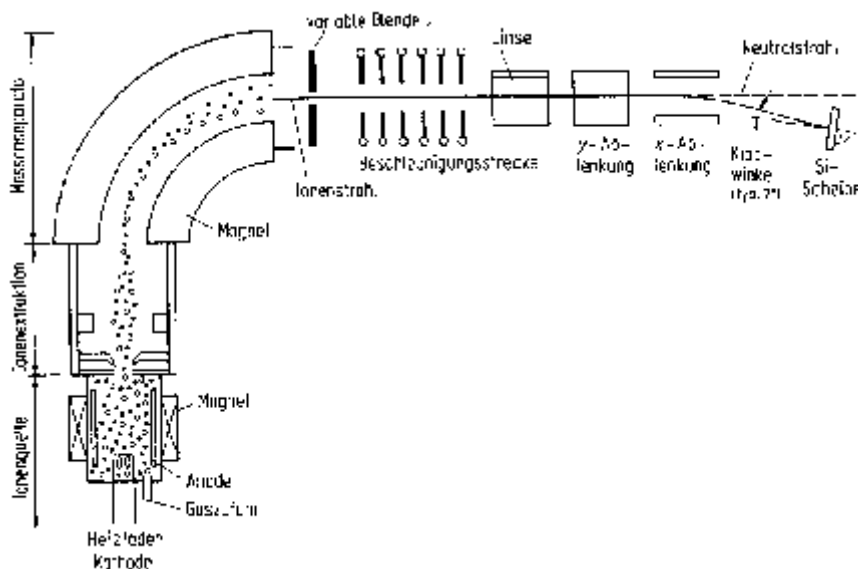


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Ionenbeschleunigers mit Ionenquelle, Extraktion, Magneten, Beschleunigerstrecke und Targetstation (81).

Beim dritten vorgestellten Ionenstrahlverfahren, der ionenstrahlgestützten Beschichtung, wird ein gerichteter Strahl von Ionen definierter Energie unter einem bestimmten Winkel auf ein Substrat gerichtet, während eine definierte Anzahl Atome des Verdampfermaterials ebenfalls auf der Oberfläche auftrifft. Es handelt sich also um einen Prozess gut definierter Bedingungen.

Je nach aufgedampften Material sind Schichtstärken bis 10 μm möglich. Das Verhältnis auftreffender Ionen zu auftreffenden Atomen aufgedampften Materials wird als Ion-zu-Atom-

Verhältnis I/A bezeichnet. Die auftreffenden Ionen werden mit Hilfe eines Faraday-Cup-Systems erfaßt. Die verwendeten Ionenstromdichten können von $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ bis mA/cm^2 reichen. Die auftreffenden Atome werden mit Hilfe eines Schwingquarz-Meßsystems erfaßt. Die hierbei angezeigte Aufdampfgeschwindigkeit gibt das Schichtwachstum pro Zeit an. Übliche Einheiten sind nm/sec bzw. $\text{\AA}/\text{sec}$ bei sehr langsam aufwachsenden Schichten.

Für die ionenstrahlgestützte Beschichtung gibt es eine Reihe von apparativen Möglichkeiten, die in Abbildung 10 skizziert sind (77).

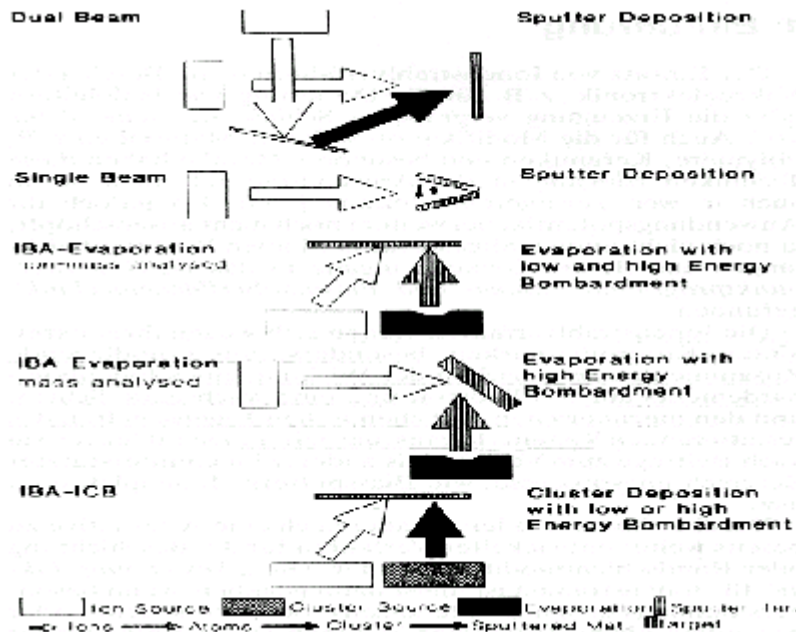


Abbildung 10 Verschiedene Möglichkeiten der Quellenanordnung beim ionenstrahlgestützten Beschichten (77).

Entweder man verwendet die sogenannte "dual-beam"-Technik, bei der der Strahl einer Ionenquelle auf ein Sputtertarget gerichtet wird, und die zweite Ionenquelle die aufwachsende Schicht mit Ionen bombardiert. Oder man kombiniert eine thermische bzw. Elektronenstrahlverdampfung mit einer Ionenquelle. Bei der letzten Möglichkeit kann man als Ionenquelle entweder einen Ionenbeschleuniger verwenden, mit dem Vorteil einen massenselektierten Ionenstrahl zu haben, oder eine andere beliebige Ionenquelle mit dem Vorteil eines größeren Strahldurchmessers und eines höheren Ionenstromes. In Abbildung 11 sind schematisch "dual-beam"-Anlage und eine Kombination aus Ionenquelle-Elektronenstrahlverdampfer dargestellt (76, 77).

Die durch ionenstrahlgestützte Beschichtung aufgebraachten Schichten zeigen eine deutliche Verbesserung der Haftfestigkeit gegenüber konventionellen Aufdampfverfahren. Außerdem läßt sich die Struktur der Beschichtung durch die Ionenenergie und das Ion/Atom-Verhältnis I/A in weiten Grenzen beeinflussen. Das Verfahren kann mit inerten Ionen, d.h. Edelgasen, und mit reaktiven Ionen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Halogenen durchgeführt werden. Im ersten Fall findet nur eine Schichtdurchdringung statt. Im zweiten Fall wird eine Oberflächenverbindung gebildet (Oxid, Nitrid, Halogenid).

Die bei der Ionenbestrahlung entstehenden Mikrostrukturen sind von den Verfahrensparametern wie Ionenart, verwendetes Substrat, Beschichtungsmaterial, Temperatur, Ionenenergie und Ioneneinfallswinkel usw. abhängig (73).

Ionenstrahltechniken haben Relevanz für sehr viele wissenschaftlich technische Entwicklungen und Verfahren (76). Durch Ionenimplantation ist z.B. die Herstellung von

metastabilen Legierungen oder interstitiellen festen Lösungen möglich. Solche Materialien und Oberflächenvergütungen sind für die Korrosionsforschung (85) und zur Verschleißminderung bei Werkzeugen interessant. Die Verschleißminderung von hochwertigen Werkzeugen durch Stickstoffbeschuß hat bereits Eingang in die industrielle Fertigung gefunden. Die Modifizierung von Grenzflächen zur verbesserten Schichthftung wurde bereits erwähnt (76, 77). Auch die Metallisierung von Isolatoren und die Erzeugung gut haftender Metallfilme auf Metallen als Zwischenschicht für eine dickere nachfolgende galvanische Beschichtung wird durch das Grenzflächenmischen möglich (72). Das Gebiet der Halbleiterdotierung ist bereits seit langem ein Bereich aus dem Ionenstrahlverfahren nicht mehr weg zu denken sind (53, 54). Auch die Ionenlithographie (55) sei erwähnt.

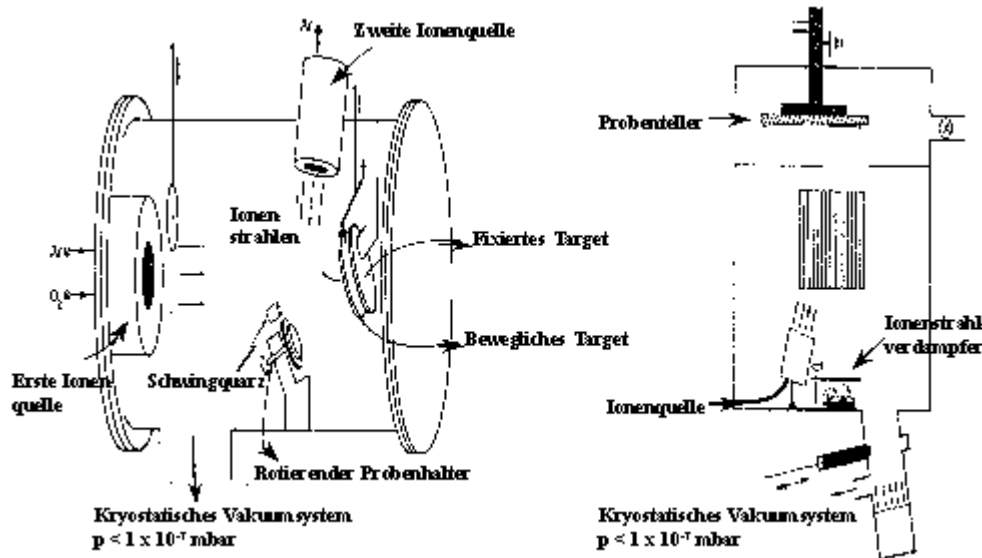


Abbildung 11: Zwei instrumentelle Konfigurationen für IBAD: links das Doppelquellenarrangement, rechts die Kombination Ionenquelle mit Elektronenstrahlverdampfer (76, 77).

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet von Ionenstrahlverfahren ist die Modifikation von Katalysatoren (56, 78).

Von der Wirkung der Ionenstrahlen auf Oberflächen von Katalysatoren sind neben den rein physikalischen Effekten wie Vergrößerung, Reinigung und Aufräuhung der Oberflächen auch die von den chemischen Eigenschaften der implantierten Elemente herrührenden spezifischen Wirkungen von besonderem wissenschaftlichem Interesse. Während die physikalischen Effekte auch durch andere Methoden wie z. B. Lasertechnik oder Sandstrahlen (57) hervorgerufen werden können, sind die erzeugten chemischen Oberflächeneffekte ein Charakteristikum der Ionenstrahltechnik bzw. der PVD-Verfahren allgemein.

Die Modifizierung von Elektrokatalysatoren (78) hat ihren Schwerpunkt bei der naßchemischen Wasserstoff- und Sauerstoffreduktionsreaktion. Zum einen wegen der technischen Bedeutung dieser Reaktionen für die Brennstoffzellen-Entwicklung, zum anderen wegen der besseren Charakterisierbarkeit des Oberflächenzustandes der Proben in wäßriger Lösung als in der Gasphase. In diesem Zusammenhang sei auf Ergebnisse des Arbeitskreises Wolf auf diesem Gebiet verwiesen (57, 58, 59) aber auch auf andere Veröffentlichungen (60) im Zusammenhang mit Ionenstrahlmodifizierten Platinkatalysatoren.

2.2.2 Aufbau und Funktionsweise IBAD - Anlage

Die institutseigene Anlage zur ionenstrahlgestützten Bedampfung IBAD (Ion-Beam Assisted Deposition) wurde im Rahmen mehrerer Diplomarbeiten und einer Dissertation (75) im Arbeitskreis konstruiert und umgebaut.

Die IDAD-Anlage besteht aus einer 600l fassenden Vakuumkammer, der mittels einer Öldiffusionspumpe mit einem Durchfluß von 2500 l/min auf einen Enddruck von bis zu 2×10^{-7} mbar evakuiert werden kann. Als Ionenquelle dient ein Duoplasmatron, das Ionen mit einer Energie bis 15 keV liefert. Der Verdampfer ist ein rechnergesteuerter 2 kW-Dreitiegelverdampfer. Die Proben werden an dem Kammerdeckel auf einem drehbaren Probenteller montiert, der Verdampfer befindet sich auf dem Kammerboden zwischen Ionenquellendurchführung und Diffusionspumpendurchführung. Der wassergekühlte Schwingquartzkopf der Marke Leybold, Modell INFICON XTC2, ist leicht versetzt neben den Proben unterhalb des Abschirmbleches auf einem Trägerarm montiert.

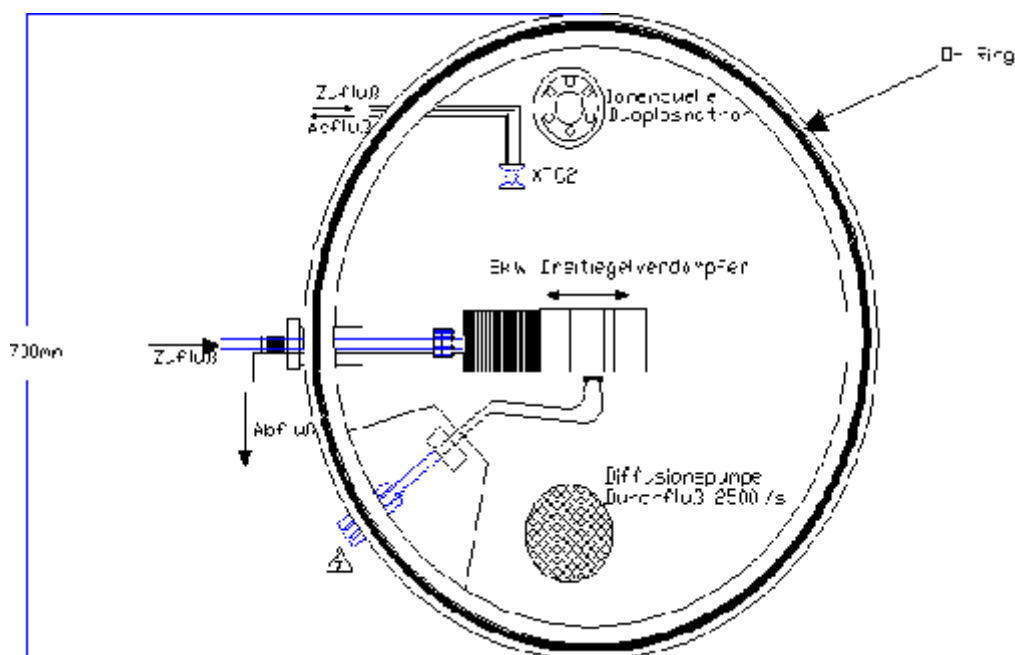


Abbildung 12: Ansicht von oben in die Vakuumkammer der IDAD-Anlage (80).

Mit diesem Schwingquartzgerät ist es möglich, die Eigenspannung des aufgedampften Materials über die sogenannte z-Ratio zu berücksichtigen. Platin weist eine sehr große Oberflächenspannung, und dem zufolge eine sehr große Eigenspannung bei aufgedampften Schichten auf. Die Eigenspannung des Platins beeinträchtigt die Schwingfrequenz des Quarzes, so daß ohne Berücksichtigung des z-Faktors das Schwingquartzsystem falsche Schichtdicken liefert.

Für ein besseres Verständnis zeigt die folgende Abbildung 13 die IBAD-Anlage in einem Seitenquerschnitt:

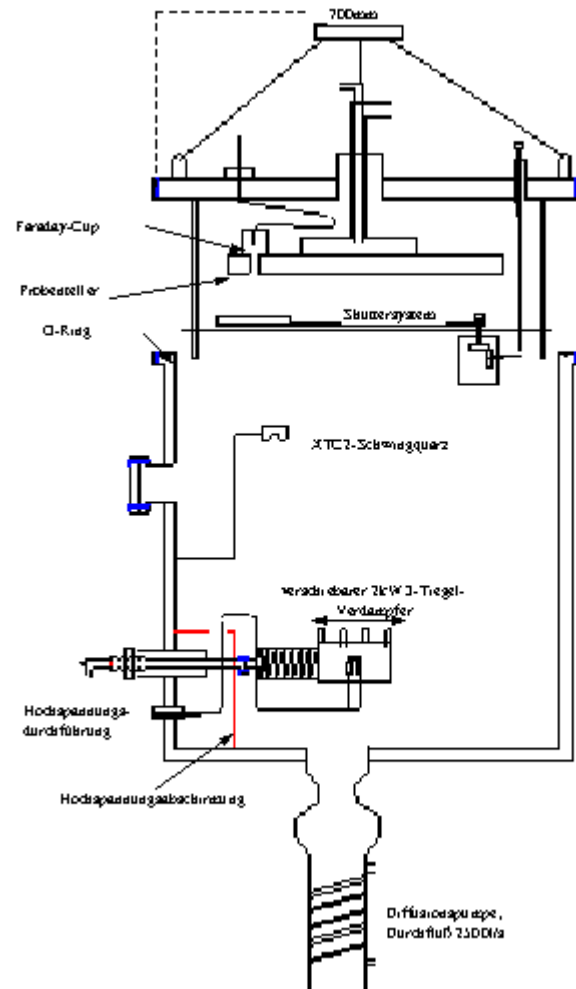


Abbildung 13: Schematischer Seitenquerschnitt durch die umgebaute IBAD-Anlage (80).

2.2.3 Aufbau und Funktionsweise Beschleuniger

Ein Ionenbeschleuniger, wie er in Abbildung 9 schematisch dargestellt ist, besteht aus folgenden Bestandteilen:

- eine Ionenquelle, in welche die zu ionisierenden Atome oder Moleküle gasförmig eingebracht werden; sie liegt in der Regel auf hohem Potential. Die Gasatome werden durch Stöße mit Elektronen ionisiert. Magnetische und elektrische Felder schließen das Plasma ein und steigern so die Ausbeute der Ionisierung.
- ein elektrisches Feld, durch das die Ionen aus der Quelle extrahiert werden.
- ein Magnetfeld, um den Strahl abzulenken und nur die erwünschten Plasmakomponenten am Target zu erhalten.
- eine variable Blende, eine Beschleunigungsstrecke und eine ionenoptische Fokussierung durch z.B. eine Quadrupollinse oder ein Elektrodenpaar.
- eine x,y-Rastereinheit aus Kondensatorplatten, mit deren Hilfe der Strahl über die Probe gerastert wird, um eine gleichförmige Ionenbestrahlung zu gewährleisten.
- eine Targetkammer, in der die Proben eingebaut sind.

Der Implantationsprozeß wird im Vakuum ausgeführt, üblicherweise bei 10^{-1} - 10^{-2} Pa in der Ionenquelle und 10^{-5} - 10^{-6} Pa in der Targetkammer.

2.2.4 Wechselwirkungen beim Bombardement von Materie mit Ionen

Bei der Bestrahlung von Materie mit Ionen kommt es prinzipiell zu zwei Wechselwirkungsprozessen. Zum einen zum Eindringen der Ionen durch die Materialoberfläche. Zum anderen werden Oberflächenatome von den auftreffenden Ionen aus dem Substrat herausgeschlagen und zerstäubt (81).

a.) Eindringen in die Materie

Die Wechselwirkungen von geladenen Teilchen beim Durchgang durch materiegefüllten Raum lassen sich in vier Klassen einteilen (81):

1. Elastische Zusammenstöße mit Atomelektronen
2. Inelastische Zusammenstöße mit Atomelektronen
3. Elastische Zusammenstöße mit Atomkernen
4. Inelastische Zusammenstöße mit Atomkernen

Durch diese Wechselwirkungen werden die einfallenden Teilchen abgelenkt und zum Teil abgebremst. Es handelt sich hier um Vielfachstreuung. Der Energieverlust durch Ladungsaustausch zwischen Ionen und Atomen wird im allgemeinen vernachlässigt.

Der Prozess 1 findet bei sehr kleinen Teilchenenergien < 100 eV statt. Die Prozesse 2 und 3 stellen die hauptsächliche Ursache des Verlustes von kinetischer Energie von einfallenden Teilchen dar. Der letzte Prozess ist nur von untergeordneter Bedeutung.

Von Bethe und Bloch (63, 64) wurde der Energieverlust pro Weglänge (dE/dx) eines geladenen Teilchens beim Durchgang durch Materie für hohe Energien berechnet. Für niedrige Energien wurde die LSS-Theorie (Lindhard-Scharff-Schiott) (61) entwickelt. Nach dieser Theorie ergibt sich der Energieverlust zu :

$$(dE/dx)_{\text{total}} = (dE/dx)_{\text{electronic}} + (dE/dx)_{\text{nuclear}}$$

D.h., der resultierende Energieverlust setzt sich additiv zusammen aus dem Energieverlust durch Stöße der Ionen mit den Elektronenhüllen des Substrates (der sogenannten electronic stopping power) und dem Energieverlust durch Kernstöße (der sogenannten nuclear stopping power). Dieser Gesamtenergieverlust ist maßgeblich für die räumliche Verteilung der Strahlenschäden im Substrat. Ebenso bestimmt die Gesamtenergie, die vom implantierten Ion pro Weeinheit abgegeben wird, die resultierende Eindringtiefe im Substrat.

Allgemein gilt, daß bei hohen Ionenenergien und /oder kleinen Ionenmassen die electronic stopping power dominiert. Bei niedrigen Ionenenergien und / oder großen Ionenmassen überwiegt die nuclear stopping power.

Prinzipiell werden durch elektronische Stöße in der Materie Atome angeregt und ionisiert. Für die Gitterstruktur der Materie bleibt das aber ohne Belang. Anders dagegen bei Kernstößen. Hierbei können getroffene Materieatome versetzt werden, wenn die Energie groß genug war, und diese können ihrerseits als sekundäre Projektile weitere Atome versetzen. Es kommt zu einer Stoßkaskade. Dies führt bei Kristallgittern zu einer Anhäufung von Leerstellen und Zwischengitterplätzen (Frenkeldefekte) und komplexen Gitterdefekten (Clusterbildung) entlang der Bahn des Ions.

Durch Integration des totalen Energieverlustes bestimmt man die mittlere Ionenreichweite. Darunter versteht man die mittlere Eindringtiefe des Fremdatoms senkrecht zur Substratoberfläche.

b.) Prinzip und Erläuterung des Zerstäubungsprozesses (engl. Sputtering)

Bei der ionenstrahlgestützten Beschichtung tritt zu dem Abscheidungsprozess des verdampften Materials auf der Probenoberfläche ein Zerstäubungsprozess in Konkurrenz. Hierbei werden bereits abgeschiedene Atome durch auftreffende Ionen aus dem Gitterverband wieder herausgeschlagen. Verantwortlich ist die durch das Ion erzeugte Stoßkaskade, welche zur Emission von Atomen aus der Oberfläche führen kann, vorausgesetzt, die durch den Stoß bedingte Energie ist größer als die Oberflächenbindungsenergie der Targetatome.

Der Zerstäubungskoeffizient („Sputterkoeffizient“), definiert als die durchschnittliche Anzahl von Targetatomen, die von jedem einfallenden Ion entfernt wird, ist die quantitative Erfassung. Er hängt ab vom Ioneneinfallswinkel, der Ionenenergie, der Ionenmasse sowie dem getroffenen Targetmaterial.

Der Zerstäubungskoeffizient kann aus Tabellen (61) für ein bestimmtes System entnommen werden. Die meisten Tabellen sind für monoelementare Targetmaterialien erstellt worden. Für die Berechnung des Sputterkoeffizienten werden verschiedene Modelle verwendet (62-66). Das am häufigsten verwendete ist das Sigmund'sche Sputtermodell, wobei hierbei ein Modell um erhaltenen experimentellen Ergebnisse herum entworfen worden ist, um noch nicht durchgeführte Sputterexperimente realistisch vorauszuerfassen.

Das Sigmund'sche Sputteringmodell (63) wurde für senkrecht einfallende monoenergetische und monoatomare Ionen auf amorphe und elektrisch leitende, defektfreie, oberflächengeglättete feste Elementartargets formuliert. Es ist somit völlig idealisiert, da die meisten Targetmaterialien polykristallin, nicht defektfrei und nach einer bestimmten Bestrahlungsdauer auch nicht mehr glatt auf der Oberfläche sind. Der anfänglich noch monoelementare Charakter des Targets geht durch Inkorporierung von auftreffenden Ionen im Verlauf der Ionenbestrahlung ebenfalls verloren. Schließlich kann das polykristalline Target eine präferentielle Vorzugsorientierung besitzen, es kann aber auch vollständig zufällige Orientierung der Kristallite besitzen. Beides kann entweder zu einer Abnahme oder einer Zunahme des Sputterkoeffizienten führen.

Entsprechend der Berücksichtigung dieser Abweichungen vom Idealzustand sind verschiedene Berechnungsmodelle entstanden, die versuchen diesen Einflüssen Rechnung zu tragen (67-70).

Die Formel für das Sigmund'sche Modell (Idealbedingungen) lautet:

$$S_K = 0,042 \cdot a \cdot S_N / B$$

S_K = Sputterkoeffizient nach Sigmund

a = dimensionslose Zahl, die die relative Verfügbarkeit der eingetragenen Energie des auftreffenden Iones für die Sputterung ausdrückt.

S_N = die sogenannte "stopping-power" des Targetmaterials bezüglich des eintreffenden Ions.

B = durchschnittliche Oberflächenbindungsenergie des gesputterten Materials. Da sie nicht für alle Elemente gemessen und verfügbar ist, wird sie häufig mit der Sublimationsenthalpie H_S des gesputterten Materials angenähert ($B \sim H_S$).

Die Werte für a wurden bei Sigmund als eine Funktion des Massenverhältnisses M_1/M_2 errechnet, wobei M_1 die Atomzahl des auftreffenden Ions ist und M_2 die Atomzahl des Targetmaterials. S_N wird aus der sogenannten LSS-Theorie (66) als Funktion der Ionenenergie berechnet.

Es gibt eine Menge Gründe (61) dafür, daß die gemessenen Sputterkoeffizienten größer oder geringer sind als die berechneten. Dies ist ein Beweis für die Komplexität des Zerstäubungsprozesses. Auch die berechneten Sputterkoeffizienten nach Behrisch (61), Matsunami (65) und Sigmund (63) können merklich voneinander abweichen.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Ionenenergien 12 kV, 6 kV und 3 kV ergeben sich für Platin als Targetmaterial bei der Bestrahlung mit den vier Edelgasen Helium, Neon, Argon und Krypton folgende Zerstäubungskoeffizienten:

Anzahl der herausgeschlagenen Atome Platin pro aufgetroffenem Edelgasion nach Matsunami			
	12 kV	6 kV	3 kV
Neon	1,0	0,65	0,4
Argon	2,8	1,1	0,6
Krypton	3	1,8	1,0

Tabelle 2: Zerstäubungskoeffizienten für Platin als Target nach Matsunami et al. (65,70).

Die Ionenstrahleffekte und mittleren Eindringtiefen hängen von der Energie und der Atommasse der verwendeten Ionen ab.

Im allgemeinen sind die Kernstößen für die Ionenstrahlbedingten Effekte verantwortlich. Die Elektronenstöße spielen eine untergeordnete Rolle. Argon ist zum Beispiel ein Gas, bei dem die Ionenstrahleffekte zu ungefähr drei Teilen von Kernstößen zwischen Ion und Substrat verursacht werden (Nuclear stopping power) und zu ungefähr einem Teil von Elektronenstößen zwischen Ion und Substrat (Elektronic stopping power).

Die erzielten Oberflächeneffekte werden somit von der Größe der Nuclear stopping power eines auftreffenden Ions bestimmt. Aufgrund seiner großen Atommasse ist die Nuclear stopping power des Edelgases Krypton dreimal größer, als die von Argon und fast sieben mal größer als die von Neon.

Stark vereinfacht stellt sich der Vergleich der Nuclear stopping power also folgendermaßen dar:

$$\begin{array}{l} \text{Nuclear stopping power:} \quad \text{Kr} \quad : \quad \text{Ar} \quad : \quad \text{Ne} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 7 \quad : \quad 3 \quad : \quad 1 \end{array}$$

Im gleichen Verhältnis nehmen bei der Ionenbestrahlung mit diesen Edelgasionen die Oberflächeneffekte zu.

D.h. der Zerstäubungskoeffizient nimmt mit zunehmender Ionenenergie und steigender Massenzahl des Sputteringions zu. Auch das Targetmaterial wird bei zunehmender Ordnungszahl (zunehmender Bindungsenergie!) stärker zerstäubt.

Dieser Zusammenhang erklärt sich durch den Impulseintrag des auftreffenden Iones auf das Substrat in Zusammenhang mit der Theorie des unelastischen Stosses. Da sich die Anzahl der auftreffenden Ionen mit zunehmendem I/A-Verhältnis erhöht, nimmt der Zerstäubungskoeffizient mit steigendem I/A-Wert zu, bis der Bereich des sogenannten „Sputtertods“ erreicht wird. Hierbei werden genausoviele Atome herausgeschlagen, wie sich pro Zeiteinheit abscheiden - eine Beschichtung findet nicht mehr statt. Die Probenoberfläche wird lediglich durch die auftreffenden Ionen modifiziert (vgl. hierzu Kapitel 2.2.1).

2.3 Allgemeine Beschreibung der verwendeten Meßtechniken

2.3.1 Grundlagen der Rasterkraftmikroskopie AFM

Die Rasterkraftmikroskopie (1, 11) (engl.: AFM , Atomic Force Microscopy) ist ein zerstörungsfreie Oberflächenuntersuchungsmethode. Sie ermöglicht die topographische und profilometrische Untersuchung von fast allen festen Oberflächen. Leiter, Halbleiter und Isolatormaterialien können in Luft, unter Flüssigkeiten und im Ultrahochvakuum untersucht werden. Dabei können Oberflächenfelder von wenigen Atomgrößen bis zu $250 \times 250 \mu\text{m}$ abgefahren werden. Die Auflösung reicht dabei von $0,1 \text{ \AA}$ bis 10 \AA , je nach Gerät. Sie liefert ein dreidimensionales Bild von Oberflächen und kann dabei sogar einzelne Atome auflösen. Die Rasterkraftmikroskopie benutzt eine scharfe pyramidale Spitze, welche an einem flexiblen Trägerarm, dem sogenannten Cantilever, befestigt ist. Dieser Cantilever ist eine Blattfeder mit einer sehr kleiner Federkonstanten ($< 1 \text{ N/m}$). Die verwendeten Spitzen sind nur wenige Mikrometer lang und weisen einen Durchmesser von weniger als 100 \AA auf. Der Cantilever selbst ist 100 bis $200 \mu\text{m}$ lang und besteht meist aus Siliciumnitrid. Die feine Spitze wird mit einem Piezoelement durch Spannungsvariation so weit an die zu untersuchende Oberfläche herangefahren, bis ein Tunnelstrom einsetzt (Abstand $< 1 \text{ nm}$). Dann wird die Spitze rasterförmig über die zu untersuchende Oberfläche bewegt, wobei der Tunnelstrom und damit der Abstand zwischen Spitze und Objekt über einen elektronischen Regelkreis konstant gehalten wird. Durch die Registrierung des Reglersignals erhält man ein direktes Abbild der Oberfläche. Neben der Oberflächentopographie enthalten die Bilder u.a. auch indirekte Informationen über Elektronendichteverteilungen und elektronische Austrittspotentiale.

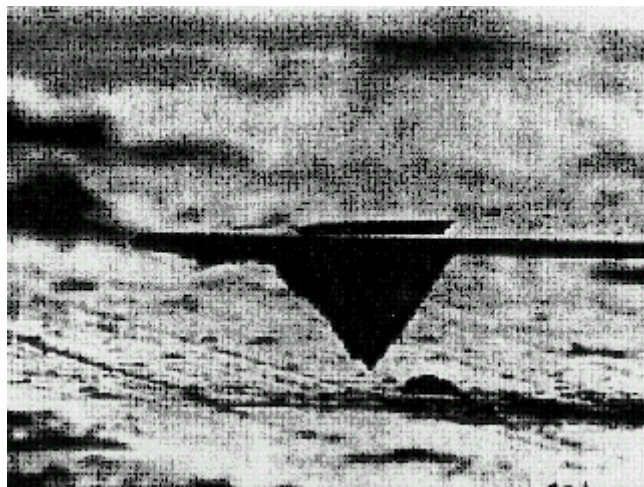


Abbildung 14: REM-Bild eines AFM-Cantilevers mit pyramidaler Spitze.(1)

Die Meßmethode beruht auf der Erfassung des Lennard-Jones-Potentials. Daher können auch elektronisch nichtleitende Proben untersucht werden (im Gegensatz zur verwandten Methode der Rastertunnelmikroskopie STM). Mit einer extrem scharfen Spitze wird an eine Oberfläche herangefahren, so daß in erster Näherung das Lennard-Jones-Potential zwischen dem vordersten Atom der Spitze und dem Oberflächenatom wirkt. D.h. abstandsabhängig wirkt auf die Spitze in einem größeren Abstand zuerst eine anziehende, dann eine abstoßende Kraft. Da die Abstoßungskraft proportional r^{-12} ist, ist auch die Kraft eine extrem empfindliche Abstandssonde. Beim Abtasten der Oberfläche mit einer feinen Spitze, wird die Kraft der Spitze in einer nachgeschalteten Servo-Anordnung (Abbildung 15) konstant gehalten. Die sich hieraus verändernde Verbiegung der Blattfeder wird mit einem Abstandssensor (z.B. einem abgelenkten Laserstrahl) registriert.

Die Rasterkraftmikroskopie liefert topographische Informationen wie mittlere Rauigkeit, Oberflächengröße, Höhenprofile und dreidimensionale Höhenbilder. Durch entsprechende Auswertungsprogramme ist es möglich, die durch Aufrauung bedingte Oberflächenvergrößerung zu erfassen. Sie ist somit eine ergänzende Analysenmethode zur Rasterelektronenmikroskopie REM (visuelle Erfassung der Oberflächenrauigkeit) und der Zyklovoltammetrie (elektrochemische Erfassung der Oberflächenrauigkeit).

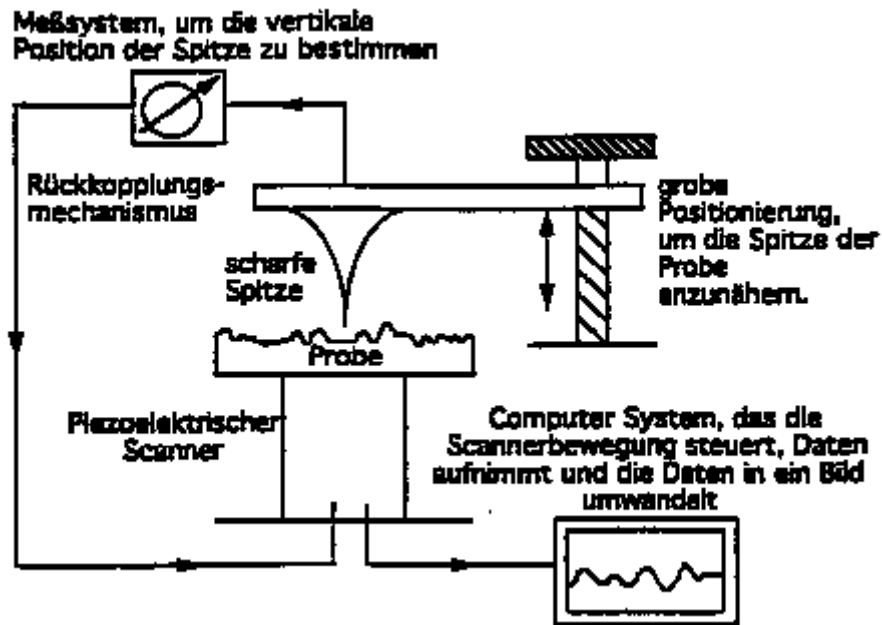


Abbildung 15: AFM - Schematischer Aufbau.(1)

2.3.2 Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse XRF

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (1, 7, 8, 11) ist ein Methode zur Elementaranalyse von Materialien. Sie kann zur qualitativen und - durch entsprechende Eichmessungen - zur quantitativen Identifikation von Elementen verwendet werden, zur Bestimmung von Zusammensetzungen und zu Schichtdickenbestimmungen. Sie arbeitet dabei zerstörungsfrei. Bis zu welcher Ordnungszahl die zu identifizierenden Elemente erfasst werden, hängt von der verwendeten Anregungsquelle und dem Detektionsprinzip ab. Mit dieser Methode können Feststoffe und Pulver untersucht werden. Die zu untersuchenden Proben können leitend und nichtleitend sein und sie müssen vakuumbeständig sein. Es können Schichtstärken von 10 - 105 Å (1 nm - 10 µm) untersucht werden, d.h., die Probeneindringtiefe liegt im Bereich von maximal 10 µm. Die Meßgenauigkeiten liegen bei +/- 1 % für die Bestimmung von Zusammensetzungen und bei +/- 3 % für Schichtdickenbestimmungen. Die Nachweisgrenze für Elementaranalysen liegt bei 0,1 % vorhandene Konzentration. Dabei können die Proben einen Durchmesser von 0,3 bis 5,0 cm haben. Das verwendete Meßgerät war ein ED-XRF-Gerät der Firma Oxford Instruments Modell 522. Es besaß eine Silber-Primärgammastrahlungsquelle. Es konnte kein Kohlenstoff detektiert werden

Röntgenstrahlung ist elektromagnetische Strahlung von sehr hoher Energie bzw. sehr kurzer Wellenlänge. Wenn ein Gammastrahlen-Photon auf ein Atom trifft, schlägt es ein Elektron aus einer inneren Schale heraus, wenn das auftreffende Photon eine größere Energie besitzt, als die Bindungsenergie des inneren Schalenelektrons (Grundprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse).

Eine Wiederherstellung des Atoms erfolgt, indem die innere Fehlstelle durch Herabfallen eines äußeren Schalenelektrons in die Elektronenlücke erfolgt, bei gleichzeitiger Emittierung eines Gammastrahlenphotons. Dieses emittierte (oder fluoreszierte) Röntgenquant hat die charakteristische Energie der Differenz zwischen den Bindungsenergien der inneren und der äußeren Schale (vgl. dazu nachfolgende Gleichung [1]).

Die Emission von Röntgenstrahlung aus einer Probe kann durch Wechselwirkung von Elektronen hoher kinetischer Energie (Kathodenstrahlung) oder durch Wechselwirkung von eingestrahelter Gammastrahlung mit den Atomen oder Ionen einer Probe hervorgerufen werden. Die Anregung der für die Analyse nutzbaren charakteristischen Röntgenstrahlung durch Elektronen entsprechend hoher kinetischer Energie ist nur in Hochvakuum möglich. Proben, die auf diese Weise untersucht werden sollen, müssen zunächst ins Hochvakuum gebracht werden und dann dort eine elektrisch leitende Anode bilden. Diese Art der Anregung wird auch bei der EDX-Rasterelektronenmikroskopie benutzt. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wird die Anregung der Probe zur Strahlungsemission durch Röntgenstrahlung aus einer separaten Röntgenröhre genutzt.

Das Meßprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse beruht also, wie bereits erwähnt, darauf, daß eine Probe mit energiereicherer elektromagnetischer Strahlung aus einer Röntgenröhre oder von einem Radionuklid bestrahlt wird, und dadurch die Atome der zu untersuchenden Probe zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt werden.

Dabei wird die Wellenzahl der elementspezifischen emittierten Strahlung bestimmt von der Beziehung:

$$1/\lambda = R_Y * (Z - a) * (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad [1]$$

R_Y =Rydbergkonstante

a =Abschirmungskonstante für die K-Serie beträgt $a = 1$
für die L-Serie beträgt $a = 7,4$

Z =Ordnungszahl

n_1 =Hauptquantenzahl der Zustandes, aus dem das Primärelektron herausgeschlagen wurde.

n_2 =Hauptquantenzahl der Zustandes, von dem aus ein Elektron in die entstandene Lücke herabfällt.

D.h., das Meßprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse beruht auf dem Mosley'schen Gesetz, nachdem jedes Element ein charakteristisches Gammastrahlungsspektrum besitzt mit einer ganz spezifischen Wellenlängenverteilung für jedes Element. Über die elementspezifische Ordnungszahl Z in Gleichung [1] wird die von einer Probe emittierte Wellenlängenverteilung charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Atomarten (qualitative Analyse) und zwar unabhängig vom Bindungszustand des Atoms. Mit zunehmender Atomzahl der Elemente nehmen die emittierten Wellenlängen ab, d.h. die emittierte Strahlung wird energiereicher weil die inneren Bindungsenergien zunehmen.

Die Intensität der von einer Probe bei einer bestimmten Wellenlänge emittierten Röntgenstrahlung ist proportional der Menge der gleichzeitig zur Emission dieser Röntgenstrahlung angeregten Atome. Nach Kalibrierung ist durch Intensitätsmessung daher die quantitative Analyse der Probe möglich.

Da die anregende Strahlung stets energiereicher sein muß, als die von der Probe emittierte Strahlung, wird die Analytik mit dieser Anregungsart als Röntgenfluoreszenzanalyse bezeichnet. Vor der Intensitätsmessung muß die emittierte Strahlung in die einzelnen Wellenlängen zerlegt werden, um jeder gemessenen Intensität die elementspezifische Wellenlänge zuzuordnen. Hierbei unterscheidet man zwei meßtechnische Möglichkeiten.

Zum einen die Zerlegung der Strahlung mit Hilfe der Beugung an den Netzebenen bestimmter Kristalle. In diesem Fall spricht man von wellenlängendisperser Röntgenfluoreszenzanalyse. Das letzte Element mit der niedrigsten Atomzahl, daß noch detektiert werden kann wird allgemein von dem $2d$ -Abstand des Analysekrystals bestimmt.

Zum anderen kann man sich die Tatsache zu Nutze machen, daß bestimmte Halbleiter und auch Proportionalzähler bei Bestrahlung Stromimpulse abgeben, deren Stärke der Energie der auftreffenden Röntgenquanten proportional ist. Dies ist dann die Methode der energiedispersen Röntgenfluoreszenzanalyse.

Es wird durch einen Kristallspektrometer analysiert und durch ein Detektorsystem detektiert. Die Fluoreszenzstrahlung wird an einem Kristall verschiedener Winkeleinstellungen gebeugt, um die verschiedenen Röntgenwellenlängen voneinander zu trennen und zu identifizieren. Konzentrationen werden aus den Peakintensitäten bestimmt. Ein XRF-Gerät besteht somit aus drei Basiselementen: einer Gammastrahlungsquelle, einem Kristallspektrometer und einem Detektorsystem (vgl. Abbildung 16).

Schematischer Aufbau eines Röntgenfluoreszenzgerätes

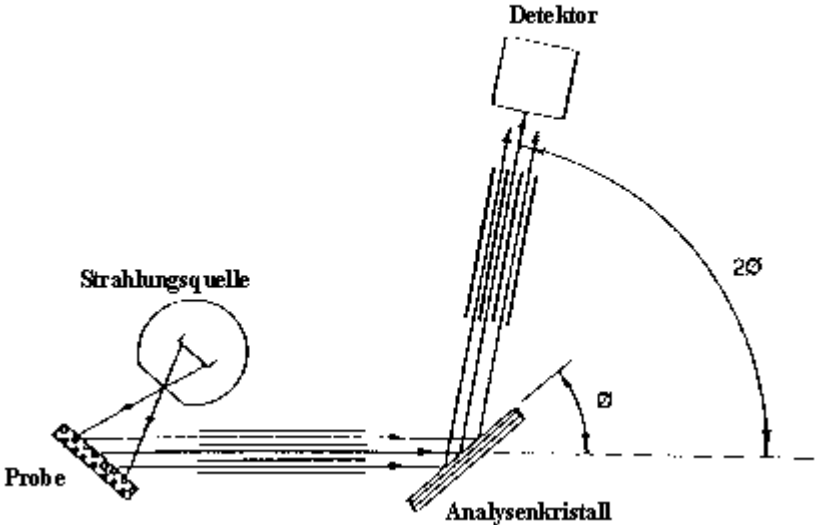


Abbildung 16: XRF - Schematischer Aufbau.(1)

2.3.3 Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie REM

Die Rasterelektronenmikroskopie REM (1, 11) (engl.: SEM, Scanning Electron Microscopy) ist ebenfalls eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode von Oberflächen. Die zu untersuchenden Proben müssen vakuumbeständig sein und über eine leitende Oberfläche verfügen. Ist dies nicht der Fall, müssen sie mit einem leitenden Film von ca. 10 nm Stärke überzogen werden. Im allgemeinen wird hierzu ein dünner Goldfilm aufgedampft.

Die zu untersuchende Probengröße reicht von 0,1 mm bis zu 10 cm und größer, wenn die apparativen Voraussetzungen des REM-Gerätes es erlauben. Die Rasterelektronenmikroskopie liefert ein Bild von einer Probenoberfläche, das dem einer lichtmikroskopischen Aufnahme gleichkommt, außer das die Vergrößerung um ein vielfaches höher ist. Die typischen Vergrößerungsbereiche der REM liegen bei 10-fach bis 300.000-fach, so daß hochauflösende Abbildungen von großen Untersuchungsgegenständen, wie Blütenpollen oder Insekten, durchführbar sind. Man erhält somit ein Oberflächenbild, das aussieht als ob man "direkt", mit dem blossen Auge auf die Probe sehen könnte.

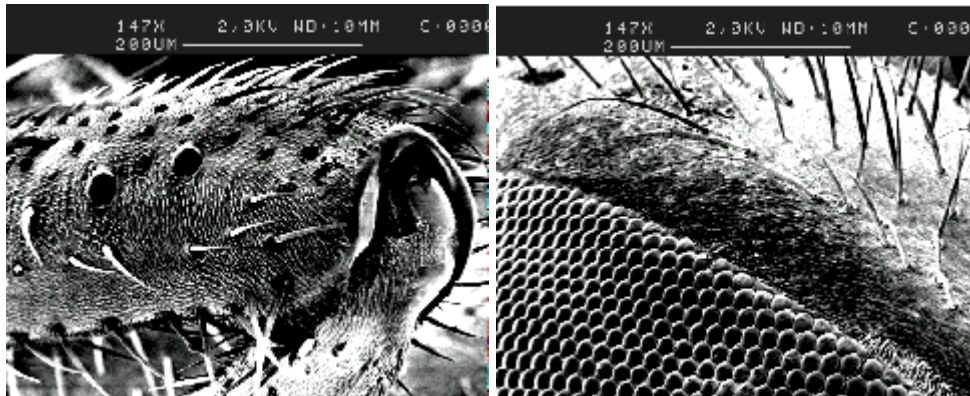


Abbildung 17: Beingelenk und Facettenauge einer Stubenfliege.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird im Vakuum ein feiner Elektronenstrahl (Durchmesser typischerweise um 10 nm) auf eine Probenoberfläche focussiert, und dabei rasterförmig Zeile für Zeile über das zu untersuchende Objekt bewegt. Synchron dazu läuft das Schreibsignal einer Bildröhre. Die einfallenden Elektronen (Primärelektronen PE) regen das Objekt zur Abgabe von Sekundärelektronen SE an, die zusammen mit den zurückgestreuten Elektronen RE des Primärstrahls in den Detektor gelangen. Die einfallenden Primärelektronen können mehrfach elastisch (am Kern) oder inelastisch (an der Hülle) von Substratatomen gestreut werden, bevor sie vom Detektor eingefangen werden. Die erreichte Auflösung wird überwiegend durch den Strahldurchmesser der einfallenden Elektronen bestimmt. Die typische Auflösung eines Rasterelektronenmikroskopes liegt zwischen 0,05-0,1 μm . Ein großer Vorteil von REM gegenüber dem Lichtmikroskop ist seine um den Faktor 100 bis 1000 größere Tiefenschärfe. So hat das Lichtmikroskop bei einer Vergrößerung von 100 eine Tiefenschärfe von etwa 2 μm . Das REM hat bei derselben Vergrößerung eine Tiefenschärfe von 1 mm.

Als Elektronenquellen werden hauptsächlich Filamente aus Wolfram oder Lanthaniumborid LaB6 verwendet. Das für diese Arbeit eingesetzte REM-Gerät verwendete ein Wolframfilament, daß mit 1 bis 30 kV Elektronenstrahlspannung betrieben werden konnte. Diese Filamente haben den Vorteil preisgünstig zu sein und kein allzu hohes Vakuum zu benötigen. Sie haben den Nachteil, daß sie auf Temperaturen über 3000 °C erhitzt werden müssen, um eine ausreichende Elektronenemittierung zu erhalten, und daß sie wegen der Verdampfung des Filamentmaterials regelmäßig erneuert werden müssen.

Für die Focussierung des Elektronenstrahls auf die Probe, wird der Elektronenstrahl durch ein System von magnetischen Linsen geschickt. Die Auflösung und die Schärfe des entstehenden REM-Bildes wird zum einen durch die Emissionskraft des Filamentes bestimmt sowie durch die Qualität der Strahlfocussierung durch das Linsensystem, zum andern von Aufladungseffekten verschlechtert, die auf die Probenbeschaffenheit zurückzuführen sind.

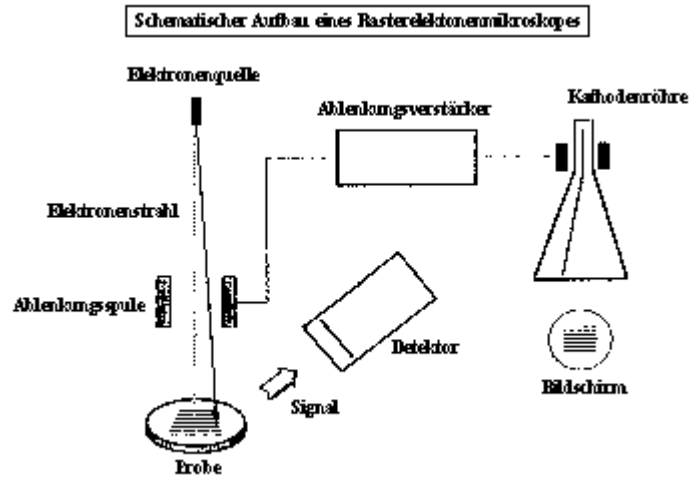


Abbildung 18: REM - Schematischer Aufbau.(1)

2.3.4 Grundlagen der Röntgenbeugungsanalyse XRD

Die Röntgenbeugung XRD (1, 6, 11)(engl.: XRD , X -Ray Diffraction) ist eine äußerst effektive Methode, kristalline Phasen in Materialien zu identifizieren, und die strukturellen Eigenschaften dieser Phasen, wie Korngröße, Epitaxy, Phasenzusammensetzung und Vorzugsorientierungen zu messen. Bei spezielleren Anwendungen kann die Röntgenbeugung dazu verwendet werden, Schichtstärken von dünnen Filmen und Mehrschichten (Multilayers) zu bestimmen, die atomare Anordnung an Grenzflächen (Interfaces) zu erfassen, sowie Defektstrukturen zu charakterisieren. Die Röntgenbeugung bietet eine unerreichte Genauigkeit bei der Messung von Atomabständen und ist die Methode der Wahl bei der Spannungszustandsbestimmung von dünnen Filmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Röntgenbeugungsmethode verwendet, um die Änderungen der Texturen hin zu Vorzugsorientierungen zu erfassen.

Sie ist eine nichtberührende zerstörungsfreie Meßmethode. Daher konnten die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben mit XRD auf ihre Texturveränderungen untersucht werden, anschließend mit REM auf Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit und schließlich mittels Zyklovoltmetrie auf elektrokatalytische Veränderungen untersucht werden. So konnte ein Gesamtbild der Probe erhalten werden.

Mittels Röntgenbeugung können fast alle Elemente des Periodensystems erfasst werden, jedoch ist sie effektiver für Elemente mit hohen Ordnungszahlen, da die Beugungsintensität von schwereren Elementen bedeutend größer ist, als von leichten Elementen. Die erreichte Meßintensität hängt somit vom Probenmaterial ab und von der untersuchten Schichtstärke. Die Probeneindringtiefe erstreckt sich über ein paar μm , je nach Probenmaterial. Die erforderliche Mindestgröße der zu untersuchenden Probe beträgt 0,5 cm oder größer.

Die erhaltene Information aus der Röntgenbeugungsanalyse ist somit eine Durchschnittsbildung über eine relativ große Fläche und über die gesamte Schichtstärke der untersuchten Schicht.

Physikalische Meßgrundlage:

Bei der Röntgenbeugung wird ein gebündelter Röntgenstrahl von 0,5 bis 2 \AA Wellenlänge, das entspricht einer Energie von 6-17 keV, auf eine Probe eingestrahlt. Dieser wird entsprechend dem Bragg'schen Gesetz an den Kristallebenen der Probe gebeugt.

In Abbildung 19 sind die grundlegenden Vorgänge bei einem XRD-Experiment dargestellt. Der Beugungswinkel 2Θ ist der Winkel zwischen dem einfallenden und dem gebeugten Gammastrahl. Die Beugungsintensität wird als Funktion des Beugungswinkels 2Θ und der Probenorientierung gemessen, die das Beugungsmuster liefert. Kristalle bestehen aus Atomebenen. Der Abstand dieser Ebenen beträgt d . Je nach Orientierung und Blickrichtung besteht ein Kristall aus sehr vielen Atomebenen mit jeweils unterschiedlichem Abstand d .

Um zwischen diesen Atomebenen zu unterscheiden, wurde ein Koordinatensystem für Kristalle eingeführt, dessen Einheitsvektoren a , b , und c die Seiten einer Einheitszelle bilden. Für die Gruppe der kubischen Kristalle bildet dies ein Orthogonalsystem.

Jede Atomebene kann nun genau durch seine Millerschen Indices beschrieben werden. Dies sind die reziproken Schnittwerte der Atomebene mit den drei Raumkoordinaten a , b und c , reduziert auf den kleinsten gemeinsamen Nenner der Brüche. Eine (hkl) -Ebene schneidet somit die kristallographischen Axen bei a/h , b/k und c/l . Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 20 vier Beispiele dargestellt

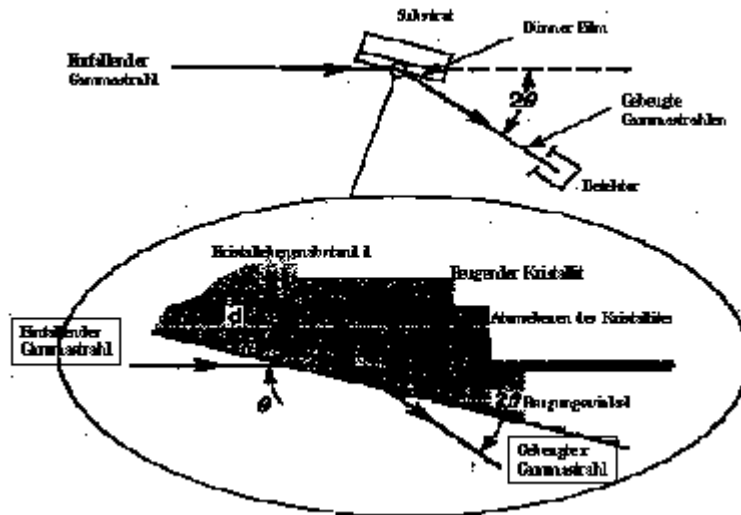


Abbildung 19: Schematische Beschreibung der Röntgenbeugung.(1)

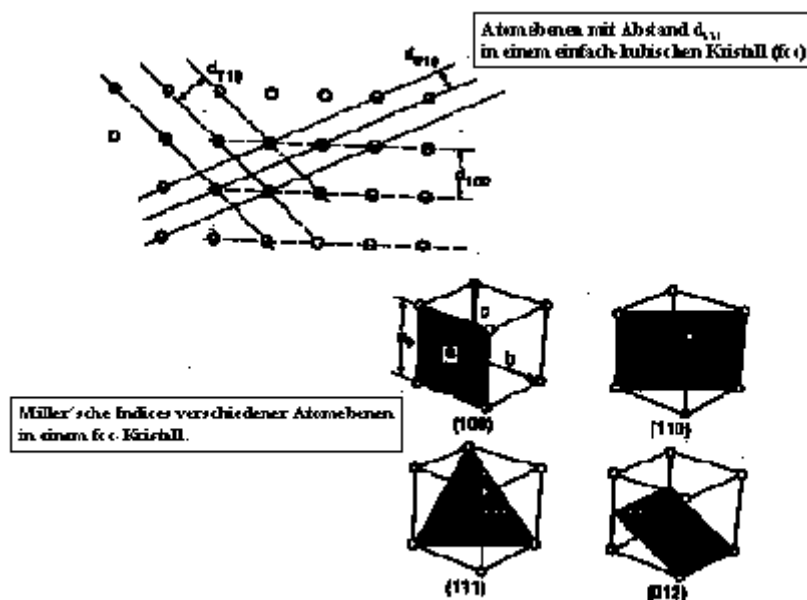


Abbildung 20: Erläuterung der Millerschen Indices.(1)

Der Abstand d zwischen (hkl) -Ebenen wird als d_{hkl} bezeichnet, und für kubische Kristalle beträgt er:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

wobei a_0 die Gitterkonstante des Kristalls ist.

Bei konstruktiver Interferenz der an den Atomebenen des Kristalls gestreuten Gammastrahlen, wird ein Beugungspeak beobachtet. Die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz bei einem Ebenenabstand d_{hkl} wird durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben:

$$\lambda = 2d_{hkl} * \sin \theta_{hkl}$$

wobei q der Winkel zwischen dem einfallenden Gammastrahl und der Atomebene ist.

Um ein Beugungsbild zu erhalten, muß der Detektor so positioniert sein, daß der Beugungswinkel $2xq_{hkl}$ beträgt und der Probenkristall muß dabei so positioniert sein, daß die beugende Ebene coplanar zu dem einfallenden und gebeugten Gammastrahlen ist, damit der Winkel zwischen der Beugungsebene und dem einfallenden Strahl gleich dem Bragg'schen Winkel q_{hkl} ist.

Für einen Einkristall oder einen epitaxialen dünnen Film gibt es somit nur eine Probenorientierung für jede vorhandene (hkl)-Ebene für die die Beugungsbedingungen erfüllt sind.

Dünne Schichten können aber auch aus vielen einzelnen Körnern und Kristalliten (kleine kristalline Regionen) bestehen, die jeweils einzelne Orientierungen vorweisen. Sind diese Orientierungen vollständig zufällig, dann wird von jedem Kristallit der bei der Gammabestrahlung die Beugungsbedingungen erfüllt, ein Beugungsbild beigetragen. Es entsteht ein Beugungsbild wie bei einem Pulver als Substrat, je nach Kristallitgröße verbreitern sich die Peaks. Dünne Filme bewegen sich in Ihrem Materialzustand zwischen einem Einkristall und einem Pulver. Sie besitzen oft Faserstruktur, d.h., alle Kristallite besitzen die gleichen Atomebenen parallel zur Substratobefläche, sind aber statistisch verteilt und orientiert. Kubisch flächenzentrierte Filme wie Platin oder Gold, wachsen oft mit (111)-Haupttextur auf. Das resultierende Beugungsmuster besteht aus Kreisen um die Filmnormale.

Die Orientierung von Kristalliten in dünnen Filmen kann sich von epitaxial (oder einkristallin), über Vorzugsorientierung bis zu vollständig zufällig verteilten Orientierungen erstrecken.

Beim Durchgang durch Materie wird Gammastrahlung absorbiert. Die durchgelassene Intensität fällt exponentiell mit der in der Probe zurückgelegten Strecke. Der lineare Absorptionskoeffizient μ beschreibt diese Abnahme. Er nimmt zu, mit zunehmender Atomzahl des durchlaufenen Materials und mit zunehmender Wellenlänge. D.h. schwere Materialien absorbieren stärker als leichtere und energieärmere Gammastrahlung wird leichter absorbiert als energiereiche Strahlung.

Die Intensität der Beugungspeaks hängt somit von der vermessenen Schichtstärke, der Ordnungszahl des vermessenen Probenmaterials und der Probenorientierung auf dem Probensteller ab. Um eine quantitative Aussage über die Vorzugsorientierung in einer Probe zu machen, muß die Intensität eines (hkl)-Peaks bei verschiedenen Probenorientierungen vermessen werden, wie dies zum Beispiel mit einem Polfiguren-Goniometer möglich ist.

Die wichtigste Anwendungsart der Röntgenbeugung ist die Identifizierung von Phasen (oder Texturen), wie es auch in dieser Arbeit der Fall war. Zur Identifizierung wurde einfach das Beugungsmuster von Massivmaterial herangezogen, mit den dazugehörigen Winkelgraden der auftretenden Peaks.

Man unterscheidet zwischen zwei Arten von Röntgenbeugungsmessung: der Bragg-Bretano-Geometry und der Seemann-Bohlin-Geometry (Vergleiche dazu Abbildung 21).

Bei der Bragg-Bretano-Geometry wird die eingestrahlte Gammastrahlen gebündelt und trifft unter einem Winkel von γ auf die Probe. Nach dem Durchlaufen des Receiverschlitzes wird die gebeugte Röntgenstrahlung detektiert. Die Probe wird dabei mit der Hälfte der Geschwindigkeit des Detektors auf einer Kreisbahn bewegt.

Da auf der Probenoberfläche Einfallswinkel und Ausfallswinkel gleich sind, wird strukturelle Information nur von (hkl)-Ebenen erhalten, die parallel zu der Probenoberfläche sind. Bewegen sich der Recieverschlitz, die Probe und der Focuspunkt F auf einer Kreisbahn, wird

die gebeugte Gammastrahlung fast ausschließlich auf den Receiverschlitz focussiert, was die Empfindlichkeit der Messung deutlich erhöht.

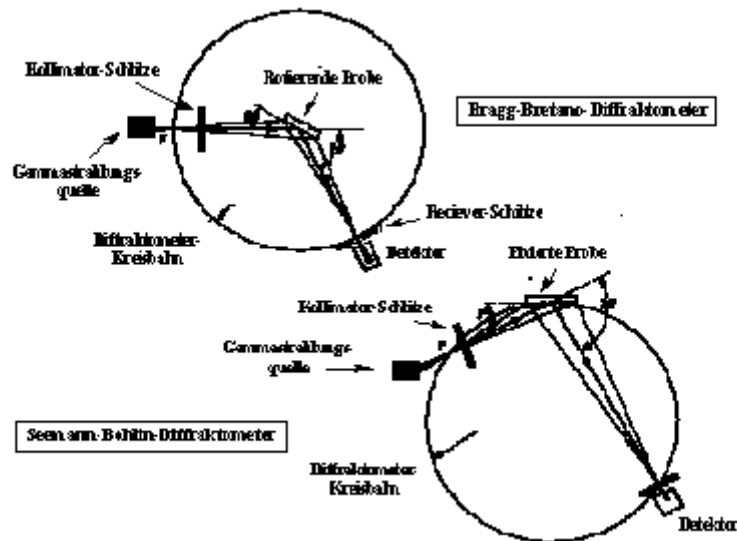


Abbildung 21: Schematische Darstellung der beiden Röntgenbeugungs-Messmethoden.(1)

Bei der Seeman-Bohlin-Geometrie trifft die eingestrahlte Gammastrahlung mit einem Winkel γ von 5° bis 10° auf eine fixierte Probe und die gebeugte Strahlung wird von einem Detektor erfasst, der sich auf einer Kreisbahn über die Probe bewegt. Diese Messmethode liefert durch das große Beugungsvolumen gute Ergebnisse für dünne Schichten. Dieses große Beugungsvolumen ist Resultat des kleinen Einfallswinkels γ und der großen Weglänge m durch die Schicht, die zu diesem Winkel proportional ist: $m \sim 1/\sin \gamma$. Weil γ fixiert ist, verändert sich der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und den beugenden Ebenen während der Detektor den Winkel 2Θ durchläuft. Weil nur Ebenen mit korrekter Orientierung Strahlung beugen, ist diese Methode sinnvoller für polykristalline Schichten die zufällige oder nicht eindeutige Kristallitorientierung haben.

3 Experimenteller Teil

3.1 Durchführung der elektrochemischen Experimente

3.1.1 Elektrodenfertigung

Für die Bestimmung der katalytischen Aktivität der hergestellten Probenoberflächen, wurden aus den IBAD-Proben und den Beschleuniger-Proben Elektroden gefertigt. Hierzu wurden aus den platinbeschichteten Graphit - und Titanfolien ca. 1 cm² große Stücke abgeschnitten und aus den platinbeschichteten Goldfolie-Proben ca. 0,5 cm² große Stücke. Die ca. 1 cm² großen ionenbestrahlten Platinblech-Proben wurden halbiert, und ein ca. 0,5 cm² großes Probenstück wurde jeweils für die Elektrodenherstellung verwendet.

Anschließend wurden die Stücke auf der Probenrückseite mittels Kohlenstoffleitkleber der Firma Neubauer mit einem ca. 2 mm starken Kabel leitend verbunden. Das Kabel bestand aus kunststoffummanteltem Kupferdraht. Zur Stabilisierung wurde auf der Probenrückseite zusätzlich ein 2 cm² großes Glasplättchen aufgeklebt. Das Kabel wurde durch eine 7 mm starke und ca. 15 cm lange Glasröhre gezogen und am Kabelende mittels Klebeband verschlossen. Das gesamte Probenende, einschließlich des Glasplättchens, wurde mittels säurefestem Flüssiglack der Firma Turco versiegelt, so daß nur noch die zu vermessende Probenoberfläche mit dem Elektrolyten in Kontakt treten konnte.

Vor und nach jeder elektrochemischen Messung wurde die Probenelektrode gründlich mit bidestilliertem Wasser abgespült. Ansonsten wurden die Probenoberflächen keiner anderen Behandlung unterzogen.

3.1.2 Zykvoltammetrische Messungen

Die zykvoltammetrischen Messungen wurden an einem Potentiostaten der Firma EG+G Princeton Applied Research Model 263 A durchgeführt. Die Meßanordnung bestand aus einer Dreischenkelzelle aus Glas mit Glasfritten zwischen den einzelnen Schenkeln. Als Referenzelektrode wurde eine Kalomelektrode (SCE) und als Gegenelektrode eine Platinelektrode von 1 cm² Fläche verwendet.

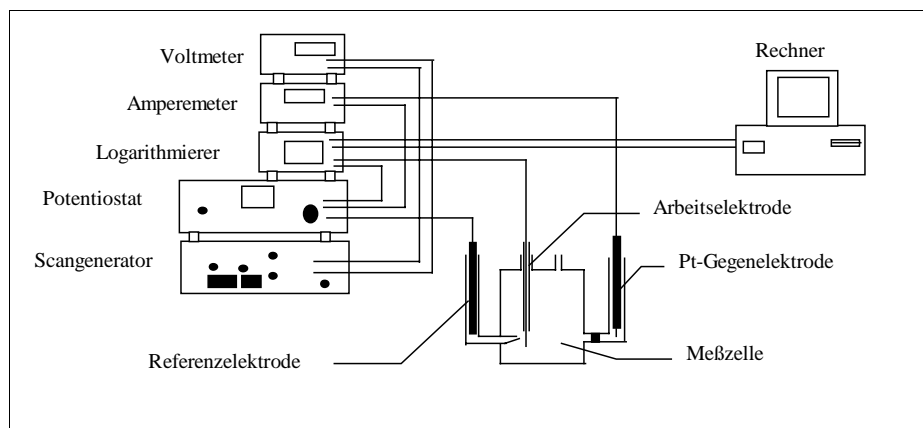


Abbildung 22: Schematische Darstellung eines Zykvoltammetrie-Meßstandes.

Aus meßtechnischen Gründen wurden die Stromdichten sowie die Spannungswerte mit negativem Vorzeichen in den Einheiten Ampere A und Volt V aufgezeichnet. Für die anschließende Auswertung der Stromdichte- Spannungskurven mit Hilfe des Programmes Microcal Origin von Microsoft, mußten die Werte mit korrigiertem Vorzeichen und in den Einheiten Mikroampere μA und Millivolt mV vorliegen. Diese Bearbeitung erfolgte mit einem Computerprogramm, welches von Herrn Michael Fried geschrieben wurde.

Zur Erfassung der katalytischen Aktivität der Proben wurde in einem 1 N Ameisensäure / 1 N Schwefelsäure - Elektrolyten gearbeitet. Erfasst wurde hierbei die ablaufende Ameisensäureoxidationsreaktion. Die bei der Oxidationsreaktion im einzelnen ablaufenden Reaktionsschritte werden im Kapitel 2.1.4 erläutert.

Zur Erfassung der Deckschichtdiagramme mit den Wasserstoffadsorptionspeaks und den Wasserstoffdesorptionspeaks sowie den Peaks der Platinoxidationsreaktion und Platinreduktionsreaktion wurde in wässriger 1 N Schwefelsäure gemessen.

Beide Elektrolyte wurden vor jeder Messung ca. 30 Minuten mit Hilfe einer groben Glasfritte mit Stickstoff ausgeblasen, um gelösten Sauerstoff so weit wie möglich zu entfernen.

Das Spannungsfenster der zykovoltammetrischen Vermessung begann bei -200 mV als unteren Umkehrpotentialpunkt und endete bei +1400 mV als oberen Umkehrpotentialpunkt. Innerhalb dieses Potentialfensters wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 10$ mV/sec und $v = 100$ mV/sec gemessen.

Die Ameisensäureoxidationszykovoltammogramme der IBAD-Proben wurden ausschließlich bei $v = 100$ mV/sec durchgeführt, da sich ein Unterschied zur Vorschubgeschwindigkeit von $v = 10$ mV/sec nicht ergeben hat (vgl. Kapitel 4). Die ionenbestrahlten Platinblech-Proben wurden sowohl mit $v = 100$ mV/sec als auch mit $v = 10$ mV/sec vermessen, da ein signifikanter Einfluß der Vorschubgeschwindigkeit bei diesen Proben festzustellen war (vgl. Kapitel 5).

Die Deckschichtdiagramme beider Proben-Arten wurden ausschließlich mit $v = 100$ mV/sec durchgeführt.

Beide Vorschubgeschwindigkeiten entsprechen den in der Literatur üblichen Angaben für Geschwindigkeiten bei elektrochemischen Katalysenmessungen. Bei Vorschubgeschwindigkeiten deutlich unter 10 mV/sec treten die diffusionskontrollierten Reaktionen in der Vordergrund. Bei ca. 1 mV Vorschub pro Sekunde kann man von quasi-stationären Messungen sprechen. Bei wesentlich höheren Vorschubgeschwindigkeiten als 100 mV/sec sind nur noch Peaks von Reaktionen zu erkennen, bei denen keine Diffusionsvorgänge beteiligt sind. Über die katalytische Aktivität von Oberflächen werden bei diesen Geschwindigkeiten keine zusätzlichen Informationen mehr erhalten.

3.1.3 Auswertung der Zyklovoltammogramme

Zur Erfassung der katalytischen Aktivität der hergestellten Proben wurden zwei der drei charakteristischen Oxidationspeaks des Ameisensäureoxidationscyclovoltammogramms herangezogen. Zum einen der Peak zwischen 500 mV und 850 mV im Hinsweep. Er wird im folgenden als 2.Peak bezeichnet. Zum anderen der Peak zwischen 550 mV und -50 mV im Rücksweep. Er wird im folgenden als 3.Peak bezeichnet (Abbildung 23).

Mit Hilfe des Programmes Mircocal Origin von Microsoft, wurden die Peaks in diesen Potentialfenstern integriert. Um Einfüsse aus Untergrundreaktionen auszuschließen wurde eine rechnerische Nulllinie gelegt, die am Peakanfang begann und am Peakende aufhörte - also genau in dem genannten Potentialfenster des jeweiligen Peaks lag.

Die Abbildung 23 folgende verdeutlicht die Vorgehensweise der Peakintegration.

Der 2.Peak entspricht dem 2. Oxidationsreaktionspeak der Ameisensäureoxidationsreaktion. Diesem Peak folgt der O₂-Oxidationspeak. Der anschließend als 3.Peak bezeichnete Peak ist der 3.Oxidationsreaktionspeak der Ameisensäureoxidation. Er entspricht dem Hauptreaktionspeak, d.h. im Potentialfenster dieses Peaks läuft der größte Teil des Ameisensäureoxidationsprozesse ab. Der als 1.Peak bezeichnete 1. Oxidationsreaktionspeak bei ca. 300 mV im Hinsweep wurde für die quantitative Untersuchung der katalytischen Aktivität nicht verwendet. Er wurde nur bei der qualitativen Auswertung der Kurvenverlaufes als Maß für Veränderungen der Oberflächenreaktionen berücksichtigt.

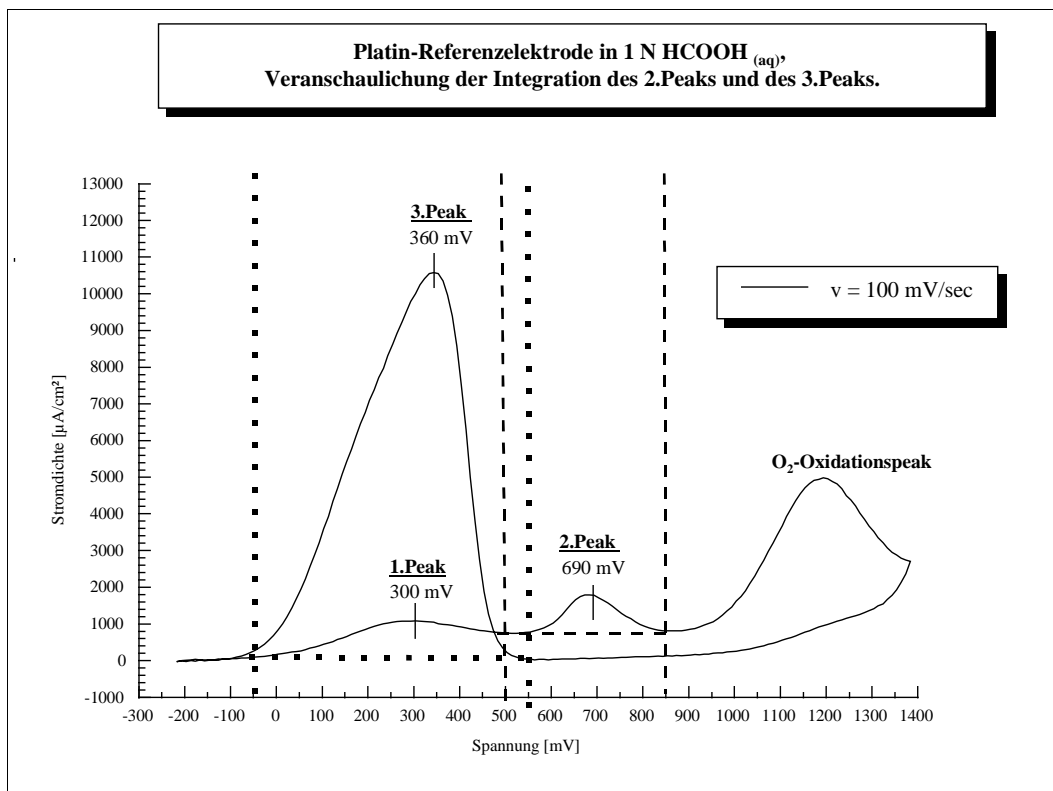


Abbildung 23: Veranschaulichung der Bearbeitungsweise der Peakintegration zur Bestimmung der Katalyseaktivität.

Mit der Methode der Peakintegration wurde die gesamte geflossene Strommenge des jeweiligen Oxidationsschrittes erfaßt. Die Größe dieses Stromwertes konnte dann mit dem Integralwert einer blanken, unbehandelten Platinreferenz-Elektrode verglichen werden. Somit

wurden Aussagen über erhöhte oder verringerte katalytische Aktivitäten der Probenoberflächen möglich.

Die Potentialmaxima der beiden Oxidationspeaks wurden bestimmt, das heißt, der Potentialwert, bei dem der Peak sein Strommaximum durchläuft. Die Lage dieses Potentialwertes wurde im Vergleich zu dem Potentialwert einer blanken Platinreferenzelektrode betrachtet. Verschiebungen zu höheren oder niedrigeren Potentialwerten deuten auf Veränderungen bei der Beteiligung der einzelnen Platinkristallebenen an den Oxidationsreaktionen hin.

Als zweites Auswertungskriterium der Zyklovoltammogramme wurde die Kurvenform herangezogen. Abweichungen in Form und Gestalt der Stromdichte-Spannungskurve deuten auf eine Beeinflussung der einzelnen Reaktionsteilschritte hin.

Eine wesentliche Fehlerquelle bei dieser graphischen Auswertung der Oxidationspeaks bestand in der Verwendung einer rechnerischen Nulllinie. Um den Auswertungsfehler zwischen den Proben untereinander möglichst gering zu halten, wurde die Nulllinie immer zwischen die gleichen Potentialwerten gelegt. Der 2.Peak zwischen 500 mV und 850 mV und der 3.Peak zwischen 550 mV und -50 mV (Abbildung 23). Es wurde nicht berücksichtigt, ob unter den Hauptpeaks kleine Zusatzpeaks verdeckt lagen, die dann mit in den Intergralwert eingingen. Dies war mit den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich. Umgekehrt blieb ein Teil der zu den jeweiligen Peaks gehörenden Oxidationsstromdichten unberücksichtigt, wenn die rechnerische Nulllinie für die entsprechende Oberflächenreaktion zu hoch lag.

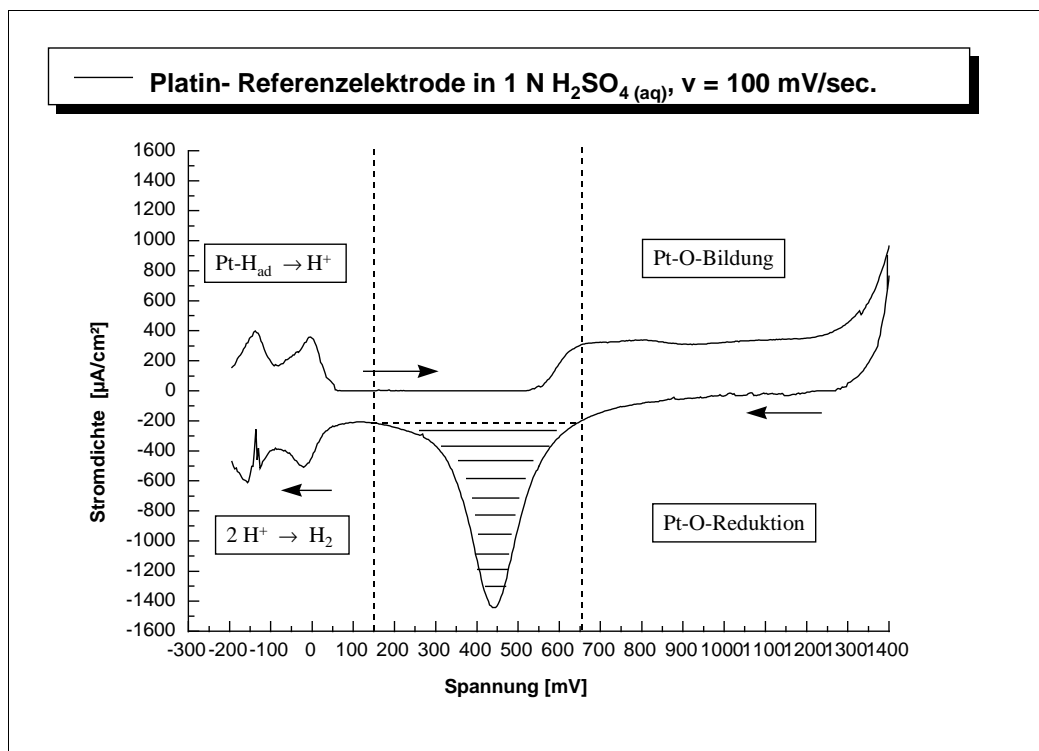


Abbildung 24: Berechnung des PtO-Peakintegrals mit graphischer Nulllinie zwischen +150 mV und +650 mV.

Die Deckschichtdiagramme der hergestellten Proben wurden ebenfalls auf Veränderungen in Kurvenform und Potentiallagen der Peaks untersucht. Besonderer Augenmerk wurde dabei auf das Auftreten und die Größe der Wasserstoffpeaks im Potentialbereich von -200 mV bis

+50 mV gelegt und sowie die Größe und die Potentialminima der Platinoxiddesorptionspeaks im Rücksweep.

Dieser Peak wurde mit Hilfe des Programmes Microcal Origin von Microsoft zwischen +150 mV und +650 mV integriert. Dabei wurde wiederum eine rechnerische Nulllinie zwischen diesen Potentialpunkten gelegt, um gleiche Berechnungsgrundlagen bei allen Peaks zu gewährleisten.

In Abbildung 24 ist das Deckschichtcyclovoltammogramm der Platinreferenzelektrode in wäßrigem 1 N Schwefelsäureelektrolyten graphisch dargestellt. Die Fehlerquelle bei der Berechnung der Platinoxiddesorptionsstromdichtewerte war die gleiche, wie bei der Berechnung der Ameisensäureoxidationsreaktionen. Durch die Festlegung des Potentialfensters bleiben Untergrundreaktionen unberücksichtigt. Die Nulllinie kann aber zu hoch liegen, wodurch Stromdichtewerte dieses Peaks nicht voll erfasst werden.

3.1.4 Durchführung der Experimente mit ionenstrahlgestützter Beschichtung (IBAD-Proben)

Der apparative Aufbau der institutseigenen ionenstrahlgestützten Beschichtungsanlage IBAD (71-73, 76-78) wurde bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert.

Die beiden wesentlichen Herstellungsparameter bei der Probenherstellung in der IBAD-Anlage sind der resultierende Ionenstrom der Ionenquelle auf dem Target, als Maß für die auftreffenden Ionen auf der Probenoberfläche, und die Aufdampfrate D_R des Beschichtungsmaterials, als Maß für die ankommenden Atome des Beschichtungsmaterials auf der Probenoberfläche.

Das Verhältnis dieser beiden Herstellungsparameter bestimmt die Eigenschaften der hergestellten Probeschicht. Es wird als Ion-zu-Atom-Verhältnis I/A bezeichnet.

Zur Festlegung eines bestimmten I/A - Verhältnisses bei der ionenstrahlgestützten Beschichtung muß die Aufdampfrate D_R des verdampfenden Beschichtungsmaterials auf die Anzahl auftreffender Ionen abgestimmt werden. Dies erfolgt über folgende Berechnungsformel:

$$I/A = \frac{M_j}{\rho F D_R}$$

M = Molmasse des Beschichtungsmaterials [g/mol]

ρ = Dichte des Beschichtungsmaterials [g/cm³]

j = am Faraday -Cup gemessene Stromdichte [μ A/cm²]

D_R = Aufdampfrate des Beschichtungsmaterials

F = Faraday-Konstante

3.1.5 Herstellung der Proben mittels ionenstrahlgestützter Beschichtung (IBAD-Proben)

Als Trägermaterialien für die modifizierten Platinschichten wurden folgende Materialien gewählt (vgl. auch Kapitel 3.1.1):

- Goldfolie 99,99 % rein der Stärke 0,25 mm
- Graphitfolie von 0,1 mm Stärke
- Titanfolie von 0,1 mm Stärke

Alle Materialien wurden von der Firma Heraeus bezogen. Das Platinmetall wurde als 99,99 % reiner Barren von der Firma Degussa bezogen.

Zur Herstellung der Platinschichten wurden die entsprechenden Trägermaterialien in eigens dafür konstruierte Probenhalter eingebaut. Dadurch wurde gewährleistet, dass sich die Proben immer an der gleichen Position in der Beschichtungsanlage befanden, und somit immer den gleichen gewählten Herstellungsparametern ausgesetzt waren.

Durch Probenhalter mit integriertem Winkelstück war darüber hinaus die Variation des Einfallswinkels des Ionenstrahles auf die Proben möglich. In Abbildung 25 und Abbildung 26 ist der apparativ bedingte Ioneneinfallswinkel von 23° und die Veränderung des Ioneneinfallswinkels mit Hilfe von Winkelstücken schematisch dargestellt.

Das Ionenstrahlprofil der IBAD-Anlage wies bis 3,5 cm Durchmesser im Ionenstrahlprofil eine gleichförmige Ionenstromdichte mit Schwankungen zwischen $\pm 0,1$ und $\pm 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf. D.h., ein Stromdichtewert von $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, gemessen am Faraday-Cup, schwankte zwischen $7,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und $8,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Bei einer weiteren Aufweitung des Ionenstrahlprofils mit Hilfe von elektromagnetischen Linsen über einen Querschnitt von $3,5 \text{ cm}^2$ hinaus, nahmen die Schwankungen innerhalb der resultierenden Stromdichtewerte stark zu. Daher wurden Probenhalter mit einer Öffnung für die Proben von 3 cm^2 Durchmesser konstruiert.

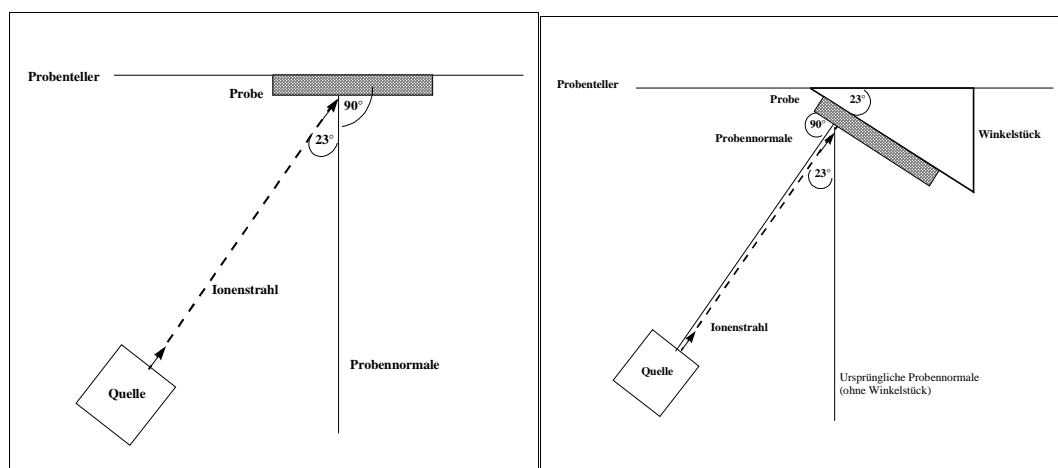


Abbildung 25: Probe bestrahlt ohne Winkelstück IEW = 23°

Abbildung 26: Probe bestrahlt mit Winkelstück IEW = 0°

Zur Probenherstellung wurden alle drei Trägermaterialien in einen Probenhalter eingebaut und unter Ionenbestrahlung mit 200 nm Platin in der IBAD-Anlage bedampft. Die Schichtstärke von 200 nm wurde gewählt, weil damit eine Vermessung mittels XRD gut möglich ist. Eine größere Schichtstärke wäre teurer gewesen, darüberhinaus platzen

Platinschichten ab 400 nm Stärke aufgrund der hohen Eigenspannung von aufgedampften Platin ab.

Vor und nach jeder Probenbeschichtung wurde das Strahlprofil des Ionenstrahles ausgemessen, um ein definiertes I/A-Verhältnis über die gesamte Probenfläche von 3 cm² sicherzustellen. Im folgenden ist ein typisches Strahlprofil dargestellt. Ein Strahlprofil mit 100%iger Fokussierung und ein Strahlprofil mit 50%iger Fokussierung. Bei der Fokussierung des Ionenstrahls wird der Auftreffpunkt des Ionenstrahls auf das Substrat mit Hilfe von elektromagnetischen Linsen mit einem Brennpunkt des Ionenstrahls korreliert und bei Herabsetzen der Fokussierung, wird der Fokus mit Hilfe der gleichen elektromagnetischen Linsen so verschoben, daß der auf dem Substrat ankommende Ionenstrahl über einen bestimmten Flächenbereich die gleichen Stromdichtewerte aufweist.

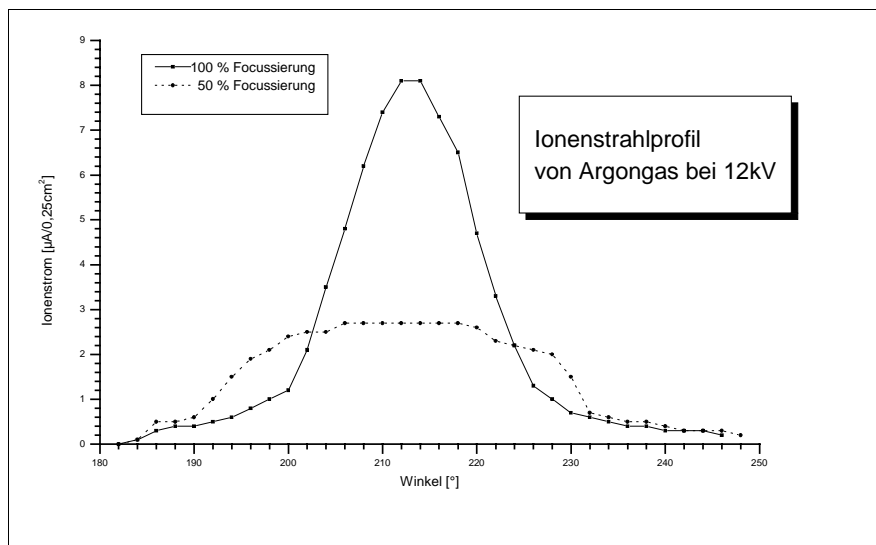


Abbildung 27: Strahlprofil eines Argonionenstromes von 12 kV Energie

Bei diesem Strahlprofil entsprechen 2° überstrichener Winkel einer Strecke von 0,5 cm auf der Probenfläche. Für eine Probenfläche von 3,0 cm², die mit der gleichen Ionenstromdichte bestrahlt werden soll, werden somit 10° überstrichener Winkel benötigt.

Aus geometrischen Gründen befindet sich der Schwingkopf des Schichtdickenmessgerätes und die zu beschichtenden Proben an verschiedenen Positionen in der Anlage. Hieraus resultieren Abweichungen zwischen gemessener Schichtstärke und tatsächlich abgeschiedener Schichtstärke. Um die tatsächlich abgeschiedene Platinschicht auf den Proben zu kennen, mußte der Toolingfaktor der Anlage bestimmt werden. Darunter ist das Verhältnis, gemessene Schichtstärke am Meßgerät zu tatsächlich auf der Probe abgeschiedener Schichtstärke zu verstehen. Hierzu wurden die tatsächlich abgeschiedenen Schichtstärken an eigens dafür hergestellten Proben (Kupferschichten aufgedampft auf Siliziumwafern) mittels eines Schichtdickenmeßgerätes Model Taly-Surf 10 der Firma Taylor-Hobson im Arbeitskreis von Professor Hunklinger, Universität Heidelberg, gemessen und durch XRF-Schichtdickenmessungen bei der Fa. Henkel-Teroson, Heidelberg, nochmals bestätigt.

Für ein definiertes Ion-zu-Atom-Verhältnis I/A mußte einerseits ein homogener Ionenstrom während des Beschichtungsprozesses gewährleistet sein, zum anderen eine definierte Verteilung der Dampfdichte sowie eine stabile Aufdampftrate des Platins während des Herstellungsprozesses.

Beides wurde durch die oben beschriebene Vorgehensweise sichergestellt.

3.1.6 Auswertung der IBAD - Schichten

Die in der institutseigenen Ionenstrahlbeschichtungsanlage nach oben beschriebener Methode hergestellten Proben - im folgenden als "IBAD-Proben" bezeichnet - wurden mit Hilfe folgender Analysemethoden charakterisiert:

- XRD → Bestimmung der Texturveränderungen durch den Ionenstrahl in den aufgetragenen Platinschichten.
- XRF → Schichtdickenbestimmung der Platinschichten.
- AFM → Rechnerische Erfassung der Oberflächenvergrößerung und Bestimmung der Oberflächenprofile.
- REM → Optische Erfassung der Platinoberflächen der Proben.
- E-Chemie → Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität der Platinschichten anhand der Ameisensäureoxidationsreaktion

3.1.7 Messung und Auswertung der XRD-Experimente

Die XRD-Messungen wurden mit einem Pelargon 1000 von EGG durchgeführt. Dabei wurde ein 2Θ -Winkel von 30° bis 90° Grad überstrichene Winkleinheiten gemessen, mit $0,2^\circ$ Vorschub pro Sekunde. Innerhalb dieses Gradbereiches liegen die wichtigsten Platinreflexe. Auf das Vermessen von Reflexen bei höheren Winkelgraden wurde verzichtet.

Die in Millerschen Indices angegebenen Kristallebenen des Platins mit den dazugehörigen prozentualen Intensitäten der Reflexe bei dem entsprechenden 2Θ -Winkel sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die kursiv angegebenen Daten wurden bei der Auswertung der XRD-Spektren nicht berücksichtigt, da sie lediglich höhere Millersche Indices der wichtigsten drei Platinreflexe darstellen.

2Θ -Winkel	Intensität	Platinkristallebenen : h k l
39,77	100 %	111
46,24	53 %	200
67,46	31 %	220
81,29	33 %	311
85,72	12 %	222
103,51	6 %	400
117,72	22 %	331
122,81	20 %	420
148,27	29 %	422

Tabelle 3: Übersicht über die Intensitätsverteilung der Platinreflexe.

Das XRD-Spektrum von Platinmetallblech stellt sich folgendermaßen dar:

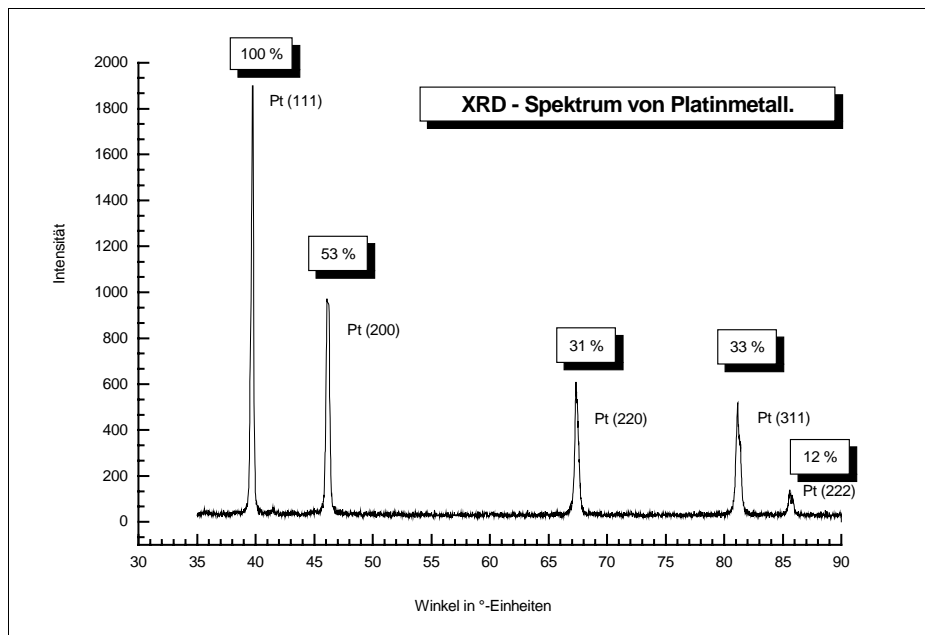


Abbildung 28: XRD-Spektrum von Platinmetall mit Prozentangabe der wichtigsten Reflexe

Der Platin(111)-Reflex ist im statistisch zusammengesetzten gewalzten Material die Hauptaufwachsrichtung und zeigt den größten Intensitätswert.

Diese Intensität wird 100 % gesetzt und für die anderen Reflexe ergeben sich dann 53 % für den Platin(200)-Reflex, 31 % für den Platin(220)-Reflex und 33 % für den Platin(311)-Reflex.

Um Abweichungen von aufgedampftem Platin zu gediegenem Platin in der Kristallebenenverteilung zu erfassen, wurden je 200 nm Platin auf die drei Trägermaterialien Gold, Graphit und Titan aufgedampft und diese beschichteten Proben vermessen.

Es treten leichte Abweichungen bei den Kristallebenen Platin(220) und Platin(200) auf (Tabelle 3).

Aus diesen Grund wurde für die Auswertung der XRD-Spektren außer den statistischen Werten von gewalztem Platinblech auch die entsprechenden Werte für aufgedampftes Platin als Referenz herangezogen.

Bei allen hergestellten IBAD-Proben - unabhängig vom Trägermaterial und den Herstellungsparametern - traten nur die drei Hauptkristallebenen (111), (200) und (220) in Erscheinung. Es wurde daher nur innerhalb des Winkelbereiches dieser Reflexe das XRD-Spektrum ausgemessen und es wurden auch nur diese drei Reflexe für die Auswertung herangezogen.

	Pt(111)	Pt(200)	Pt(220)
Massiv-Platin (Pt_pur)	100 %	53 %	31 %
Pt auf Gold (Au_Pt)	100 %	63 %	36 %
Pt auf Graphit (C_Pt)	100 %	53 %	30 %
Pt auf Titan (Ti_Pt)	100 %	61 %	36 %

Tabelle 4: Kristallebenenverteilung in den Referenzproben

Das verwendete XRD-Gerät des Instituts für Mineralogie wurde keiner Standard Eichung unterzogen, da eine absolute Eichung aufgrund der unterschiedlichen Rauigkeiten und Schichtdicken sowie der unterschiedlichen Morphologien der Probenoberflächen nicht sinnvoll erschien. Daher konnten die erhaltenen Intensitätszahlenwerte der XRD-Spektren als absolute Zahlenwerte zu Auswertung nicht herangezogen werden. Die erhaltenen Intensitätswerte der einzelnen Platinreflexe werden prozentual miteinander verglichen.

Hierbei wurde innerhalb eines Spektrums der Peak mit der größten Intensität 100 % gesetzt. Die Intensitäten der beiden anderen Reflexe werden in prozentualen Werten zu diesem Peak ausgedrückt.

Zur rechnerischen Erfassung der Intensitätswerte wurden die Peaks der XRD-Spektren mit Hilfe des Computerprogrammes Microcal Origin von Microsoft integriert. Dabei wurde vor der Flächenberechnung der Peaks eine neue Nulllinie definiert, um das Untergrundrauschen bei der Flächenberechnung auszuschließen.

Die entsprechende Vorgehensweise ist anhand der Abbildungen 23 und 24 (Integration und Berechnung der Reaktionsspeaks der Zyklovoltammogramme) in Kapitel 3.1.3 bereits dargestellt. Die Auswertung der XRD-Spektren erfolgte nach dem gleichen Auswertungsprinzip. Es ergaben sich somit auch die gleichen Fehlerquellen wie bei der Auswertung der Zyklovoltammogramme.

3.1.8 Messung und Auswertung der XRF-Experimente

Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden mit einem ED-XRF-Gerät der Firma Oxford Instruments GmbH Model ED2000-Ag bei der Firma Henkel-Teroson in Heidelberg durchgeführt. Das Gerät besaß eine Silber-Anode mit luftgekühlter Röntgenröhre. Der Analysator bestand aus einem Si(Li)-Halbleiter-Detektor mit Stickstoffkühlung.

Bei dem Messvorgang wurden die Proben auf eigens dafür hergestellte Kupferscheiben befestigt. Die Scheiben hatten 3 mm Dicke und mittig eine kreisförmige Bohrung von 4 mm Durchmesser. Diese Bohrung diente als Probenfenster, mit dessen Hilfe die gemessene Fläche bei allen Proben normiert wurde.

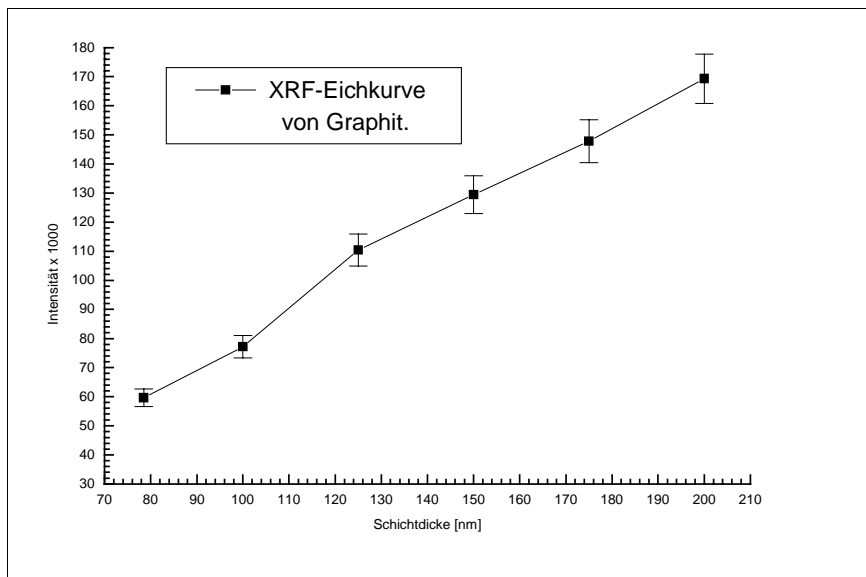


Abbildung 29: XRF-Eichkurve der Graphit-Proben

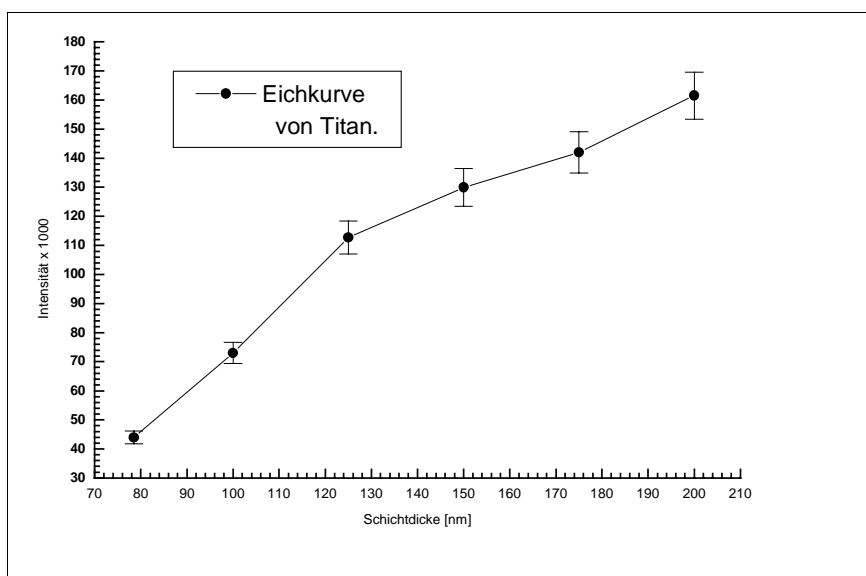


Abbildung 30: XRF-Eichkurve der Titan-Proben

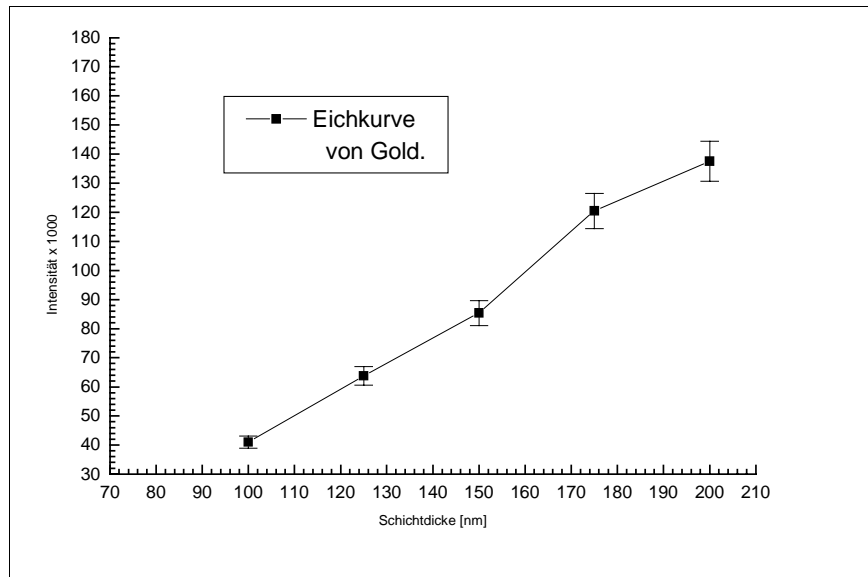


Abbildung 31: XRF-Eichkurve der Gold-Proben

Zur Erfassung der Schichtdicken mittels XRF-Analyse auf den Proben wurden zunächst acht definierte Schichtdicken zwischen 25 nm und 200 nm auf die drei Trägermaterialien Gold, Graphit und Titan aufgedampft. Die Referenzen wurden vermessen und aus den Meßergebnissen eine Eichkurve für das jeweilige Trägermaterial erstellt.

Die gemessenen Schichtdicken der IBAD-Proben wurden aus diesen Eichkurven abgelesen.

3.1.8.1 Messung und Auswertung der AFM-Experimente

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten AFM-Messungen wurden an Luft mit einem kommerziellen Gerät der Firma Park Scientific Instruments im Physikalischen Institut der Universität Heidelberg in der Arbeitsgruppe vom Herrn Prof. Dr. Grunze gemessen.

Dabei wurde mit einem 200 μm langen Siliciumnitridcantilever mit integrierter pyramidaler Spitze und einer Federkonstanten von 0,06 N/m gearbeitet.

Die Proben wurden mit 10x10 μm und 4x4 μm großen Fenstern vermessen. Jedes Fenster wurde drei mal vermessen.

Mit Hilfe eines geräteeigenen Auswertungsprogrammes wurden die Höhenprofile der Proben erfasst und die durchschnittliche Oberflächengröße berechnet (average surface area). Bei dieser Oberflächenberechnung mittelt das Auswertungsprogramm über alle 256 pro Fenster gemessenen Höhenprofile und berechnet daraus die Oberfläche unter Berücksichtigung der Höhendifferenzen. Eine völlig glatte Oberfläche würde somit 100 μm^2 für das 10x10 μm Fenster und 16 μm^2 für das 4x4 μm Fenster als Oberflächengröße ergeben. Alle Abweichungen nach oben entsprechen einer Oberflächenvergrößerung aufgrund der entstandenen Rauigkeiten der Oberfläche.

Zur Auswertung der IBAD-Proben auf Gold und Graphit wurde das 4x4 μm Fenster verwendet. Die Titan-Proben konnten nicht vermessen werden, da die Meßzeiten beschränkt waren.

Die berechneten Werte für die Oberflächengröße der Proben sind als AFM-Werte in den Tabellen 23 bis 26 in den Kapiteln 4.4.2 und 4.4.3 angegeben.

3.1.8.2 Messung und Auswertung der REM-Experimente

Die Abbildung der Oberflächen erfolgte mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes der Firma Cambridge Instruments GmbH, Modell Stereoscan 120, im Arbeitskreis von Professor Hunklinger, Universität Heidelberg. Es wurde stets mit 30 kV Elektronenenergie gearbeitet und Vergrößerungen zwischen 2 μm und 50 μm betrachtet.

Die erhaltenen Oberflächenbilder sind in den entsprechenden Kapiteln dargestellt.

3.1.9 Übersicht über die durchgeführten IBAD-Experimente

Zur Modifizierung der Platinschichten mittels ionenstrahlgestützter Beschichtung wurden folgende 5 Einflußparameter variiert (Tabelle 5).

	Trägermaterial	Ionenenergie	I/A (Ion zu Atom- Verhältnis)	Gasionen	IEW (Ioneneinfallswinkel)
Verwendete Materialien und Herstellungsbedingungen	Gold	12 kV	in 10 0,01- Schritten von 0,01 bis 0,1	Neon	0°
					10°
	Graphit	6 kV		Argon	23°
					36°
	Titan	3 kV		Krypton	46°

Tabelle 5: Übersicht über die verwendeten Einflußparameter

Die Herstellungsparameter wurden auf verschiedene Arten miteinander kombiniert (Tabelle 6-Tabelle 8).

Für jede Ionenenergie wurden Proben auf allen drei Trägermaterialien mit Argongasionen und 23° Ioneneinfallswinkel und allen 10 I/A-Verhältnisse hergestellt (Tabelle 6).

Trägermaterial	12 kV Ionenenergie	6 kV Ionenenergie	3 kV Ionenenergie
Gold	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1
Graphit	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1
Titan	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1	Argon IEW = 23° I/A = 0,01...0,1

Tabelle 6: Übersicht über die mit drei verschiedenen Ionenenergien hergestellten IBAD-Proben.

Bei den zusätzlich untersuchten Gasionen Neon und Krypton wurden nur 4 verschiedene I/A-Verhältnisse verwendet und nur ein Ioneneinfallswinkel und eine Ionenenergie auf allen drei Trägermaterialien (Tabelle 7).

Bei den Experimenten mit variiertem Ioneneinfallswinkel wurde ebenfalls mit vier verschiedenen I/A-Verhältnissen gearbeitet. Das verwendete Gas war Argon mit 12 kV Energie (Tabelle 8).

Die Materialien Gold, Graphit und Titan wurden aus folgenden Gründen als Trägermaterialien verwendet:

Alle drei Materialien verhalten sich bei zykovoltammetrischer Vermessung inert und zeigen innerhalb des betrachteten Potentialfensters keinerlei stark störende Hintergrundreaktionen die sich den Platinspektren überlagern. Sie sind außerdem als Trägermaterialien in der Brennstoffzellen-Forschung von Interesse. Titan- und Graphit-Elektroden mit platinieren Platinschichten werden in der Galvanotechnik eingesetzt (2-4).

Trägermaterial	I/A = 0,01	I/A = 0,04	I/A = 0,06	I/A = 0,1
Gold	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV
Graphit	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV
Titan	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV	Neon Argon Krypton IEW = 23° bei 12 kV

Tabelle 7: Übersicht über die mit verschiedenen Gasen hergestellten IBAD-Proben.

Trägermaterial	I/A = 0,01	I/A = 0,05	I/A = 0,07	I/A = 0,1
Gold	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV
Graphit	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV
Titan	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV	IEW: 0°, 10°, 23°, 36°, 46° mit Argon 12 kV

Tabelle 8: Übersicht über die mit unterschiedlichen Ioneneinfallswinkeln hergestellten IBAD-Proben.

In der institutseigenen Anlage IBAD ist die Ionenquelle im Winkel von 23° fest eingebaut. Es sollten im Vergleich dazu zwei steilere Winkel und zwei flachere Winkel betrachtet werden. Hierfür wurden 10° und senkrechter Ioneneinfall (0°) gewählt. Als flachere Winkel mit streifenderem Ioneneinfall wurden 36° und 46° gewählt. Bei Winkeln größer als 46° ist die Zerstäubung zu stark.

Außer dem in der Ionenstrahltechnik üblicherweise eingesetzten Inertgas Argon wurde Neon als leichteres Gas, mit sehr kleinem Ionenradius, und dadurch bedingtem großen Electronic Stopping gewählt, und Krypton als schwereres Gas, mit großem Ionenradius und dadurch bedingtem großem Nuclear Stopping. Durch das größere Nuclear Stopping des Kryptongases ist der Zerstäubungseffekt sehr viel größer als bei den beiden anderen Gasen und auch die Erzeugung von Defekten ist größer (vgl. dazu Kapitel 2.2.4).

Die Beschleunigungsenergie von 12 kV war apparativ vorgegeben, als größte Energie bei der ein homogenes Ionenstrahlprofil von 3 cm² erhalten wird. Die beiden anderen Energien 6 kV und 3 kV wurden frei gewählt. Ionenenergien unter 3 kV liefern in der institutseigenen Anlage keine stabilen Ionenstromdichtewerte.

Bei den vermessenen Ion-zu-Atom-Verhältnissen I/A von 0,01 bis 0,1 war durch Vorversuche sichergestellt worden, daß kleinere I/A als 0,01 (I/A = 0,005; 0,001) in den XRD-Spektren keinen Einfluß zeigen. Höhere I/A wurden durch den großen Zerstäubungskoeffizienten von Platin ausgeschlossen.

Bei den großen Ioneneinfallswinkeln von 36° und 46° wird mit Argonionen bei einem I/A von 0,1 und bei den schweren Kryptonionen bereits bei einem I/A von 0,06 die Grenze zwischen Zerstäubung und abgeschiedenen Atomen erreicht. Es findet kein Schichtwachstum mehr statt.

Zur Reinigung der Oberflächen der Trägermaterialien wurde vor der Beschichtung mit einer Dosis von $5 \cdot 10^{16}$ T/cm² ionenbestrahlt. Um sicherzustellen, daß diese Vorbehandlung keinen Einfluß auf die spätere Beschichtung hat, wurden die unbehandelten und die ionenbestrahlten Trägermaterialien mittels XRD auf eventuelle Texturveränderungen untersucht, und außerdem unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet.

Die XRD-Untersuchungen ergaben keinerlei signifikanten Veränderungen bei der Kristallebenenverteilung der Trägermaterialien vor und nach dem Ionenbestrahlen.

Die Betrachtungen unter dem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 32 bis Abbildung 37) ergaben, daß bei Graphit und Titan keine wesentlichen Oberflächenveränderungen auftreten. In den folgenden Abbildungen 32 bis 37 sind die Bilder der unbehandelten und der ionenbestrahlten Oberflächen der drei Trägermaterialien zum Vergleich nebeneinander dargestellt.

Die zykelvoltammetrische Untersuchung der ionenbestrahlten Trägermaterialien (Kapitel 4.4.1) ergaben weder bei der Oxidationsreaktion im Ameisensäure-Elektrolyten noch bei den Deckschichtdiagrammen im Schwefelsäure- Elektrolyten eine Veränderung in Kurvenform oder Stromdichtewerten im Vergleich zu unbehandeltem Trägermaterial.

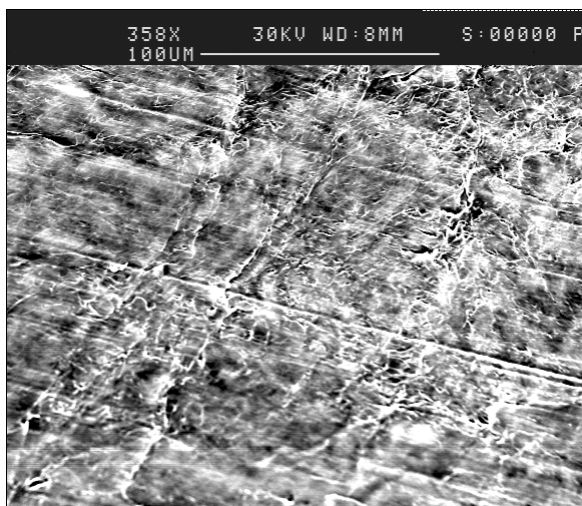


Abbildung 32: Graphitoberfläche unbehandelt

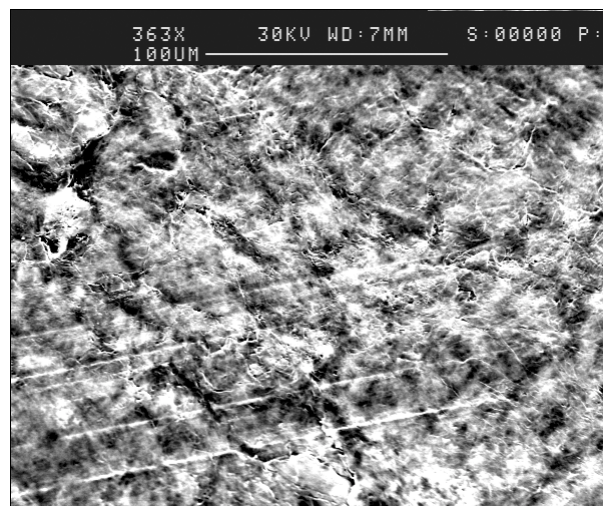


Abbildung 33: Graphitoberfläche gesputtert

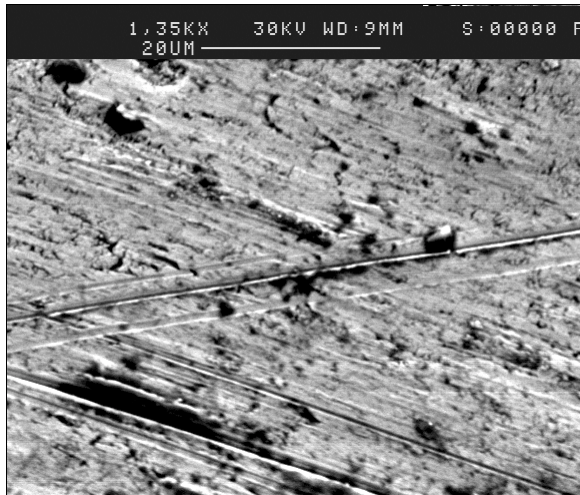


Abbildung 34: Titanoberfläche unbehandelt.

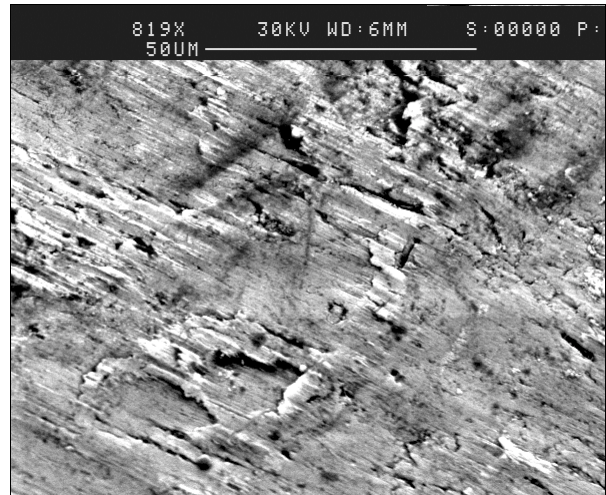


Abbildung 35: Titanoberfläche gesputtert.

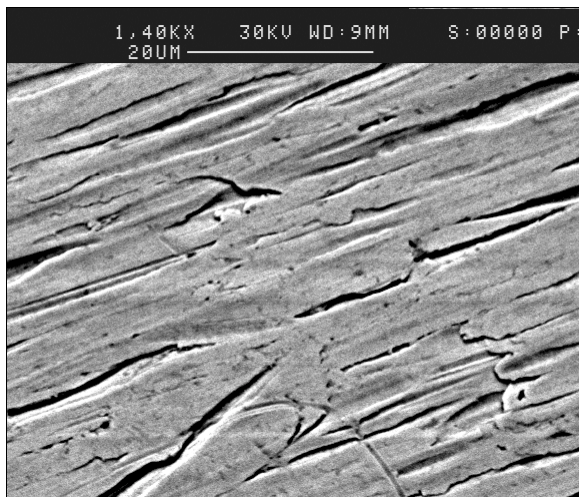


Abbildung 36: Goldoberfläche unbehandelt.

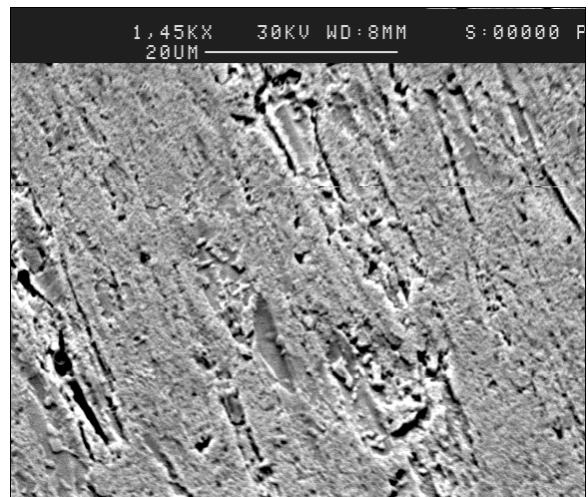


Abbildung 37: Goldoberfläche gesputtert.

3.2 Durchführung der Experimente ionenstrahlter Platinbleche

3.2.1 Herstellung der ionenstrahlten Platinblech-Proben

Zur Erzeugung von Oberflächenstrukturen auf Platinfolie durch Ionenbeschuss wurden ca. 1 cm² große Stücke aus einer 0,1 mm starken Platinfolie von 99,99 %iger Reinheit mit einer Schere herausgeschnitten.

Diese Platinquadrate wurden mit Hilfe der gleichen selbstkonstruierten Probenhalter in der institutseigenen IBAD-Anlage eingebaut, wie die IBAD-Proben auf Gold-, Titan- und Graphit-Trägermaterial (Kapitel 3.2.1). Mit der institutseigenen IBAD-Anlage wurden alle Proben der Energie 15 kV hergestellt. Die mit 60 kV Ionenenergie bestrahlten Proben wurden in dem institutseigenen Beschleuniger (79) mit Hilfe entsprechender Probenhalter für diese Apparatur durchgeführt. Die Proben der hohen Energien 100 kV und 120 kV wurden in Darmstadt bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung GSI mit Hilfe eines Testbeschleunigers hergestellt.

In der folgenden Tabelle 9 sind die hergestellten Proben in einer Übersicht aufgeführt.

Der Herstellungsvorgang der Probenbestrahlung bestand darin, die Anzahl der auf der Probenoberfläche angekommenen Ionenteilchen über die Bestrahlungsdauer zu erfassen. Ein Ionenstrom von 1 mA, gemessen am Faraday-Cup bedeutet, daß $6 \cdot 10^{15}$ Ionen pro Sekunde auf das Substrat auftreffen. Die Ionendosis ID, mit der Einheit Teilchen pro Fläche [T/cm²], als Maß für die aufgetroffenen Ionen, wird aus der am Faraday-Cup abgelesenen Ionenstromdichte berechnet nach:

$$ID \times e = \frac{J}{z}$$

ID = Ionendosis [T/cm²]

e = Elementarladung: $1,6 \times 10^{-13}$ [μC/T]

z = Ladungszahl des auftreffenden Ions

J = Stromdichte am Faraday-Cup [μA/cm²]

Die gemessene Stromdichte J am Faraday-Cup wird in die obige Formel eingesetzt und daraus die Bestrahlungsdauer für eine bestimmte Ionendosis ID errechnet.

Bei den Ionenbestrahlungs-Experimenten wurden Ionendosen von $1 \cdot 10^{18}$ bis $5 \cdot 10^{18}$ Teilchen/cm² eingesetzt. Diese Ionendosen sind sehr hoch im Vergleich zu den Ionendosen von ca. $5 \cdot 10^{15}$ bis $9 \cdot 10^{16}$ der IBAD-Experimente. Für die Erzielung von topographischen Effekten auf den Platinoberflächen waren sie jedoch notwendig (86,87,90).

3.2.2 Übersicht über die durchgeführten Ionenbestrahlungs-Experimente

Um den Einfluß der Parameter Ionenenergie, Ionendosis, Ioneneinfallswinkel und verwendeter Gasart auf die entstehenden Oberflächentopographien zu erfassen, wurden folgende Experimente durchgeführt (Tabelle 9):

Proben-Übersicht			
Energie	Ionendosis [T/cm²]		
	1 x 10¹⁸	3 x 10¹⁸	5 x 10¹⁸
120 kV	Ar / Ne IEW = 0°	Ar / Ne IEW = 0°	Ar / Ne IEW = 0°
100 kV	Ar / Ne IEW = 0°	Ar / Ne IEW = 0°	Ar / Ne IEW = 0°
60 kV	Ar IEW = 0°	Ar / Ne IEW = 0°	Ar IEW = 0°
15 kV	Ar IEW = 23°	Ar IEW = 0° / 23° / 46°	Ar IEW = 23°

Tabelle 9: Übersicht über die durchgeführten Beschleuniger-Experimente.

3.2.3 Auswertung der ionenbestrahlten Platinblech-Proben

Die ionenbestrahlten Platinblech-Proben wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop (Kapitel 5.1) betrachtet, um die Veränderungen der Platinoberflächen durch den Ionenbeschuß zu erfassen. Dies erfolgte mit dem gleichen Messgerät, mit dem auch die IBAD-Proben untersucht wurden (Kapitel 3.2.2.4). Zur Erfassung der katalytischen Aktivität der ionenbestrahlten Platinoberflächen (Kapitel 5.2) wurden die Proben auf die gleiche Art und Weise zykl voltammetrisch vermessen, wie die IBAD-Proben (Kapitel 3.1.2 und 3.1.3).

4 Ergebnisse der Ionenstahlgestützten Beschichtungen (IBAD-Proben)

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Ionenstrahlgestützten Platinbeschichtungen auf drei verschiedene Trägermaterialien (IBAD-Experimente, Kapitel 4.1 bis 4.4) vorgestellt.

Ziel war hierbei die Herstellung elektrokatalytisch veränderter Platinoberflächen.

Mit Hilfe des IBAD-Prozesses (vgl. hierzu auch Kapitel 3.2.1) sollten Vorzugsorientierungen im Kristallgitter erzeugt werden. Von besonderem Interesse waren dabei Kristallebenenverteilungen, bei denen eine Ebene dominieren sollte. Für die Erzeugung solcher Vorzugsaufwuchsrichtungen in Platinschichten wurden die Ionenstrahlparameter auf bestimmte Art und Weise variiert (Tabellen 5-8 Kapitel 3.2.3). Die Platinschichten wurden, wie bereits erwähnt, auf drei verschiedenen Trägermaterialien abgeschieden. Hierdurch kam der Substrateinfluss als weiterer Parameter hinzu.

Die IBAD-Proben wurden durch vier Analysemethoden charakterisiert (Kapitel 3.2.2). Die Veränderungen in der Kristallebenenverteilungen wurden mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse XRD festgestellt (Kapitel 4.1). Die Schichtdicke der modifizierten Platinschicht wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt (Kapitel 4.2). Für die Erfassung der Oberflächenbeschaffenheit der IBAD-Platinschichten wurden einige ausgewählte Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet (Kapitel 4.3) und mit Hilfe des Rasterkraftmikroskopes AFM vermessen (Kapitel 4.4).

Die modifizierten Platinoberflächen wurden abschließend auf Veränderung der katalytischen Aktivität untersucht. Dies erfolgte durch zykl voltammetrische Messungen an Hand der elektrochemischen Ameisensäureoxidationsreaktion (Kapitel 4.4 und 4.5)

4.1 Änderungen in den Kristallebenenverteilungen der modifizierten Platinschichten

Im folgenden Kapitel wird versucht das Auftreten bevorzugter Aufwuchsrichtungen mit den IBAD-Prozessparametern zu korrelieren. Bei der Auswertung der XRD-Daten wird dabei der Schwerpunkt auf übergeordnete Zusammenhänge gelegt und weniger auf die einzelnen Zahlenwerte.

Zuerst werden die verwendeten XRD-Referenzen vorgestellt (Kapitel 4.1.1). Anschließend werden die XRD-Ergebnisse der IBAD-Schichten in Tabellenform zusammengefasst. In den ersten drei Tabellen wird der Einfluß der verwendeten Ionenenergien und des eingesetzten Ion-zu-Atom-Verhältnis I/A auf die Kristallebenenverteilung betrachtet (Kapitel 4.1.2). Zuerst für das Trägermaterial Gold (Tabelle 10), dann für Graphit (Tabelle 11) und zum Schluß für Titan (Tabelle 12). Der Einfluß des Ioneneinfallswinkel wird in Kapitel 4.1.3 erläutert. In den darauffolgenden drei Tabellen in Kapitel 4.1.4 wird der Einfluß der Ionenart aufgezeigt. Zuerst für das Trägermaterial Gold (Tabelle 13), dann für das Graphit (Tabelle 14) und zuletzt wieder für das Titan (Tabelle 15). In Kapitel 4.1.5 werden die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zusammengefasst.

4.1.1 Charakterisierung der Referenzen

Der IBAD-Prozess bewirkt aufgrund bevorzugter Zerstäubung Veränderungen in der Kristallebenenverteilung der aufwachsenden Platinschichten. Zur Bestimmung der Abweichungen von der statistischen Verteilung wurden alle IBAD-Proben mittels Röntgenbeugungsanalyse XRD vermessen.

Bei der Auswertung werden die Veränderungen in den Probenschichten auf zwei Arten von Referenzen bezogen.

Zum einen auf die Kristallebenenverteilung in gewalztem Platinblech (Abbildung 38) bzw. Platinpulver (Abbildung 39). Die beiden Spektren zeigen die gleiche prozentuale Kristallebenenverteilung und unterscheiden sich lediglich in den Halbwertsbreiten der Reflexe. Die statistische Kristallebenenverteilung des Platinbleches wird im folgenden als Referenz Massiv-Platin bzw. Pt_pur bezeichnet.

Zum zweiten werden die Reflexverteilungen in aufgedampften Platinschichten auf Trägermaterialien als Referenzen verwendet. Die Kristallebenenverteilungen in den Trägermaterialreferenzen werden als Au_Pt (Abbildung 42), C_Pt (Abbildung 43) und Ti_Pt (Abbildung 44) bezeichnet, entsprechend dem beschichteten Material. Die Herstellung erfolgte durch Aufdampfen von 200 nm Platin ohne Ionenbestrahlung. Hierdurch sollte der Einfluß des Verdampfungsprozesses auf die Kristallebenenverteilung und das Gitterwachstum erfasst werden.

In der Tat wird durch diesen physikalischen Prozess das Kristallgitterwachstum beeinflusst. Der wesentliche Unterschied zwischen aufgedampftem Platin auf den drei Trägermaterialien (Abbildung 42-44) und gewalztem Platinblech (Abbildung 40) ist das Auftreten einer Reflexverbreiterung. Der Vergleich der Halbwertsbreiten der drei Trägermaterial-Referenz-Spektren Au_Pt, C_Pt und Ti_Pt mit den Halbwertsbreiten im XRD-Spektrum von Platinblech (Abbildung 40) zeigt, daß der Verdampfungsprozess zu größeren Halbwertsbreiten führt. In verdampftem Platin sind die Kristallite also kleiner als in Platinblech. Die Ursache hierfür sind Störungen im Kristallgitterwachstum bzw. der

Nukleation. Die Halbwertsbreiten der Reflexe von Platinpulver (Abbildung 39) werden jedoch nicht erreicht.

Der reine Verdampfungsprozess beeinflusst außerdem die prozentuale Kristallebenenverteilung. Für den direkten Vergleich sind die Kristallebenenverteilungen von Pt_pur und den drei Trägermaterialien unter den Abbildungen 40 bis 42 aufgeführt.

Bei allen drei Trägermaterial-Referenzen Au_Pt, C_Pt und Ti_Pt bleibt der Platin(111)-Reflex unverändert der Hauptreflex. Die prozentualen Werte für die beiden anderen wichtigen Reflexe Platin(200) und Platin(220) sind jedoch bei Au_Pt und Ti_Pt leicht erhöht. Der Reflex der Platin(311)-Ebene wird bei Au_Pt (Abbildung 40) und Ti_Pt (Abbildung 42) von einem Trägermaterial-Reflex überlagert. Die prozentuale Kristallebenenverteilung der Referenz C_Pt (Abbildung 41) wird durch den reinen Verdampfungsprozess fast nicht beeinflusst. Sie bleibt unverändert gegenüber der statistischen Verteilung. Der Platin(222)-Reflex von C_Pt wird von dem großen Graphit(006)-Reflex überlagert.

Zusammenfassend ergibt die Untersuchung der Trägermaterial-Referenzen Au_Pt, C_Pt und Ti_Pt, daß der Verdampfungsprozess die Größe der Kristallite im Gitterverband vermindert und damit zu deutlichen Reflexverbreiterungen führt.

Die größten Halbwertsbreiten zeigen die Reflexe von C_Pt. Die Halbwertsbreiten von Au_Pt und Ti_Pt sind etwas geringer. Der Verdampfungsprozess beeinflusst auch die Kristallebenenverteilung in den Platinschichten der Trägermaterial-Referenzen. Bei den beiden Referenzen Au_Pt und Ti_Pt werden die Ebenen Platin(220) und Platin(200) erhöht. Die Referenz C_Pt wird in ihrer prozentualen Kristallebenen bei den Ebenen (111), (220) und (200) nicht beeinflusst. Lediglich der Reflex Platin(311) wird reduziert. Bei der Referenz C_Pt ist der Einfluß des Verdampfungsprozesses auf die Kristallitverkleinerung deutlicher, als bei den beiden anderen Referenzen Au_Pt und Ti_Pt. Die Reflex-Halbwertsbreiten von C_Pt (Abbildung 41) liegen in der Größenordnung von Platinpulver (Abbildung 39). Auf der Graphit-Referenz C_Pt befindet sich eine Schicht, welche verdichtetem Platinpulver entspricht. Diese Tatsache macht sich auch durch eine sehr geringe Haftung des Platins auf dem Graphit bemerkbar. Durch mechanischen Abrieb kann die Platinschicht vom Graphit-Trägermaterial C_Pt entfernt werden.

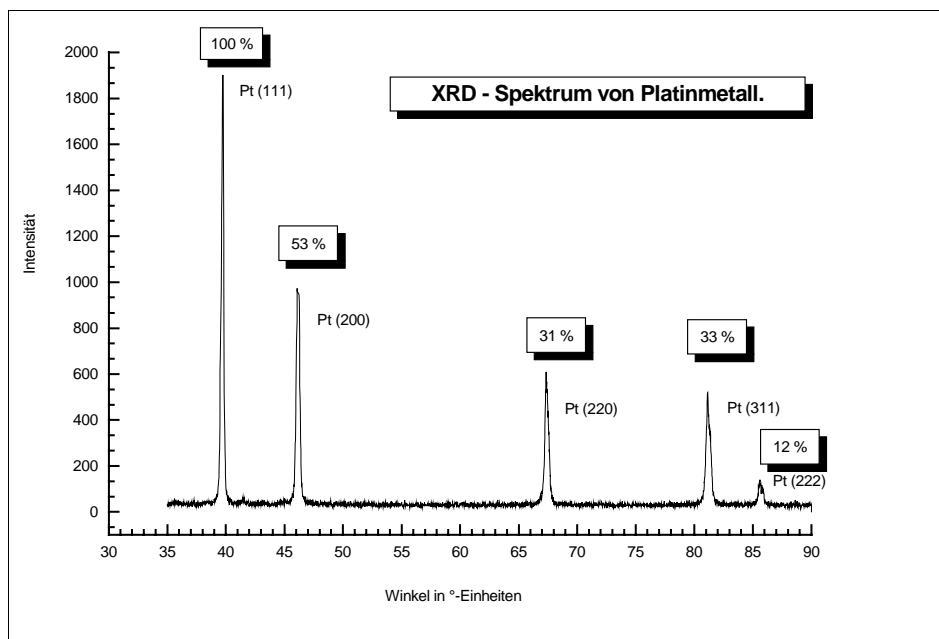


Abbildung 38: Statistische Kristallebenenverteilung im XRD-Spektrum von polykristallinem gediegenem Platin

(Platinmetall, unbehandelt) Pt_pur: Pt(111): Pt(200): Pt(220)
 Prozentuale Kristallebenenverteilung: 100 : 53 : 31

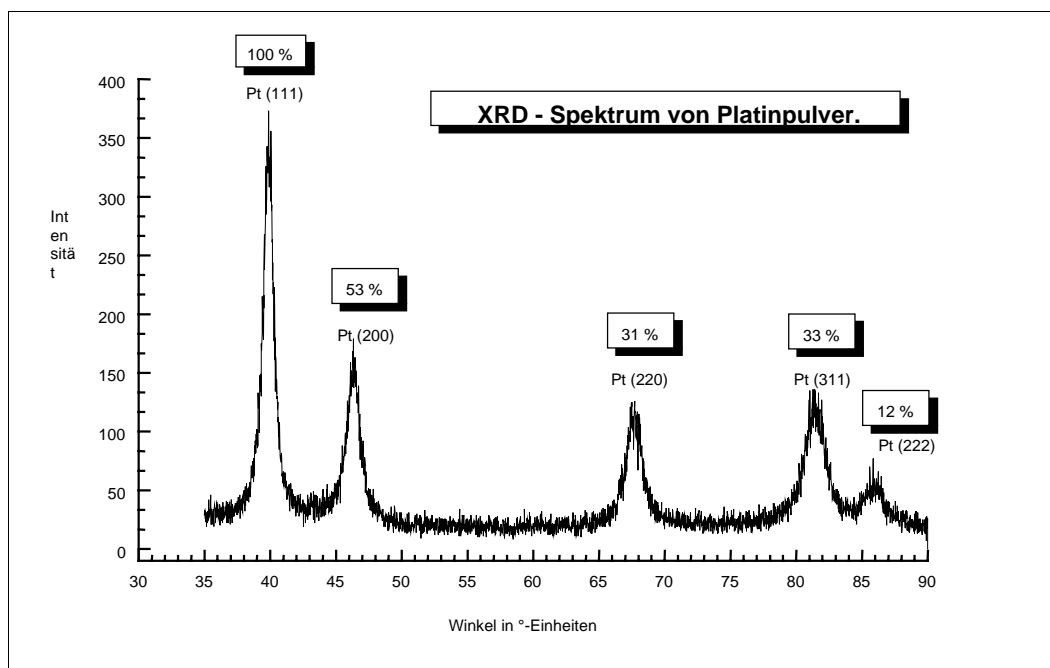


Abbildung 39: Statistische Kristallebenenverteilung im XRD-Spektrum von Platinpulver der Korngröße 0,2-0,8 Microns.

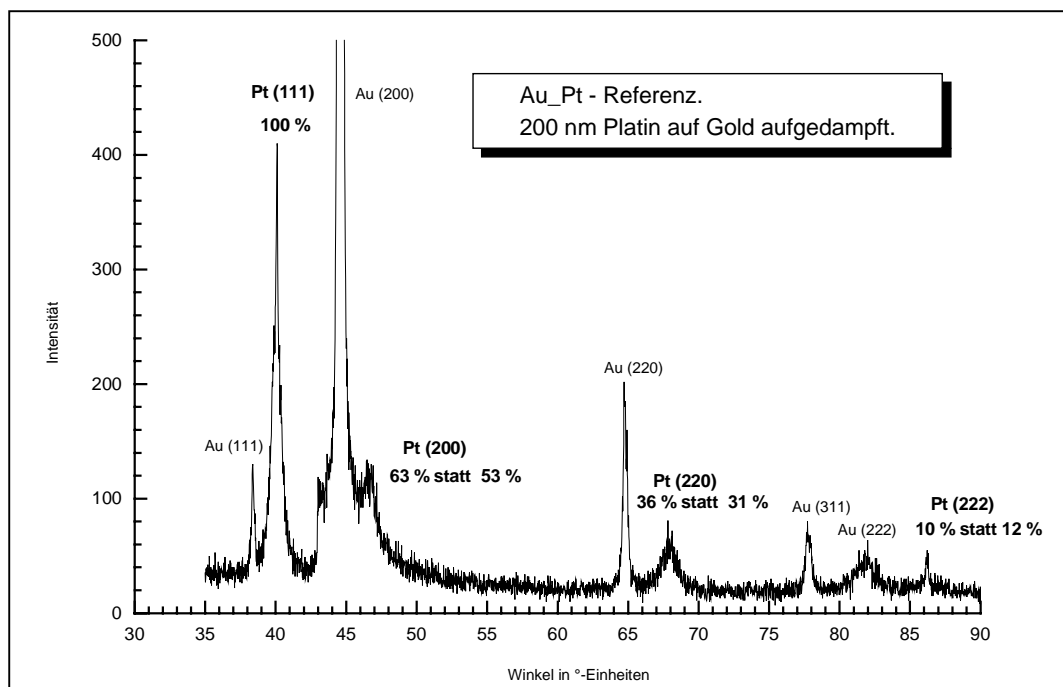


Abbildung 40: Kristallebenenverteilung im XRD-Spektrum der Referenz Au_Pt (200 nm Platin auf Gold aufgedampft).

(Platinmetall, unbehandelt)	Pt_pur:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:		100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Gold)	Au_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:		100 : 63 : 36

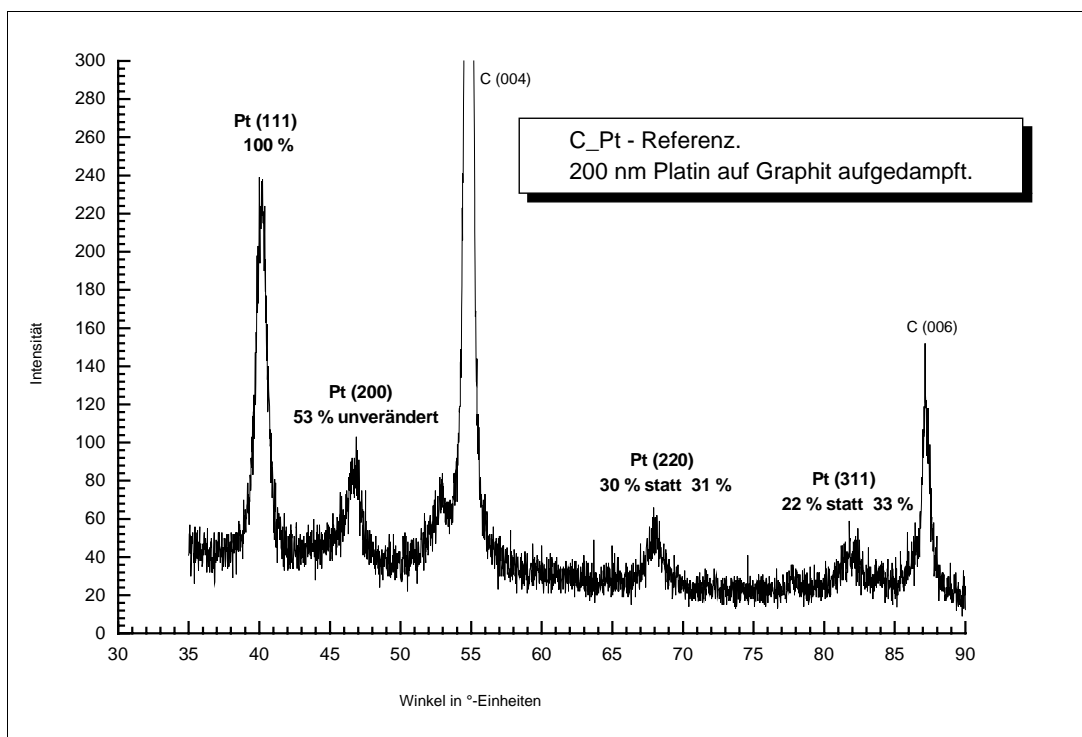


Abbildung 41: Kristallebenenverteilung im XRD-Spektrum der Referenz C_Pt (200 nm Platin auf Graphit aufgedampft).

(Platinmetall, unbehandelt)	Pt_pur:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:		100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Graphit)	C_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:		100 : 53 : 30

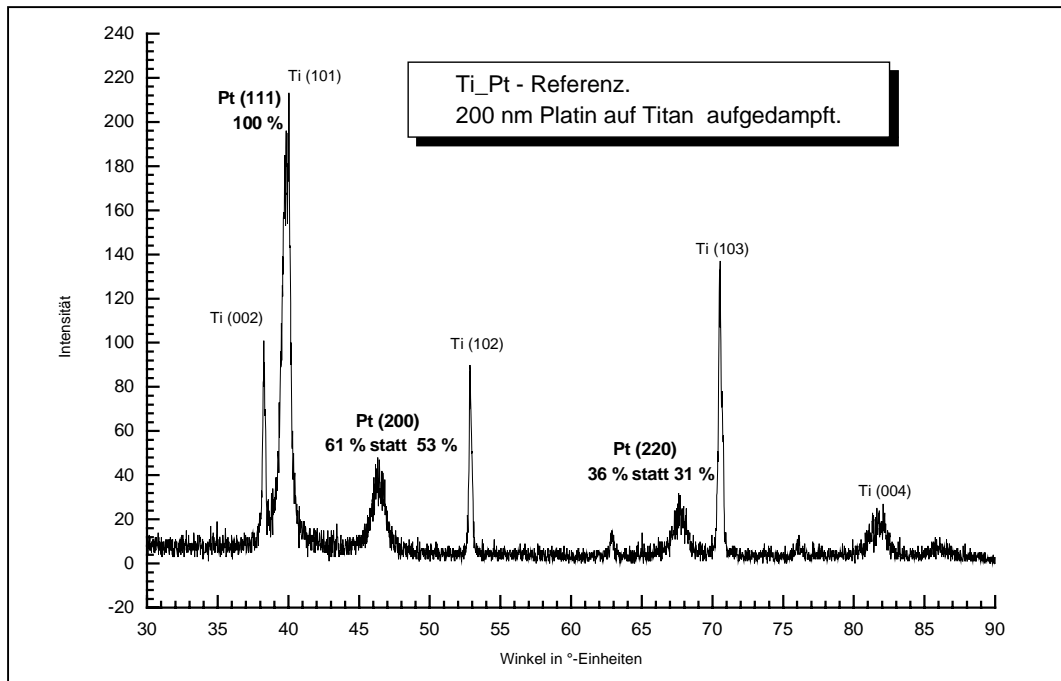


Abbildung 42: Kristallebenenverteilung im XRD-Spektrum der Referenz Ti_Pt. (200 nm Platin auf Titan aufgedampft)

(Platinmetall, unbehandelt)	Pt_pur:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:		100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Titan)	Ti_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:		100 : 61 : 36

In den drei folgenden Abbildungen werden exemplarisch ein XRD-Spektrum für eine platinbeschichtete Probe auf Gold (Abbildung 43), für eine Probe auf Graphit (Abbildung 44) und für eine Probe auf Titan (Abbildung 45) gezeigt. In den Abbildungen sind die prozentualen Kristallebenenverteilungen angegeben sowie die Herstellungsparameter der Proben.

Die Auswertung der platinbeschichteten IBAD-Proben mit Gold als Trägermaterial (Abbildung 43) zeigt, daß die Halbwertsbreiten der XRD-Reflexe zwischen dem Wert der Verdampfungsreferenz Au_Pt (Abbildung 40) und dem Wert für Platinpulver (Abbildung 41) liegen. Der Ionenstrahlprozess hat somit eine zusätzliche Verkleinerung der Kristallite bewirkt. Das gleiche gilt für die platinbeschichteten IBAD-Proben mit Titan als Trägermaterial (Abbildung 45). Der Einfluß des Verdampfungsprozesses und des Ionenstrahlprozesses auf die Kristallitgröße in den Platinschichten auf Titan ist vergleichbar mit dem Einfluß auf die Platinschichten der Proben auf Gold. Die Reflex-Halbwertsbreiten bewegen sich zwischen dem Wert der Referenz Ti_Pt (Abbildung 42) und Platinpulver (Abbildung 39). Die Auswertung der platinbeschichteten IBAD-Proben auf Graphit als Trägermaterial (Abbildung 41) zeigt Reflex-Halbwertsbreiten, welche vergleichbar mit den Werten für Platinpulver

(Abbildung 39) sind. Der Ionenstrahlprozess bewirkt bei den Proben auf Graphit keine weiteren Vergrößerungen der Halbwertsbreiten mehr, der reine Verdampfungsprozess reicht für diese deutliche Reflexverbreiterung aus. Er führt jedoch zu einer erheblichen verbesserten Schichtadhäsion. Die Platinschichten auf den IBAD-Proben sind gegenüber mechanischem Abrieb beständig. Dies ist bei der Referenz C_Pt, wie bereits erwähnt, nicht der Fall.

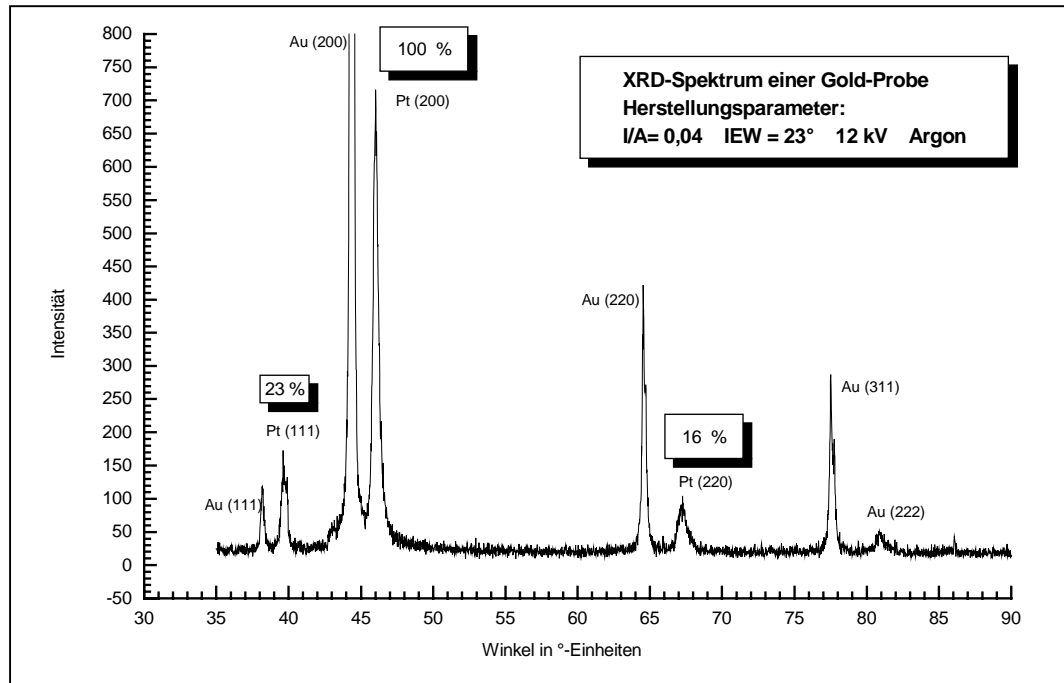


Abbildung 43: IBAD-Gold-Probe mit besonders großem Wert für den Platin(200)-Reflex

(Platinmetall, unbehandelt)	Pt_pur:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:	100	: 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Gold)	Au_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:	100	: 63 : 36
(Aufgedampftes Platin auf Graphit)	C_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:	100	: 53 : 30

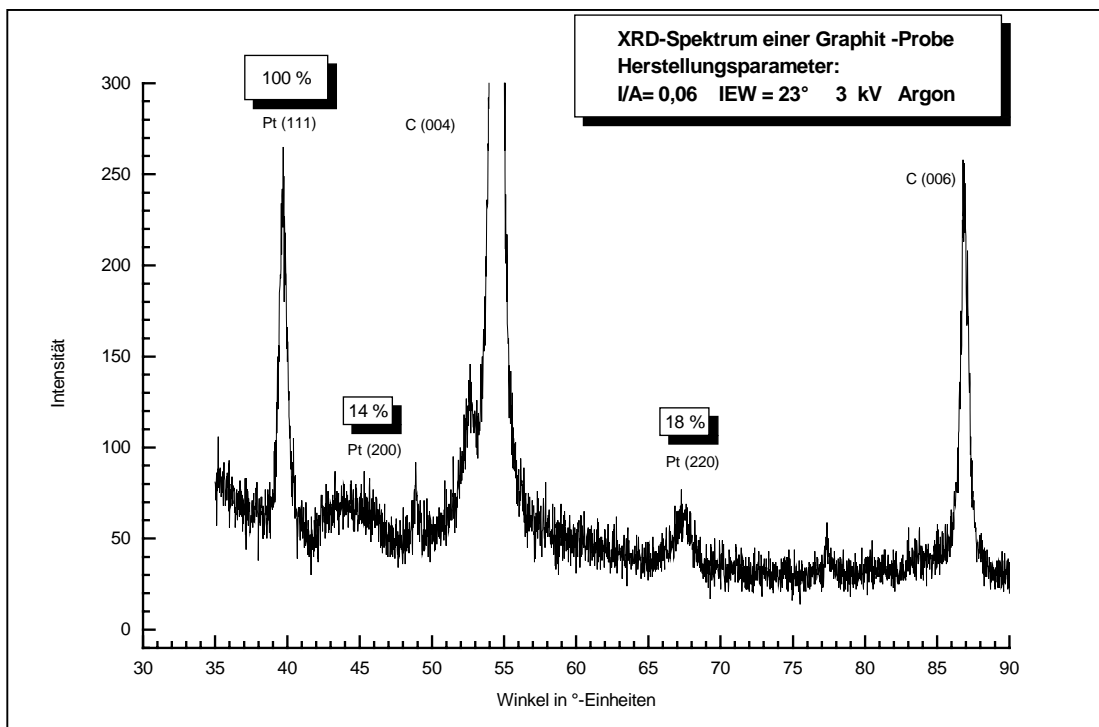


Abbildung 44: IBAD-Graphit-Probe mit besonders großem Wert für den Platin(111)-Reflex.

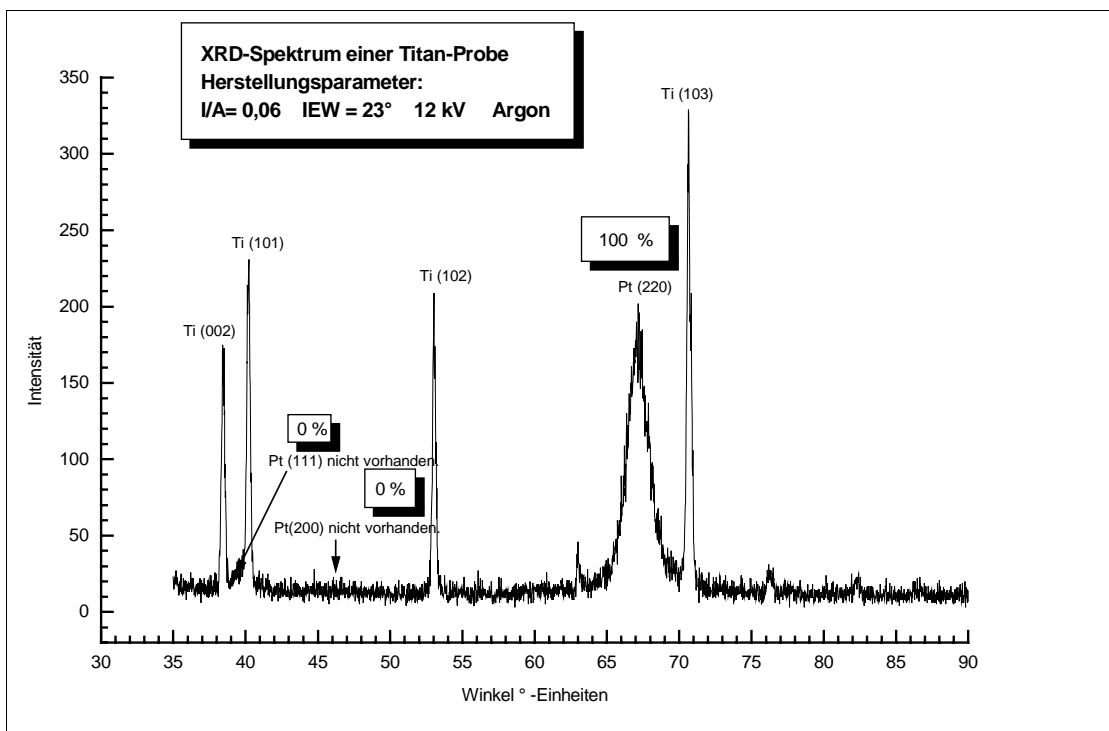


Abbildung 45: IBAD-Titan-Probe mit dominierendem Platin(220)-Reflex.

(Platinmetall, unbehandelt)	Pt_pur:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:	100	: 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Titan)	Ti_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
Prozentuale Kristallebenenverteilung:	100	: 61 : 36

4.1.2 Einfluß von Ionenenergie und I/A-Verhältnis auf die Kristallebenenverteilungen

In Tabelle 10 sind die XRD-Daten der platinbeschichteten Proben auf Gold zusammengefasst, bei denen die Prozessparameter Ionenenergie und I/A-Verhältnis variiert wurden. Zum Vergleich sind auch die Werte der beiden XRD-Referenzen aufgeführt.

Goldproben hergestellt mit Argon und IEW = 23°			
I/A	12 kV	6 kV	3 kV
	Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Pt(111):Pt(200):Pt(220)
0,01	77 : 100 : 28	21 : 100 : 28	57 : 100 : 58
0,02	21 : 100 : 9	68 : 100 : 73	41 : 100 : 0
0,03	44 : 100 : 79	64 : 100 : 44	52 : 100 : 81
0,04	23 : 100 : 16	33 : 100 : 75	21 : 100 : 20
0,05	62 : 100 : 0	8 : 100 : 11	54 : 100 : 37
0,06	48 : 100 : 82	12 : 100 : 32	54 : 85 : 100
0,07	2 : 100 : 0	1 : 100 : 64	35 : 26 : 100
0,08	36 : 100 : 47	14 : 29 : 100	46 : 68 : 100
0,09	29 : 100 : 61	17 : 14 : 100	26 : 35 : 100
0,1	21 : 60 : 100	8 : 16 : 100	41 : 33 : 100

Tabelle 10: Zusammenstellung der prozentualen Werte der Platin-Reflexe der platinbeschichteten Gold-Proben.

<u>Referenzwerte :</u>	Massiv-Platin:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
		100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Gold)	Au_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
		100 : 63 : 36

Bei allen Proben von Tabelle 10 wird der Hauptreflex Platin(111) zu Gunsten der beiden anderen Kristallebenen reduziert. Bei geringeren I/A-Werten wird die offene Platin (200)-Ebene Hauptreflex. Oberhalb eines bestimmten I/A-Wertes wird bei jeder der drei Energien der Platin(220)-Reflex als Hauptkristallebene in den modifizierten Platinschichten detektiert.

Es ist bekannt, daß die Kristallebenen eines Gitters bei IBAD-Prozessen unterschiedlich stark durch auftreffende Ionen durch Zerstäubung aus dem Kristallgitter entfernt werden (56, 86, 87). Man spricht in diesem Zusammenhang von präferentieller Abtragung. Durch geringere Abtragung wird das Wachstum offenerer Strukturen wie Platin(200) und (220) bevorzugt, wodurch diese Strukturen im Gesamtgehalt der Schicht erhöht werden. Umgekehrt werden geschlosseneren Ebenen wie Platin(111) durch den Ionenbeschuß stärker abgetragen und somit in ihrem Gesamtgehalt im Gitterverband verringert. Für die drei wichtigsten Kristallebenen im Platin ergibt sich somit bei senkrechtem Ioneneinfall folgende Reihenfolge bevorzugter Abtragung durch Ionenbeschuß:

$$\text{Platin (111)} > \text{Platin (220)} > \text{Platin(200)} \quad [1]$$

Das Ergebnis von Tabelle 10 korreliert mit dieser Reihenfolge nur teilweise. Die Platin(111)-Ebene wird unverändert am stärksten aus dem Gitterverband entfernt. An ihre Stelle tritt bei geringem I/A-Verhältnis direkt die offene Kristallebene Platin(200)-Ebene als Hauptreflex. Bei größeren I/A-Werten erfolgt zunächst der Umweg über die Ebene Platin(220).

Um dieses zunächst unerwartete Meßergebnis zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß das Aufwachsen von Vorzugsorientierungen von dem verwendeten Ioneneinfallswinkel

beeinflusst wird (82-84,89,90). Bei allen Proben, bei denen der Einfluß von Ionenenergie und I/A-Verhältnis auf die Kristallebenenverteilung in den Platinschichten untersucht wurde (Tabelle 10 bis Tabelle 12), ist mit einem Winkel von 23° gearbeitet worden. Die zuvor genannte Reihenfolge [1] des Kristallebenenabtrages kann somit nicht ohne weiteres für Tabelle 10 zugrunde gelegt werden. Durch die Verwendung eines Winkels bei der Ionenbestrahlung können zahlreiche Abweichungen (82-84,89,90) bei der entstehenden Gitterstruktur auftreten und in Bezug auf die Röntgenbeugungsanalyse meßtechnische Schwierigkeiten (1,10-11,91) entstehen. Aus früheren Arbeiten (82-85) ist bekannt, daß die aufwachsenden Kristallebenen der Richtung des einfallenden Ionenstrahls folgen können. Sie wachsen der Ioneneinfallrichtung entgegen, wodurch sich die Lage der Kristallebenen relativ zu dem Trägermaterial ändert.

Die Proben wurde mit einer Röntgenbeugungsapparatur der Bragg-Bretano-Geometrie vermessen (vgl. Kapitel 2.3.4), d.h., die Probe wurde auf einer Halterung montiert, welche immer mit der gleichen Bogenstrecke von dem Röntgenstrahl vermessen wurde. Das quantitative Meßergebnis der XRD-Analyse kann nun dadurch beeinträchtigt werden, daß die aufgewachsenen Kristallebenen gegenüber dem einfallenden Röntgenstrahl nicht mehr optimale Orientierung besitzen, weil die Ebenen aus der senkrechten Orientierung (bezogen auf die Trägermaterialnormale) herausgewachsen sind. Die Absorption des Gammastrahls ist von der Orientierung der gemessenen Aufwachsrichtung abhängig (1), d.h., die Intensität, mit der eine Kristallebene detektiert wird, ist davon abhängig, wie die zu vermessenen Kristallebenen zum verwendeten Röntgeneinfallswinkel orientiert sind. Von der tatsächlichen Hauptaufwachsrichtung kann somit prozentual weniger erfasst werden, als tatsächlich vorhanden ist, weil sie zum Röntgenstrahl nicht mehr senkrecht orientiert ist. Statt dessen ist eine untergeordnete Kristallebene in den Röntgenstrahl "hineingewachsen" und wird als Hauptreflex detektiert, obwohl sie nicht die Hauptaufwachsrichtung in der vermessenen Platinschicht ist. Hierdurch wird das quantitative Meßergebnis verfälscht.

Die Absorption des Röntgenstrahls ist außerdem von den vorhandenen Kristallfehlern in einem Kristallgitter abhängig (1, 10). Je größer die Anzahl der Defekte, desto schwächer ist die gemessene Intensität. Dieser Umstand muß besonders bei hohen Energien und großen I/A-Verhältnissen berücksichtigt werden.

Insgesamt sind die XRD-Ergebnisse von Tabelle 10 der platinbeschichteten Gold-Proben dahingehend zu interpretieren, daß die Prozentangaben der Reflexe lediglich Tendenzen bei der Entstehung einer Vorzugsorientierung aufzeigen. Wie erwartet wird die geschlossene Platin(111)-Ebene durch auftreffende Ionen am stärksten beeinträchtigt. Das die Ebene Platin(220) bei höheren Energien an ihre Stelle tritt und nicht direkt die offene Platin(200)-Struktur, kann damit zusammenhängen, daß oberhalb eines gewissen Energieeintrages bei einem Ioneneinfallswinkel von 23° die Aufwachsrichtung umkippt, weil dieses Wachstum anscheinend energetisch günstiger und spannungsfreier ist.

In Tabelle 11 sind die Aufwachsrichtungen aus den XRD-Spektren der Proben auf Graphit-Trägermaterial zusammengefasst. Die Graphit-Proben wurden mit den gleichen Parametern hergestellt, wie die Proben auf Gold in Tabelle 10.

Die Kristallebenenverteilung der Graphit-Proben ergibt für die Proben mit 12 kV Ionenenergie eine Reduzierung des Hauptreflexes Platin (111) zu Gunsten der offenen Platin (200)-Ebene bei allen I/A-Werten. Bei der geringeren Ionenenergie 6 kV erfolgt die Verschiebung von Platin(111) zu Platin(200) zum Hauptreflex erst oberhalb eines I/A von 0,03. Bei der geringsten verwendeten Ionenenergie von 3 kV bleibt die statistische Hauptkristallebene Platin(111) erhalten bis zum höchsten I/A von 0,1. Und auch bei dem I/A-Wert von 0,1 ist der Platin(111)-Anteil in der Schicht noch sehr hoch. Die Daten der Tabelle 11 folgen somit der erwarteten Tendenz, daß mit zunehmendem Impulseintrag (d.h.

zunehmender Energie und zunehmendem I/A-Verhältnis) die geschlossene Platin(111)-Ebene stärker beeinträchtigt wird und im Gesamtgehalt in der Schicht abnimmt.

An die Stelle der Platin(111)-Ebene als gemessener Hauptreflex bei den geringeren I/A-Werten tritt, wie bei den Gold-Proben von Tabelle 10 auch, direkt die offene Platin(200)-Ebene. Im Gegensatz zu den Gold-Proben von Tabelle 10 wird eine Verschiebung der Hauptaufwachsrichtung von Platin(111) zu Platin(220) bei höheren I/A-Werten nicht gemessen.

Der Vergleich der Kristallebenenverteilungen der platinbeschichteten Graphit-Proben von Tabelle 11 mit der Reflex-Verteilung der Referenz C_Pt (unter Tabelle 11) zeigt, daß die Ausbildung von Vorzugsorientierungen in platinbeschichteten Graphit-Proben ausschließlich auf dem Ionenstrahlprozess beruht. Der Verdampfungsprozess hat bei der Referenz C_Pt zu keiner wesentlichen Veränderung in der Kristallebenenverteilung geführt.

<u>Graphitproben mit Argon und IEW = 23°</u>			
I/A	12 kV Pt(111):Pt(200):Pt(220)	6 kV Pt(111):Pt(200):Pt(220)	3 kV Pt(111):Pt(200):Pt(220)
0,01	26 : 100 : 48	100 : 69 : 89	100 : 23 : 17
0,02	41 : 100 : 50	100 : 4 : 92	100 : 73 : 64
0,03	31 : 100 : 70	100 : 76 : 74	100 : 56 : 50
0,04	96 : 100 : 60	96 : 100 : 60	100 : 41 : 23
0,05	60 : 100 : 38	82 : 100 : 3	100 : 98 : 4
0,06	45 : 100 : 62	45 : 100 : 62	100 : 14 : 18
0,07	29 : 100 : 43	22 : 100 : 61	100 : 64 : 38
0,08	49 : 100 : 49	46 : 100 : 47	100 : 8 : 33
0,09	36 : 100 : 39	51 : 100 : 60	100 : 54 : 28
0,1	36 : 100 : 9	47 : 100 : 69	81 : 100 : 70

Tabelle 11: Zusammenstellung der prozentualen Werte der Platin-Reflexe der platinbeschichteten Graphit-Proben.

<u>Referenzwerte:</u>	Massiv-Platin: Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
	100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Graphit)	C_Pt: Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
	100 : 53 : 30

Ganz anders als die XRD-Ergebnisse der beiden platinbeschichteten Trägermaterialien Gold und Graphit stellen sich die Kristallebenenverteilungen in den modifizierten Platinschichten auf Titan dar. Die Auswertungs-Ergebnisse dieser XRD-Spektren sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Herstellungsparameter waren die gleichen, wie bei Tabelle 10 (Gold-Proben) und Tabelle 11 (Graphit-Proben).

Der wesentliche Unterschied zu den Ergebnissen der platinbeschichteten Gold-Proben und der Graphit-Proben besteht darin, daß eine Verschiebung zur offenen Platin(200)-Ebene als Hauptreflex bei keiner Probe gemessen wird. Bei fast allen Proben wächst sie im Gitterverband nicht auf (d.h., sie kann im Rahmen der experimentellen Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden!). Stattdessen tritt die Kristallebene Platin (220) stark in den Vordergrund. Die statistische Hauptaufwachsrichtung Platin(111)-Ebene bleibt bei den Titanproben bei geringeren I/A-Werten bei allen drei Ionenenergien erhalten. Bei höheren I/A-Werten wird sie jedoch zu Gunsten der Platin (220)-Ebene sehr stark reduziert.

Diese Kristallebenenverteilungen wurden nur bei den IBAD-Proben auf Titan beobachtet und auch die sprunghaften Abweichungen innerhalb der Meßreihe einer Energie traten nur bei den Titan-Proben auf.

<u>Titanproben mit Argon und IEW = 23°</u>			
I/A	12 kV	6 kV	3 kV
	Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Pt(111):Pt(200):Pt(220)
0,01	26 : 33 : 100	24 : 21 : 100	100 : 13 : 11
0,02	100 : 17 : 17	0 : 0 : 100	100 : 0 : 36
0,03	100 : 14 : 29	100 : 0 : 39	100 : 0 : 24
0,04	43 : 17 : 100	100 : 0 : 46	96 : 0 : 100
0,05	0 : 25 : 100	21 : 0 : 100	0 : 0 : 100
0,06	0 : 0 : 100	0 : 0 : 100	32 : 0 : 100
0,07	0 : 0 : 100	0 : 0 : 100	20 : 0 : 100
0,08	0 : 0 : 100	0 : 0 : 100	100 : 0 : 89
0,09	0 : 0 : 100	0 : 0 : 100	11 : 0 : 100
0,1	0 : 0 : 100	0 : 0 : 100	4 : 0 : 100

Tabelle 12: Zusammenstellung der prozentualen Werte der Platin-Reflexe der platinbeschichteten Titan-Proben (80).

Referenzwerte:

Massiv-Platin: **Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)**

100 : 53 : 31

(Aufgedampftes Platin auf Titan) Ti_Pt:

Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)

100 : 61 : 36

Eine direkte Erklärung für die Ausbildung der Aufwachsrichtungen in den modifizierten Platinschichten auf Titan, wie sie sich in Tabelle 12 darstellen, kann nicht gegeben werden. Besonders nicht für die abweichenden Ergebnisse innerhalb der Tabelle. Zu beachten ist jedoch einerseits die Ausbildung einer TiO₂-Schicht, amorpher Struktur, auf der Titanoberfläche aufgrund der großen Affinität des Sauerstoffs zu Titan. Diese kann auch durch Bestrahlung der Titanoberfläche mit einer Ionendosis von $5 \cdot 10^{16}$ T/cm² vor dem Beschichtungsprozess nicht vollständig entfernt werden (vgl. hierzu Kapitel 3.2.1). Ihr Einfluß auf das Schichtwachstum muß somit in Betracht gezogen werden. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß sich in Beschichtungsfilmen, welche auf verschiedene Trägermaterialien aufgebracht werden, unterschiedliche Eigenspannungen ausbilden können (9). Es entstehen sowohl intrinsische Eigenspannungen aufgrund von Defekten, als auch Eigenspannungen aufgrund von unterschiedlichen thermischen Eigenschaften von Schicht und Substrat. In diesem Fall ist die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten Ursache für Spannungen zwischen Beschichtung und Substrat. Einen besonders großen Wert können diese Eigenspannungen annehmen, wenn die Deckschicht eine Phasenumwandlung erfahren hat und der Grundwerkstoff nicht. Die thermischen bedingten Eigenspannungen werden hierdurch verstärkt (9, 82). Eigenspannungsmessungen waren nicht Inhalt dieser Arbeit.

Darüber hinaus müssen bei den platinbeschichteten Titan-Proben dieselben meßtechnisch bedingten Abweichungen den Reflex-Intensitäten berücksichtigt werden, wie sie bei den Gold-Proben erläutert wurden. Die Ursachen für das Ausbilden der Vorzugsorientierungen in den Platinschichten auf Titan (Tabelle 12) kann nur durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Der Vergleich der Kristallebenenverteilungen von Tabelle 12 mit den prozentualen Werten der Referenz Ti_Pt verdeutlicht, daß die Verschiebung zu Platin(220) als Hauptaufwachsrichtung wiederum auf den Einfluß der Ionenbestrahlung zurückzuführen ist. Ebenso wird die offene Platin(200)-Textur erst durch die Ionenbestrahlung extrem reduziert. Der reine Bedampfungsprozess führt im Gegenteil bei Ti_Pt zu einer prozentualen Erhöhung des Reflexes Platin(200).

4.1.3 Einfluß des Ioneneinfallswinkels auf die Kristallebenenverteilungen

Ein weiterer Modifizierungsparameter der Probenherstellung war der Ioneneinfallswinkel, im folgenden kurz IEW genannt. Dies ist der Winkel unter dem die Ionen auf die Probenoberflächen auftreffen (vgl. dazu Abbildung 25 und 26 in Kapitel 3.1.5). Es wurde mit fünf verschiedenen Ioneneinfallswinkeln gearbeitet. Die Proben wurden mit Argongas und 12 kV Ionenenergie hergestellt.

Ziel der Versuchsreihen entsprechend Tabelle 8 von Kapitel 3.1.9 war es, den Einfluß des Auftreffwinkels der Argonionen auf die Aufwachsrichtungen innerhalb der Platinschicht zu untersuchen. D.h., in welcher Art und Weise die präferentielle Zerstäubung der einzelnen Kristallebenen von dem Auftreffwinkel beeinträchtigt wird.

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erläutert, ist ein Einfluß des Auftreffwinkels auf die aufwachsende Gitterstruktur bekannt (83, 86, 87). Die Kristallebenen können dem Ionenstrahl entgegen wachsen, sie können aber auch durch den hierdurch induzierten Stress schlagartig ihr Aufwachsverhalten ändern (82). D.h., eine Kristallebene verschwindet schlagartig als gemessener Hauptreflex und eine andere Ebene tritt unerwartet an ihre Stelle. Dieses bereits von TiN-Schichten bekannte Verhalten (82, 83) zeigte sich auch bei den platinbeschichteten IBAD-Proben.

Wegen der Vielfältigkeit und der Summe der zu berücksichtigenden Einflußparameter ergab sich für die mit variiertem Ioneneinfallswinkel hergestellten Proben (besonders bei Titan, als Trägermaterial) nicht auflösbare Zusammenhänge. Wie zu erwarten war, konnten daher die Daten der zykovoltammetrischen Untersuchungen nicht mit den entsprechenden XRD-Ergebnissen (variiertem Ioneneinfallswinkel) korreliert werden. Bei den in Kapitel 4.4.2.2 (Gold-Trägermaterial) und 4.4.3.2 (Graphit-Trägermaterial) dargestellten zykovoltammetrischen Meßergebnissen der mit unterschiedlichen Winkeln hergestellten Proben zeigt sich deutlich der vielfältige, nicht zu interpretierende Einfluß der sprunghaften kristallographischen Abweichungen in den Proben auf das elektrokatalytische Verhalten.

4.1.4 Einfluß der Gasionen auf die Kristallebenenverteilungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entstehung von Vorzugsorientierungen durch den IBAD-Prozess für die Edelgase Neon, Argon und Krypton untersucht. Hierzu wurde eine Meßreihe (Tabelle 7 Kapitel 3.1.9) mit 12 kV Ionenenergie und einem Ioneneinfallswinkel von 23° durchgeführt. Es wurden vier verschiedenen I/A-Verhältnisse betrachtet. Für Krypton war eine Probenherstellung oberhalb eines I/A-Wertes von 0,04 aufgrund der starken Zerstäubung nicht mehr möglich.

Die XRD-Ergebnisse der Gold-Proben sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Für einen Vergleich mit Platinblech und aufgedampften Platin sind direkt nach der Tabelle die Referenzwerte aufgeführt.

Die Kristallebenenverteilungen der Gold-Proben von Tabelle 13 ergeben für die beiden Edelgase Neon und Krypton, daß die Platin(111)-Ebene mit steigendem Impulseintrag bevorzugt abgetragen wird. Bei geringerem Energieeintrag (entweder durch ein geringeres I/A oder eine geringere Atommasse des auftreffenden Ions) wird direkt die offene Platin(200)-Ebene zum Hauptreflex. Bei größerem Energieeintrag zeigt sich wiederum der Umweg über die Platin(220)-Ebene. D.h., das Resultat von Tabelle 13 entspricht den Ergebnissen von Tabelle 10 (Einfluß von Energie und I/A-Verhältnis). Die Reihenfolge des Kristallebenenabtrags wird entscheidend geprägt vom Energieeintrag. Die verwendete Gasart beeinträchtigt die Reihenfolge der gemessenen Hauptreflexe nur aufgrund der unterschiedlichen Atommassen.

Gold-Proben und 23° IEW bei 12 kV Energie			
I/A	Neon Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Argon Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Krypton Pt(111):Pt(200):Pt(220)
0,01	100 : 58 : 25	77 : 100 : 28	9 : 100 : 5
0,04	71 : 100 : 95	23 : 100 : 16	4 : 7 : 100
0,06	19 : 100 : 29	48 : 100 : 82	-
0,1	81 : 81 : 100	21 : 60 : 100	-

Tabelle 13: Zusammenstellung der prozentualen Werte der Platin-Reflexe der platinbeschichteten Gold-Proben bei verschiedenen Ionenarten.

<u>Referenzwerte:</u>	Massiv-Platin:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
		100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Gold)	Au_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
		100 : 63 : 36

In der nachfolgenden Tabelle 14 sind die Ergebnisse der XRD-Spektren der platinbeschichteten Graphit-Proben zusammengestellt. Die Herstellungsparameter waren die gleichen, wie bei Tabelle 11 (Einfluß von Energie und I/A-Verhältnis).

Es zeigt sich, daß die Neonionen die Kristallebenenverteilung in den aufwachsenden Platinschichten auf Graphit nur sehr wenig beeinträchtigen. Bei allen I/A-Werten ist die Platin(111)-Ebene unverändert der gemessene Hauptreflex. Bei den höheren I/A-Verhältnissen bei den mit Neon hergestellten Graphit-Proben ist dann eine prozentuale Erhöhung der offenen Platin(200)-Ebene zu erkennen. Argonionen hingegen reduzieren die Platin(111)-Ebene bei allen I/A-Verhältnissen und es erfolgt direkt der Übergang zu Platin(200) als Hauptreflex. Bei Kryptonionen ist der Impulseintrag so groß, daß die

Platin(111)-Ebene sofort stark in den Hintergrund tritt. Auch bei dem Trägermaterial Graphit decken sich somit die Ergebnisse der bereits erläuterten Messwerte (Tabelle 11) mit den Ergebnissen von Tabelle 13.

<u>Graphit-Proben und 23° IEW bei 12 kV Energie</u>			
I/A	Neon Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Argon Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Krypton Pt(111):Pt(200):Pt(220)
0,01	100 : 34 : 14	26 : 100 : 48	4 : 9 : 100
0,04	100 : 47 : 25	96 : 100 : 60	18 : 7 : 100
0,06	100 : 53 : 49	45 : 100 : 62	-
0,1	100 : 72 : 29	36 : 100 : 9	-

Tabelle 14: Zusammenstellung der prozentualen Werte der Platin-Reflexeder platinbeschichteten Graphit-Proben bei verschiedene Ionenarten.

<u>Referenzwerte:</u>	Massiv-Platin: Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
	100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Graphit)	C_Pt: Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
	100 : 53 : 30

Die XRD-Ergebnisse der Titan-Proben von Neon, Argon und Krypton als Ionengas sind in der nachfolgenden Tabelle 15 vergleichend dargestellt.

<u>Titan-Proben und 23° IEW bei 12 kV Energie</u>			
I/A	Neon Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Argon Pt(111):Pt(200):Pt(220)	Krypton Pt(111):Pt(200):Pt(220)
0,01	100 : 50 : 57	26 : 33 : 100	87 : 4 : 100
0,04	100 : 37 : 44	43 : 17 : 100	0 : 0 : 100
0,06	100 : 15 : 64	0 : 0 : 100	-
0,1	100 : 5 : 82	0 : 0 : 100	-

Tabelle 15: Zusammenstellung der prozentualen Werte der Platin-Reflexe der platinbeschichteten Titan-Proben bei verschiedene Ionenarten.

<u>Referenzwerte:</u>	Massiv-Platin: Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
	100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Titan)	Ti_Pt: Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
	100 : 61 : 36

Die Ergebnisse der mit Neon hergestellten Titan-Proben zeigen sehr anschaulich, daß bei steigendem I/A-Verhältnis die Kristallebene Platin(220) angereichert wird und die Platin(200)-Ebene stetig reduziert wird. Damit folgen die Meßergebnisse der bereits bei Tabelle 12 (Einfluß von Energie und I/A-Verhältnis) beobachteten Tendenz, daß Platin(111) stetig reduziert wird und das die Ebene Platin(200) auf Titan mit steigendem Impulseintrag nicht mehr gemessen wird. Statt dessen erscheint die Platin(220)-Ebene als Hauptaufwachrichtung in Analysenstrahlrichtung. Der Impulseintrag von Neon ist jedoch bei keinem I/A-Verhältnis ausreichend, um die Platin(200)-Ebene vollständig zu verdrängen. Bei Argon und Krypton ist Platin(111) bei jedem I/A-Wert als Hauptreflex verdrängt und die Platin(200)-Ebene erheblich reduziert. Es zeigt sich ein direkter Übergang zu Platin(220).

4.1.5 Zusammenfassung der XDR-Ergebnisse der IBAD-Proben

Ziel der in Kapitel 4.1. beschriebenen Meßreihen war die Erfassung der Einflußparameter Ionenenergie, I/A-Verhältnis, Ioneneinfallswinkel und Masse der auftreffenden Ionen auf die Kristallebenenverteilungen in den aufwachsenden Schichten. Der Vergleich der drei Trägermaterial-Ergebnisse untereinander, liefert Information über den Einfluß des Trägermaterials.

	Änderungen in der Kristallebenenverteilung der Referenzen		
	Platin(111)	Platin(200)	Platin(220)
Au_Pt	unverändert Hauptreflex	erhöht	erhöht
Ti_Pt	unverändert Hauptreflex	erhöht	erhöht
C_Pt	unverändert		

Tabelle 16: Veränderungen der Kristallebenenverteilung gegenüber gediegenen Platin in den Referenzen durch den Aufdampfprozess.

In Kapitel 4.1.1 wurden zunächst die verwendeten Referenzen vorgestellt. Der Einfluß des Aufdampfprozesses auf Kristallebenenverteilung und Reflexhalbwertsbreiten ist bei den drei Materialien unterschiedlich. Entsprechend Literaturangaben (84, 88) hat die Struktur des Trägermaterials unter Einhaltung bestimmter Prozessbedingungen einen Einfluß auf die aufwachsende Schicht bei Bedampfungsprozessen. Die beobachteten Unterschiede der Kristallebenenverteilung der modifizierten Platinschichten auf den drei Trägermaterialien (Tabelle 16) sind somit nicht unerwartet.

Die Auswertung der XRD-Spektren der drei Trägermaterial-Referenzen Au_Pt, C_Pt und Ti_Pt (Tabelle 16) ergab, daß der physikalische Verdampfungsprozess zu einer Kristallitverkleinerung in der abgeschiedenen Platinschicht führt. Diese kristallographische Veränderung äußert sich im Spektrum durch eine deutliche Halbwertsverbreiterung der Reflexe. Die Halbwertsbreiten für Platinpulver (Abbildung 39) werden jedoch für platinbeschichtetes Gold (Au_Pt) und Titan (Ti_Pt) nicht erreicht, d.h. daß Kristallgitter bleibt erhalten. Bei Graphit als Trägermaterial (C_Pt) sind die Halbwertsbreiten annähernd so groß wie bei Platinpulver. Das Kristallgitter in der abgeschiedenen Platinschicht ist stark gestört, wodurch sich auch die geringe Haftung des Platins auf der Referenz C_Pt erklärt.

Durch die Ionenbestrahlung während des IBAD-Prozesses werden die ersten Monolagen der aufwachsenden Schichten zusätzlich von gesputterten Trägermaterialatomen beeinflusst. Gold weist einen sehr großen Zerstäubungskoeffizienten auf (vgl. Kapitel 2.2.4) und beeinflusst die aufwachsende Platinschicht daher sehr stark. Der Zerstäubungskoeffizient von Titan ist im Vergleich dazu erheblich kleiner. Daher werden die aufwachsenden Schichten auf Titan-Trägermaterial erst bei höheren Energien und Impulseinträgen (verglichen mit Gold als Trägermaterial) von zerstäubten Trägermaterialatomen beeinflusst. Eine Beeinflussung der ersten Monolagen Platin durch zerstäubte Trägermaterialatome kann bei Graphit vernachlässigt werden. Die Art des verwendeten Trägermaterials spielt daher bei der Ausbildung der entstehenden Oberflächenmorphologie eine entscheidende Rolle (wie im folgenden Kapitel 4.3 ausführlich erläutert werden wird), aber auch bei der entstehenden Kristallebenenverteilung in der abgeschiedenen Schicht. Der Vergleich der XRD-Meßergebnisse der platinbeschichteten Proben mit der jeweiligen Trägermaterial-Referenz, ergibt zum einen, daß die zusätzliche Ionenbestrahlung die Kristallitgröße in der Platinschicht

nur noch unwesentlich beeinflusst. Die Reflexhalbwidthen der Proben sind vergleichbar mit den Halbwidthen der Referenzen Au_Pt, C_Pt und Ti_Pt. Ganz wesentlich wird jedoch die Kristallebenenverteilung in den aufgewachsenen Schichten von den auftreffenden Ionen beeinflusst. Obwohl sämtliche Proben auf den drei Trägermaterialien bei den gleichen Prozessparametern hergestellt wurden, entstehen auf Gold, Graphit und Titan verschiedene Kristallebenenverteilungen. Die Ursache hierfür kann die bereits erwähnte unterschiedliche Zerstäubung der drei Trägermaterialien sein, aber auch durch die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften hervorgerufen werden:

- die TiO₂-Zwischenschicht bei den Titan-Proben
- das abweichende Kristallgitter von Titan (hexagonal-dichteste Kugelpackung) gegenüber Platin (kubisch-flächenzentriert). Stichwort: epitaktisches Wachstum.
- die röntgenamorphe Struktur des verwendeten Graphit-Trägermaterials (es besteht aus gepresstem Graphitpulver)
- Gold besitzt die gleiche Gitterstruktur (kubisch-flächenzentriert) wie Platin, jedoch völlig andere thermische Eigenschaften wie Ausdehnungskoeffizient und Wärmeleitfähigkeit, wodurch die Ausbildung von Eigenspannungen möglich ist (9).

Die Summe der Einflußparameter macht daher den direkten Vergleich aller XRD-Ergebnisse der drei Trägermaterialien untereinander nicht möglich. Aber auch die quantitative Interpretation der XRD-Meßergebnisse innerhalb eines Trägermaterials von Kapitel 4.1.2 bis 4.1.4 ist aus bereits dargelegten Gründen nicht einfach. Die Meßergebnisse innerhalb eines Trägermaterials zeigen jedoch immer die gleichen Tendenzen auf.

Bei allen untersuchten Proben wurde festgestellt, daß die geschlossene Platin(111) mit zunehmendem Impulseintrag verstärkt beeinflusst wird und durch Zerstäubung im Gitterverband reduziert wird. Die unterschiedliche Abtragung der einzelnen Gitterebenen verändert auch die beiden offenen Ebenen Platin(220) und (200). Hier stellte sich bei allen drei Trägermaterialien, unabhängig von den betrachteten Einflußparametern, heraus, daß bei geringem Energieeintrag nach der Verdrängung der Platin(111)-Ebene die offene Platin(200)-Ebene als Hauptreflex detektiert wird. Bei größerem Energieeintrag tritt dann die Ebene Platin(220) in den Vordergrund. Die Ursache für dieses Verhalten kann sein: Umkippen der Hauptaufwachsrichtungen aufgrund von starkem Stress und Aufwachsen in Richtung des Ioneneinfallwinkels und damit veränderte Ausrichtung der Kristallebenen relativ zur Trägermaterialnormalen. Kristallographischen Veränderungen dieser Art können nur durch die Aufnahme von Polfiguren erfasst werden. Diese meßtechnische Möglichkeit stand im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zur Verfügung.

4.2 Bestimmung der Schichtdicken der IBAD-Proben

Mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalyse wurde die Abdünnung der aufgedampften Platinschicht durch Zerstäubung während der Ionenbestrahlung untersucht.

Dieser Methode wird im Rahmen dieser Arbeit als Relativmethode verwendet, d.h., die erhaltenen Messdaten werden auf einen Referenzwert bezogen. Als Referenzwerte wurden die drei Trägermaterialien mit einer aufgedampften Platinschicht definierter Schichtstärke verwendet.

Bei den Ergebnissen der XRF-Messungen müssen jedoch mehrere Fehlerquellen berücksichtigt werden.

Zum einen können die Referenzwerte fehlerbehaftet sein, weil für die Erfassung der aufgedampften Schichtdicken der Dichtewert für elementares Platinmetall verwendet werden mußte. Der Dichtewert von aufgedampftem Platin kann jedoch in gewissem Umfang davon abweichen. Er wird meistens geringer sein, so daß als Meßergebnis eine zu große Schichtdicke am Schwingquarz-Meßsystem angegeben wird. Durch diesen Fehler werden den gemessenen XRF-Intensitätswerten zu große Schichtdicken in der Eichkurve zugeordnet.

Zum anderen kann durch Implantation von Ionen und durch Störungen in der Gitterstruktur des aufwachsenden Beschichtungsmaterials eine Herabsetzung der Dichte in den vermessenen IBAD-Proben entstehen. In diesem Fall liefern die XRF-Messungen zu große Werte für die Schichtdicken der Proben.

Ein weiterer Oberflächenprozess ist die Verdichtung der Oberflächengrenzschicht aufgrund von Stößen zwischen Ionen und Substratatomen. Dieser Prozess bedingt eine Erhöhung des Dichtewertes gegenüber dem Wert für elementares Metall. Die XRF-Meßmessungen liefern zu geringe Schichtstärken für die abgeschiedene Platinmenge.

Als Abweichungen bei der Probenherstellung wird von einem Fehler von 5 % bei der Bestimmung der Aufdampfrate des Platins und einer Schwankung von 10 % bei der Stromdichte des Ionenstromes ausgegangen. Hieraus ergab sich eine Abweichung von $\pm 0,005$ für das I/A-Verhältnis. Auch dieser Fehler ist in den folgenden Abbildungen 46 bis 50 eingezeichnet.

Die Messungen der Schichtdicken der IBAD-Proben zeigen drei Haupteinflußgrößen: den Einfluß der verwendeten Ionenenergien, den Einfluß des Ioneneinfallwinkels und den Einfluß der Ionenart auf die Zerstäubung der aufgedampften Platinschicht. Diese drei Größen werden für das Trägermaterial Graphit vollständig diskutiert (Abbildung 46, 49, 50). Bei den beiden anderen Trägermaterialien Gold (Abbildung 47) und Titan (Abbildung 48) wird nur der Einfluß der Ionenenergie betrachtet.

Die maximal zu erwartende Schichtdicke auf den Proben beträgt 200 nm. Diese Schichtdicke wurde bei der Probenherstellung nominell aufgedampft (Kapitel 3.1.5). Durch den Zerstäubungseffekt während der Ionenbestrahlung sind die effektiven Schichtstärken jedoch eher geringer.

Mit zunehmender Ionenenergie wird der Zerstäubungseffekt größer. Die Schichtdicken der Proben mit 12 kV Ionenenergie sind daher geringer, als die der Proben mit 6 kV Ionenenergie. Die Proben mit 3 kV Ionenenergie weisen die größten Schichtdicken auf. Bei allen vermessenen IBAD-Proben der drei Trägermaterialien wird dies gefunden. Die entsprechenden Meßergebnisse für die Graphit-Proben sind in Abbildung 46 dargestellt und die Ergebnisse für die Gold-Proben und die Titan-Proben in Abbildung 47 und 48.

Bei der Auswertung der Röntgenfluoreszenzmessungen ist auch zu berücksichtigen, daß die Messwerte von hohen I/A-Werten mit größeren Fehlern behaftet sind, als Meßwerte kleinerer I/A-Werte. Grund ist der Sättigungsbereich, der bei hohen I/A-Werten, und damit starker Zerstäubung großen Einfluß gewinnt. In der Grenzschicht kann es nahe der Sättigung zu einer Legierungsbildung zwischen Gold und Platin bzw. Titan und Platin kommen. Bei Graphit nimmt in der Nähe des Sättigungsbereiches die Implantation deutlich zu.

Darüber hinaus werden Oberflächenaufrauungen des Trägermaterials durch den Ionenbeschuß nicht erfasst. Diese Aufrauungseffekte führen an der Grenze zum Sättigungsbereich meßtechnisch zu einer größeren Schichtdicke, weil abgeschiedene Platinatome in Lücken und Oberflächenzerklüftungen erfasst werden, obwohl keine geschlossene Platinschicht mehr vorhanden ist. Die durch Zerstäubung bedingten Aufrauungseffekte spielen in der Nähe der Sättigungsgrenze eine große Rolle.

Die gemessenen Absolutwerte der Schichtdicken auf den IBAD-Proben sind somit stark fehlerbehaftet, so daß bei der Auswertung der Schwerpunkt auf die Schichtdickendifferenzen als Funktion der verschiedenen Herstellungsparameter gelegt wird. Die Zahlenwerte der Ordinate sind daher nicht absolut zu werten, sondern nur als Maß für die relativen Abstände der Kurven bzw. Punkte untereinander.

In der nachfolgenden Abbildung 46 ist die Abnahme der Platinschicht auf dem Trägermaterial Graphit bei den drei verwendeten Ionenenergien dargestellt. Es wurden jeweils drei verschiedene I/A-Verhältnisse pro Ionenenergie betrachtet. Das verwendete Ionengas war Argon und der verwendete Ioneneinfallswinkel 23° .

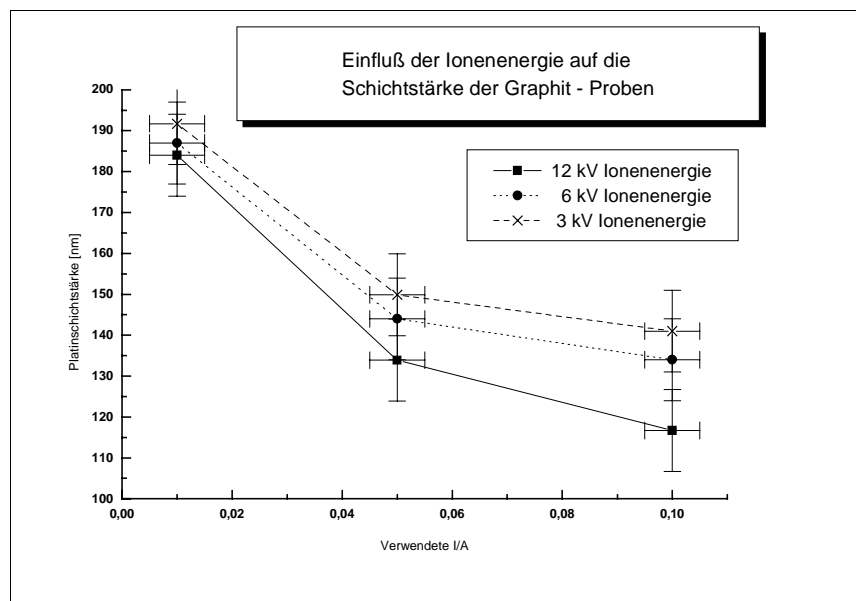


Abbildung 46: Einfluß unterschiedlicher Energien von Argonionen auf platinbeschichteten Graphit-Proben bei einem Ioneneinfallswinkel von 23° .

Berücksichtigt man die erwähnten Fehlerquellen und den Fehler bei dem hohen I/A-Wert 0,1 im besonderen, dann nehmen die Schichtstärken mit steigender Ionenenergie zunächst linear ab. Die Schichtdickenwerte für das I/A-Verhältnis 0,1 liegen bei allen drei Energien zu hoch.

Insgesamt betrachtet ist der Schichtdickenverlauf der drei Energiewerte 12 kV, 6 kV und 3 kV bei den beiden ersten I/A-Werten nachvollziehbar. Bei dem hohen I/A-Wert 0,1 werden die Einflüsse durch Abreicherung und Zerstäubung zu groß, um eine Aussage über die effektive Schichtstärke zu machen.

In Abbildung 47 und 48 sind die Meßergebnisse der Gold-Proben und der Titan-Proben dargestellt. Im direkten Vergleich ist der Verlauf der Schichtdickenreduzierung bei den drei Trägermaterialien sehr unterschiedlich.

Bei den in Abbildung 47 dargestellten Gold-Proben ist die gemessene Schichtdicke der modifizierten Platinschichten bei allen drei Ionenenergien schon bei einem geringen I/A-Wert deutlich reduziert. Der Grund hierfür ist der große Zerstäubungskoeffizient von Gold, der vor allem in der Anfangsphase der Beschichtung durch zerstäubte Trägermaterialatome abgeschiedene Platinatome wieder von der Oberfläche entfernt. Der Einfluß des Trägermaterials auf die Gesamtschichtstärke ist bei Gold daher sehr groß.

Die Schichtdickenreduzierung in Abbildung 47 verläuft in Bezug auf die Ionenenergie annähernd linear. In Bezug auf das I/A-Verhältnis verlaufen die Geraden aber wesentlich zu flach. Bei fünffachem bzw. zehnfachem Ion-zu-Atom-Verhältnis ist eine wesentlich größere Schichtdickenreduzierung zu erwarten.

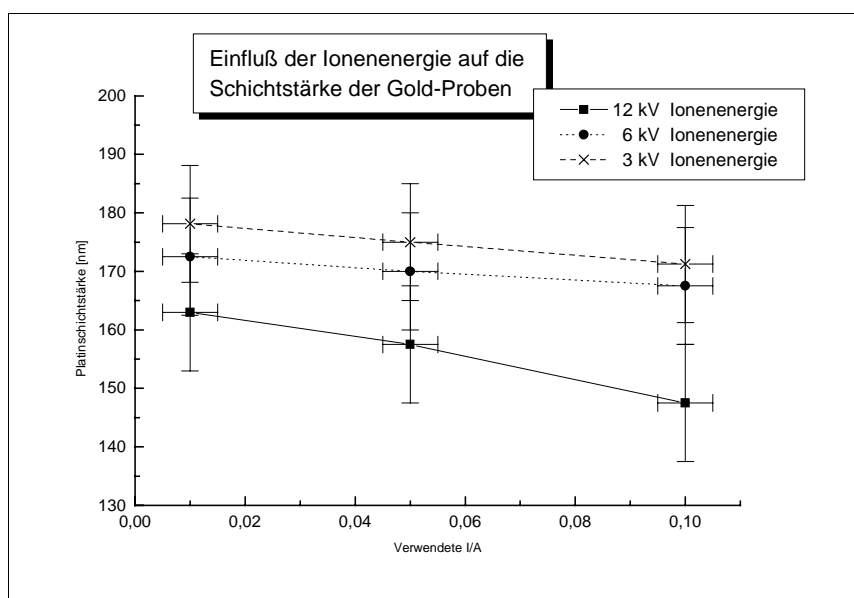


Abbildung 47: Einfluß unterschiedlicher Energien von Argonionen auf platinbeschichteten Gold-Proben bei einem Ioneneinfallswinkel von 23°

Nachfolgend sind in Abbildung 48 die Meßergebnisse der Titan-Proben dargestellt. Das Schaubild beschreibt den Einfluß von Ionenenergie und I/A-Verhältnis auf die Zerstäubung der abgeschiedenen Platinmenge mit Argon als Ionengas und 23° Ioneneinfallswinkel.

In Bezug auf das verwendete I/A-Verhältnis verläuft die Schichtdickenreduzierung bei 3 kV Ionenenergie im Rahmen der Meßgenauigkeit linear. Bei 0,01 ist eine Schichtdickenreduzierung nicht mehr meßbar. Bei fünffachem I/A beträgt die Abnahme ca. 7 nm und bei zehnfachem I/A ca. 20 nm.

Bei den Energien 6 kV und 12 kV ist das Verhalten bei Erhöhung des I/A-Wertes nicht linear. Es ähnelt den Ergebnissen bei Graphit (vgl. die vorangegangene Diskussion). Der geringe I/A-Wert 0,01 bedingt bei 6 kV und 12 kV durch die Zerstäubung des Trägermaterials Titan eine größere Schichtdickenreduzierung, als durch das Zerstäuben des abgeschiedenen Platins durch den Ionenbeschuß zu erwarten wäre. Bei dem hohen I/A-Wert 0,1 sind die gemessenen Schichtdicken bei 6 kV und 12 kV zu groß. Besonders bei dem hohen I/A-Wert 0,1 und 12 kV wird die Abweichung der Messwerte bei den Titan-Proben sehr groß.

Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung in Bezug auf die verwendeten Ionenenergien entsprechen dem erwarteten Verhalten in der Gesamtschichtstärke bei den drei Energien. Die

modifizierte Platinschicht bei 3 kV ist deutlich dicker, als bei 6 kV bzw. 12 kV. Das Verhältnis von doppelter Ionenenergie zu doppelter Schichtdickenreduzierung ist jedoch nicht gegeben.

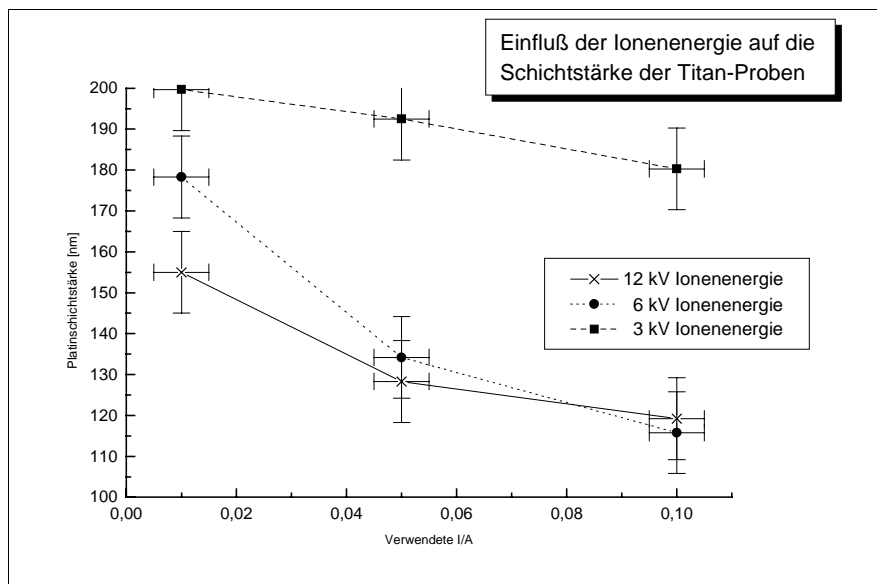


Abbildung 48: Einfluß unterschiedlicher Energien von Argonionen auf platinbeschichteten Titan-Proben bei einem Ioneneinfallswinkel von 23° .

In der nachfolgenden Abbildung 49 ist für das Trägermaterial Graphit noch der Einfluß des Ioneneinfallswinkels auf die Zerstäubung der abgeschiedenen Platinschicht dargestellt. Die Graphit-Proben sind exemplarisch gewählt worden, weil die Beeinflussung durch das Trägermaterial hier am geringsten ist.

Der Einfluß des Ioneneinfallswinkels auf die Schichtstärke wird am wenigsten von Fremdeinflüssen überlagert. Als Ergebnis der Graphit-Proben die in Abbildung 49 gezeigt wurden, verläuft die Schichtdickenreduzierung annähernd systematisch bei Erhöhung des Ion-zu-Atom-Verhältnisses bei 23° Ioneneinfallswinkel bei kleinen und mittleren I/A-Werten. Für höhere I/A-Werte ist dies nicht mehr der Fall. Die Messergebnisse für den flachen Winkel 46° weisen für die höheren I/A-Werte zu große Schichtstärken auf. Grund ist die Näherung an den Sättigungsbereich.

Die Abbildung 50 zeigt die gemessenen Schichten der Graphit-Proben, die mit Neonionen und Kryptonionen hergestellt wurden. Zum Vergleich sind die entsprechenden Meßwerte des Edelgases Argon in der Graphik eingezeichnet.

Bei gleicher Ionenenergie 12 kV bewirkt die Erhöhung der Masse des auftreffenden Ions eine Erhöhung des Impulses um \sqrt{M} . Die Zerstäubung durch Neongasionen ist daher deutlich geringer als durch Kryptongasionen. Die Schichtdickenreduzierung ist bei Neon am geringsten, gefolgt von Argon und für Krypton sind Proben mit höheren Ion-zu-Atom-Verhältnissen auf Grund der starken Zerstäubung nicht mehr herstellbar.

Bei Neon werden im Bezug auf 200 nm aufgedampfte Schicht ca. 5 nm bei einem I/A-Wert von 0,01, ca. 20 nm bei 0,04, ca. 30 nm bei 0,06 und ca. 50 nm bei 0,1 zerstäubt. Die Schichtdickenreduzierung ist in Bezug auf den Einfluß des Ion-zu-Atom-Verhältnisses für Neon somit annähernd linear. Für die beiden ersten I/A-Verhältnisse ist dies bei Argon ebenfalls zutreffend. Die Meßergebnisse für die beiden höheren I/A-Werte zeigen, wie bereits erwähnt, eine zu große Schichtstärke an..

Die beiden Meßergebnisse der Krypton-Proben sind nur unter Vorbehalt zur Auswertung heranzuziehen, weil durch die starke Zerstäubung die abgeschiedenen Schichten bereits bei einem geringen I/A-Verhältnis in der Nähe des Sättigungsbereiches liegen. Dies zeigt auch, daß bei einem detektierten Meßwert von unter 100 nm Platin eigentlich keine nominelle Deckschicht mehr vorhanden ist.

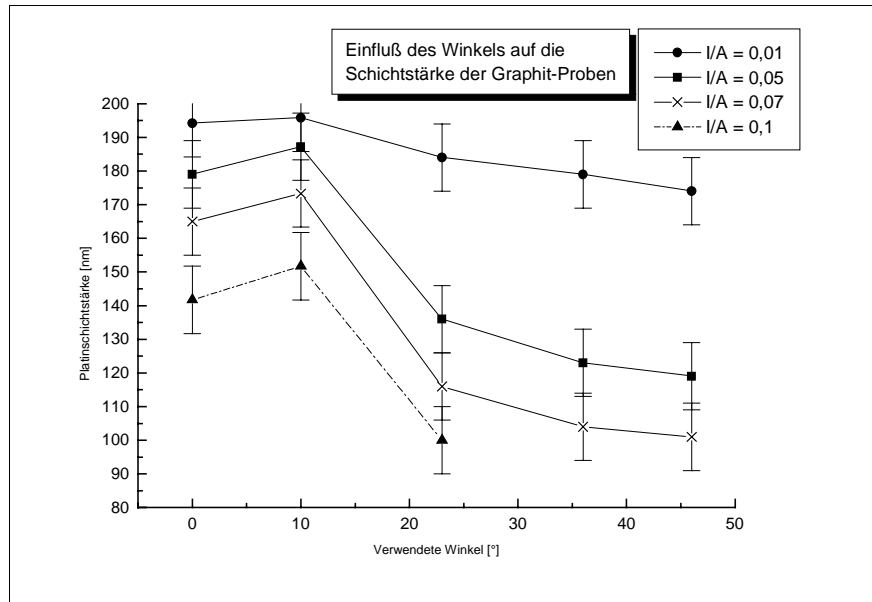


Abbildung 49: Einfluß des Einfallwinkels von Argonionen von 12 kV Energie auf platinbeschichteten Graphit-Proben.

Zusammenfassend stellen sich die Ergebnisse der XRF-Messungen folgendermaßen dar:

Das verwendete Trägermaterial ist entscheidend für die resultierende Schichtstärke bei der Probenherstellung. Durch den großen Zerstäubungskoeffizienten des Goldes (vgl. Kapitel 2.2.4) werden Beschichtungen bereits bei kleinen I/A-Verhältnissen deutlich abgedünnt. Der Schichtabtrag folgt dann annähernd linear der verwendeten Ionenenergie. Bei dem Trägermaterial Titan ist die Erfassung der Abdünnung mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse nur eingeschränkt möglich.

Bei Graphit als Trägermaterial sind die Ergebnisse der XRF-Messungen in Bezug auf Ionenenergieeinfluß, Winkleinfluß und Verhalten bei I/A-Veränderung systematisch und entsprechen den Werten, wie sie entsprechend Literaturangaben (64-66) zu erwarten sind. Graphit verhält sich als Trägermaterial in den Punkten Substratzerstäubung und Substrateinfluß auf das Gitterwachstum der aufgedampften Schicht praktisch neutral. Die Ergebnisse der XRF-Analyse der Graphit-Proben werden somit nur wenig durch Substrateinflüsse überlagert. Aber auch bei diesem Trägermaterial ist eine Näherung an den Sättigungsbereich bei einer detektierten Schichtstärke kleiner 100 nm zu erkennen.

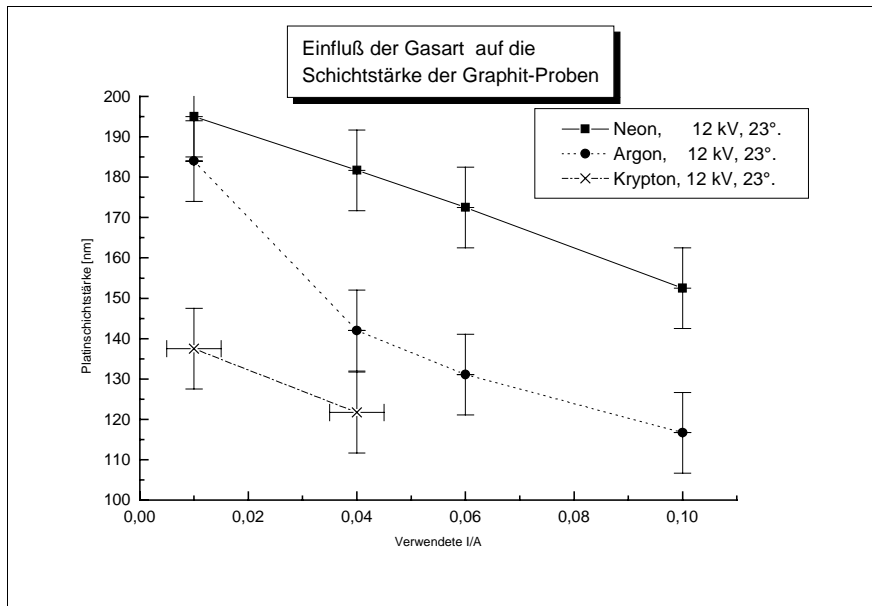


Abbildung 50: Einfluß der Gasart bei IEW = 23° und 12 kV Energie auf platinbeschichteten Graphit-Proben.

4.3 Untersuchung der Oberflächenmorphologie der IBAD-Proben

4.3.1 Charakterisierung mittels REM

Die Untersuchung der Probenoberflächen auf Veränderungen in Topographie und Morphologie wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes durchgeführt. Die Auswertung liefert ein optisches Bild von der Oberfläche und gibt auch Anhaltspunkte für die Interpretation der katalytischen Aktivitäten der Proben (Kapitel 4.4).

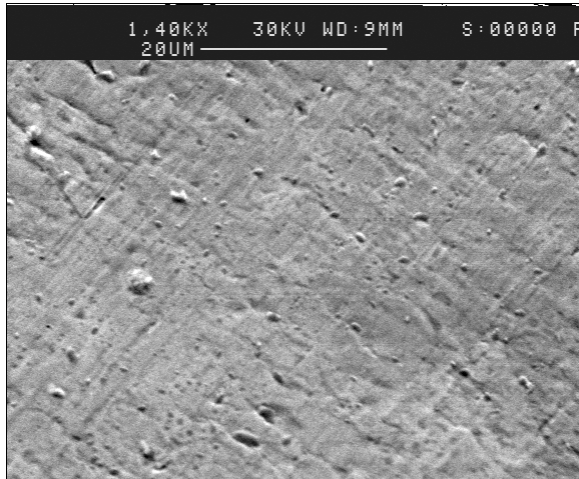


Abbildung 51:

Oberfläche eines unbehandelten Platinbleches.

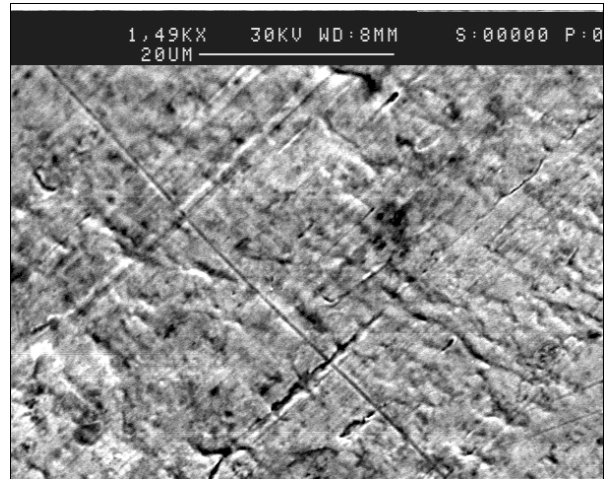


Abbildung 52:

Pt_pur.

Die elektrokatalytischen Aktivitäten der Proben werden auf eine Platinmetall-Referenzelektrode Pt_pur bezogen (vgl. Kapitel 3.1.3). Aus diesem Grund ist auch deren Oberflächenbeschaffenheit untersucht worden (Abbildung 52). Zum Vergleich ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von unbehandeltem Platinblech ebenfalls dargestellt (Abbildung 51). Die Oberfläche des kommerziellen Platinbleches zeigt Furchen und Aufrauungen, wie sie beim Bearbeiten und Walzen von Metalloberflächen entstehen. Die Oberfläche der zykl voltammetrischen Referenzelektrode Pt_pur weist leichte Veränderungen (Aufrauungen) an der Oberfläche auf, welche durch die elektrochemischen Vorgänge an der Oberfläche verursacht worden sind.

Unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigen die IBAD-Proben auf Graphit als Trägermaterial immer eine vergleichbare Oberfläche, unabhängig von den verwendeten Herstellungsparametern. Es handelt sich um eine wellige Topographie ohne erkennbare Eigenstrukturen von Seiten des Platins. Es sind weder Korngrenzen noch gewachsene Erhebungen in Form von Spitzen oder Kegeln zu erkennen. Abbildung 53 zeigt eine typische Graphit-Probenoberfläche in zwei verschiedenen Vergrößerungen.

Der Vergleich einer unbeschichteten Graphitoberfläche (Abbildung 54) und der ohne Ionenbestrahlung mit Platin beschichteten Graphit-Referenzelektrode C_Pt (Abbildung 55) verdeutlicht, daß das Oberflächenbild der welligen Struktur vom aufgedampften Platin herrührt und nicht eine direkte Abbildung der Graphit-Trägermaterialstruktur ist. Andererseits

bleibt die Oberflächentopographie vom Ionenbeschuß beim IBAD-Prozess unbeeinflusst. Denn die Abbildungen 53 (Beschichtung mit Ionenbeschuß) und Abbildung 55 (Beschichtung ohne Ionenbeschuß) sind im Erscheinungsbild fast gleich.

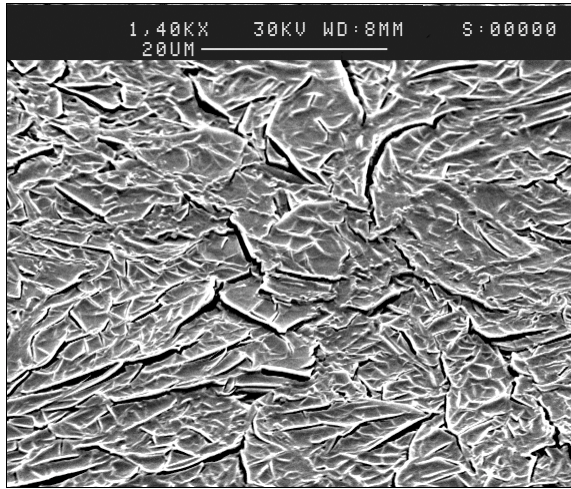
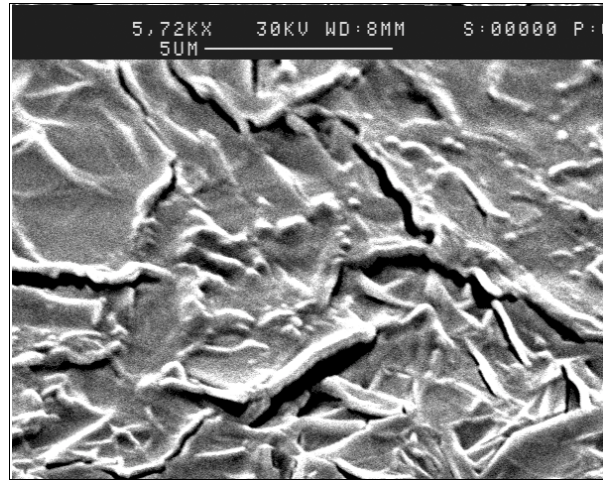


Abbildung 53:



Pt-Graphit-Probe: I/A = 0,01, Argon, 12 kV, IEW= 36° bei unterschiedlicher Vergrößerung.

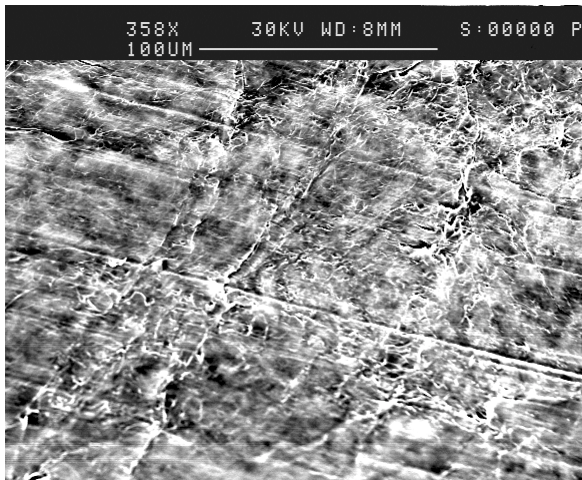


Abbildung 54:

Graphitoberfläche unbehandelt

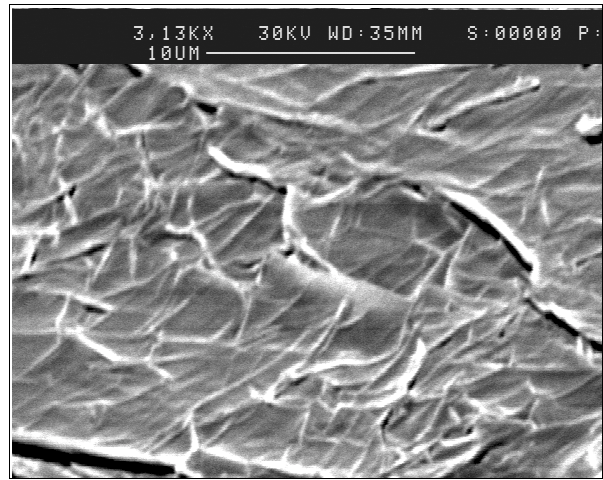


Abbildung 55:

Graphit- Referenzelektrode C_Pt.

(Platin aufgedampft auf Graphit)

Die Proben des Trägermaterials Gold zeigen eine andere Oberflächenstruktur, als die Proben auf Graphit. Hier ergaben sich für verschiedene Einflußparameter wie Ionenenergie, Ioneneinfallswinkel und Ionengas jeweils unterschiedliche oberflächentopographische Veränderungen.

Zur Erfassung des Einflusses der Ionenenergie wurden neun Gold-Proben mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Herstellungsparameter dieser Proben sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Die Auswertung von Tabelle 17 führt zu dem Ergebnis, daß die Ionenenergie 3 kV keine wesentlichen Veränderungen der Oberflächentopographie im Vergleich zu einer unbehandelten Platinblechoberfläche (Abbildung 56) bewirkt. Dieses Ergebnis wird auch für die Ionenenergie 6 kV bis zu einem I/A-Wert von 0,05 erhalten. Zur Veranschaulichung sind die entsprechenden Herstellungsparameter in Tabelle 17 hellgrau unterlegt. Alle Gold-Proben dieser Prozessparameter zeigen ein Oberflächenbild entsprechend Abbildung 57.

Zum Vergleich ist neben Abbildung 57 das Oberflächenbild einer unbehandelten Platinblechoberfläche (Abbildung 56) abgebildet.

Bei einem I/A-Verhältnis von 0,1 treten bei 6 kV deutliche Korngrenzen hervor. Diese Korngrenzen sind, bei 12 kV Ionenenergie, bereits bei einem I/A von 0,01 zu erkennen. Die Herstellungsparameter dieser Gold-Proben entsprechen in Tabelle 17 den weißen Feldern. In Abbildung 60 ist ein Oberflächenbild entsprechend dieser Herstellungsparameter dargestellt.

Bei 12 kV Ionenenergie und dem größten verwendeten I/A-Wert von 0,1 ist die gesamte Oberfläche der Gold-Probe mit einer gleichmäßigen Feinstruktur aus Kegeln und Spitzen überzogen. Die Oberfläche dieser Probe ist in Abbildung 61 dargestellt. Die Herstellungsparameter sind in Tabelle 17 dunkelgrau unterlegt.

<u>Übersicht über die mit REM untersuchten Pt-Gold - Proben</u>			
I/A	12 kV	6 kV	3 kV
0,01	Ar, 23° Korngrenzen und Furchen	Ar, 23°	Ar, 23°
0,05	Ar, 23° Korngrenzen und Furchen	Ar, 23°	Ar, 23°
0,1	Ar, 23° strukturiert	Ar, 23° Korngrenzen und Furchen	Ar, 23°

Tabelle 17: Herstellungsparameter der mit REM untersuchten platinbeschichteten Gold-Proben

In Abbildung 58 ist die Oberfläche einer kommerziell erhältlichen Goldfolie dargestellt, wie sie für die Herstellung der platinbeschichteten Gold-Proben verwendet wurde. Es sind Furchen und Kratzer zu erkennen, die von Bearbeitungs- und Walzprozessen an der Goldoberfläche stammen. Abbildung 59 zeigt die Oberfläche einer Goldfolie, bei der 200 nm Platin ohne Ionenbestrahlung aufgedampft wurden. Diese platinbeschichtete Goldfolie wird als Referenzmaterial bei den zykovoltammetrischen Messungen verwendet und im Rahmen dieser Arbeit als Au_Pt bezeichnet. Der direkte Vergleich der beiden Abbildungen 58 und 59 zeigt, daß durch den Beschichtungsvorgang die Kratz- und Bearbeitungsspuren der Goldoberfläche lediglich überdeckt werden. Weitere Veränderungen an der Oberfläche werden durch den Bedampfungsprozess nicht erzeugt.

Der Vergleich der Probe von Abbildung 59 (Beschichtung von Gold ohne Ionenbeschuß) mit der Oberfläche der Probe von Abbildung 60 (Beschichtung von Gold mit 3 kV Ionenbeschuß) verdeutlicht den geringen Einfluß von Argonionen der Energie 3 kV auf die Oberflächentopographie der Gold-Proben (hellgrau unterlegte Felder in Tabelle 17). Oberflächenbeschaffenheiten wie in Abbildung 61, 62, 63 und 64 werden nur bei größeren Ionenenergien, höheren Ionendosen oder größeren Atommassen der Ionen auf den Oberflächen der platinbeschichteten IBAD-Proben auf Gold erzielt.

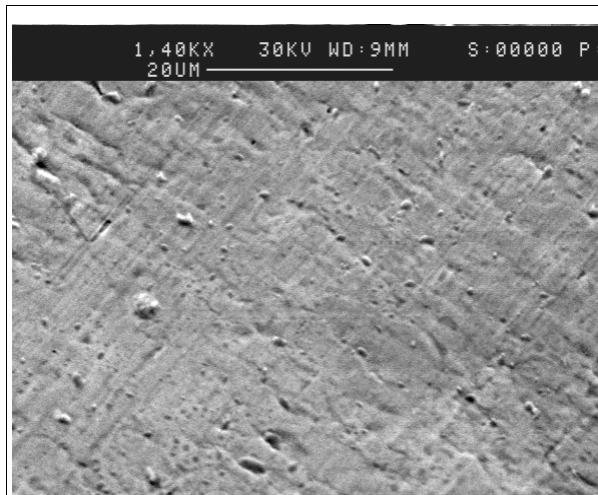


Abbildung 56:

Oberfläche eines Platinbleches, unbehandelt

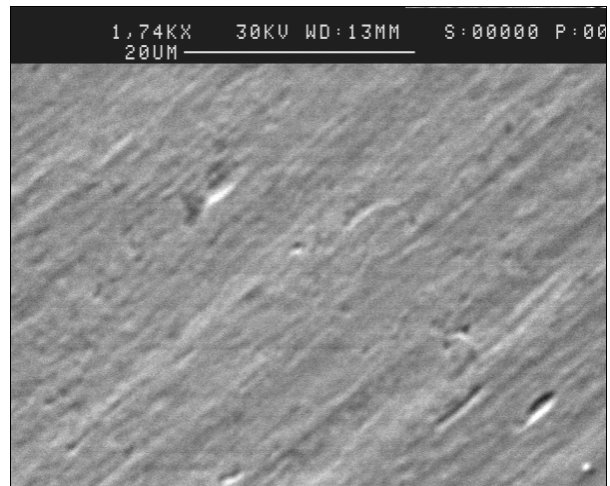


Abbildung 57:

Pt-Gold-Probe: $I/A = 0,1$, Ar, 3 kV, IEW=23°. (Typisches Oberflächenbild der hellgrauen Felder von Tabelle 17)

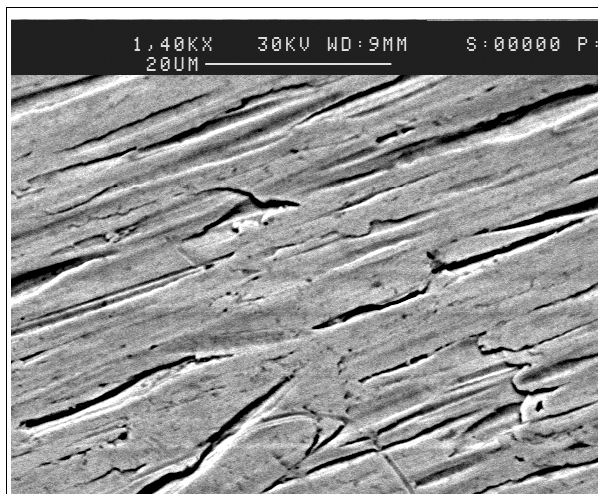


Abbildung 58:

Goldoberfläche unbehandelt.

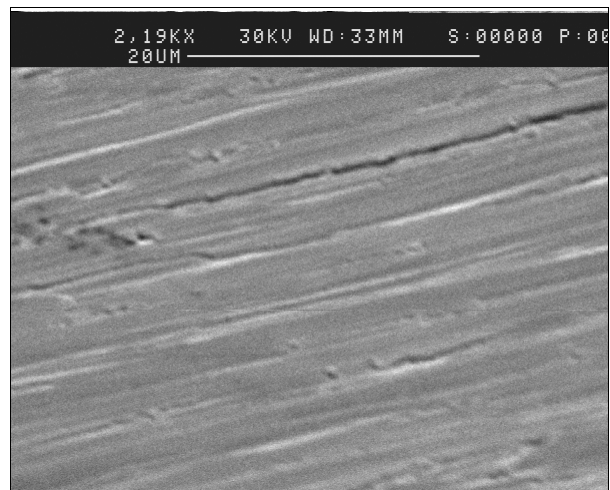


Abbildung 59:

Gold-Referenzelektrode Au_Pt.

(Platin auf Gold aufgedampft).

Der Einfluß der Gasart auf die Oberflächentopographie wurde durch optische Auswertung von verschiedenen platinbeschichteten Gold-Proben untersucht. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aller mit Neon hergestellten IBAD-Proben auf Gold entsprechen einem Oberflächenbild wie in Abbildung 57 gezeigt. Durch den Ionenbeschuß mit Neongasionen entstehen keine merklichen Veränderungen der Oberflächentopographie, unabhängig von Ionenenergie und I/A-Verhältnis.

Als Beispiel für eine mit Krypton hergestellte Gold-Proben ist in der nachfolgenden Abbildung 62 eine typische Platinoberfläche gezeigt. Um die Größenverhältnisse der Feinstruktur zu verdeutlichen, ist dieses Oberflächenbild mit einem internen Vergrößerungsmaßstab von 20 µm und 5 µm dargestellt. Man erkennt, daß sich Korngrenzen gebildet haben und eine Feinstruktur von 0,5 bis 1,0 µm Größe ungleichmäßig und nicht sehr dicht auf der gesamten Oberfläche entstanden ist.

Zur Erfassung der Feinstruktur auf den IBAD-Proben ist der Grad der Vergrößerung der REM-Bilder von entscheidender Bedeutung. Die für die Katalyse besonders wichtigen Feinstrukturen unter 0,5 µm Größe, sind bei den meisten Proben erst mit einem internen Vergrößerungsmaßstab von 5 µm bzw. 2 µm zu erkennen

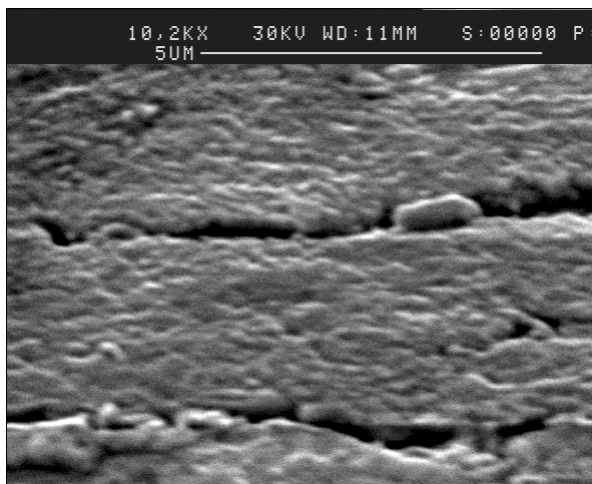


Abbildung 60:

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,1, Ar, 6 kV, IEW=23°.

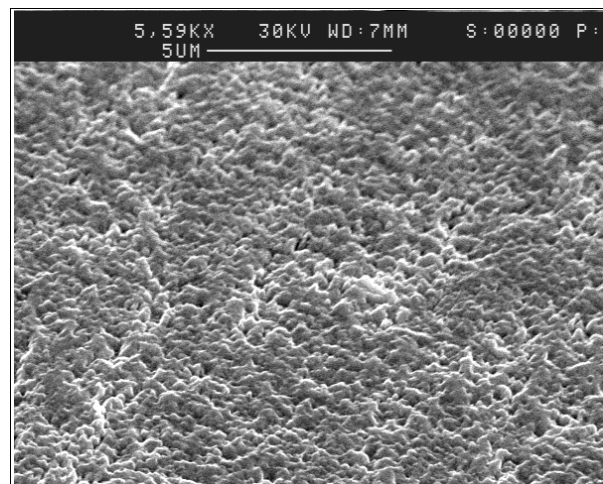


Abbildung 61:

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,1, Ar, 12 kV, IEW=23°.

(Typisches Oberflächenbild der weißen Felder von Tabelle 17).

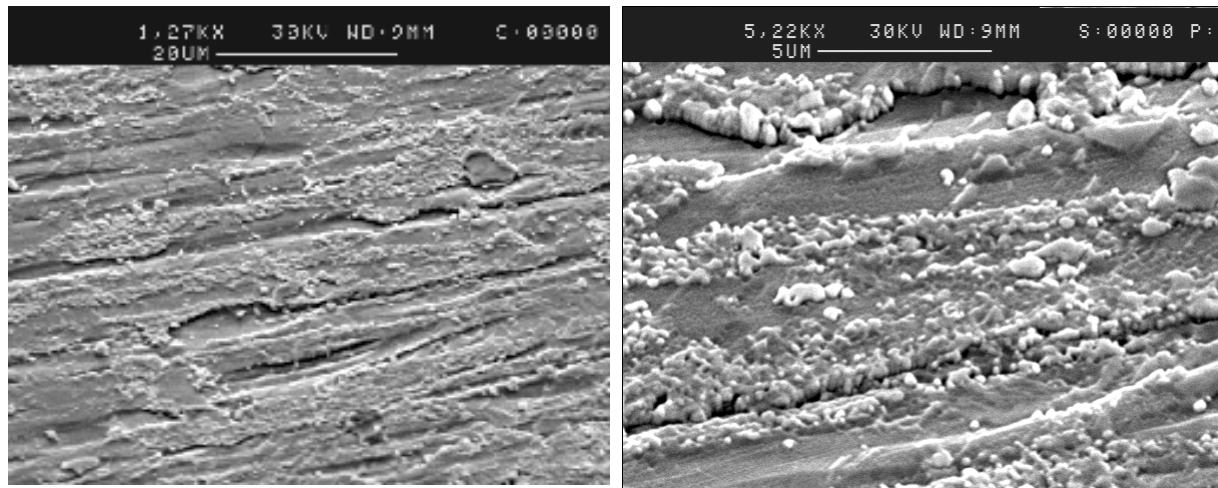


Abbildung 62:

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,01, Krypton, 12 kV, IEW= 36° bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Übersicht über die mit REM untersuchten Pt-Gold-Proben					
I/A	0°	10°	23°	36°	46°
0,01	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV
0,05	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV
0,07	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV
0,1	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	Ar, 12 kV	-	-

Tabelle 18: Herstellungsparameter der mit REM untersuchten Proben auf Gold als Trägermaterial, welche mit unterschiedlichen Winkeln hergestellt wurden.

Der Einfluß des Ioneneinfallswinkels auf die Oberflächentopographie ist durch die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von 20 Gold-Proben erfasst worden. Die Herstellungsparameter dieser platinbeschichteten Gold-Proben sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Bei einem internen Vergrößerungsmaßstab von 20 µm, sind bei allen platinbeschichteten Gold-Proben von Tabelle 18 die Feinstrukturen noch nicht zu erkennen. Der Vergleich den beiden Abbildungen 63 (als Beispiel für Herstellungsparameter entsprechend der weiß unterlegten Felder von Tabelle 18) und 64 (als Beispiel für Herstellungsparameter entsprechend der dunkelgrau unterlegten Felder von Tabelle 18) macht dies deutlich.

Alle in Tabelle 18 zusammengefassten Proben zeigen bei einer höheren Vergrößerung jedoch eine Feinstruktur auf der Oberfläche. Die Art und Ausbildung dieser Feinstruktur ist jedoch je nach verwendetem Ioneneinfallswinkel bei der Probenherstellung unterschiedlich.

Die Gold-Proben von 0° und 10° Einfallswinkel zeigen oberhalb eines I/A-Wertes von 0,05 sehr ähnliche Oberflächenbilder (hellgrau unterlegte Felder in Tabelle 18). Die Oberfläche ist stark gefurcht und hat lochartigen Vertiefungen. Die beiden Abbildungen 66 und 67 zeigen eine Oberflächentopographie, wie sie bei diesen Herstellungsparametern auftritt.

Alle mit variiertem Ioneneinfallswinkel hergestellten Gold-Proben, entsprechend der weißen Felder in Tabelle 18, zeigen eine Feinstruktur aus Furchen und kegelförmigen Erhebungen. Die Größe dieser Strukturen bleibt immer deutlich unter 0,5 µm. Die hervorstechendsten

rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Herstellungsparameter sind in den folgenden Abbildungen 68 bis 70 dargestellt.

Die Oberflächenbilder der Herstellungsparameter der dunkelgrau unterlegten Felder von Tabelle 18 zeichnen sich durch eine besonders deutliche Oberflächenaufrauung aus. Beiden gemeinsam ist der Ioneneinfallswinkel von 23° . Das Oberflächenbild der Pt-Gold-Probe mit 0,07 als I/A-Wert (Abbildung 65) ist in zwei Vergrößerungen dargestellt, um das wesentliche Merkmal dieser Oberfläche zu verdeutlichen: zwischen den aufgerauhten Stellen mit 0,2 bis 0,5 μm großen Kegeln und Spitzen sind deutlich erkennbar eher glatte Bereiche vorhanden. Die aufgerauhten Stellen und die fast glatten Bereiche sind unregelmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt, wobei die glatten etwas überwiegen. Wird das I/A-Verhältnis von 0,07 auf 0,1 (Abbildung 61) erhöht, verschwinden die noch vorhandenen glatten Stellen und die Oberfläche ist gleichmäßig mit einer Feinstruktur unter 0,2 μm Größe bedeckt.

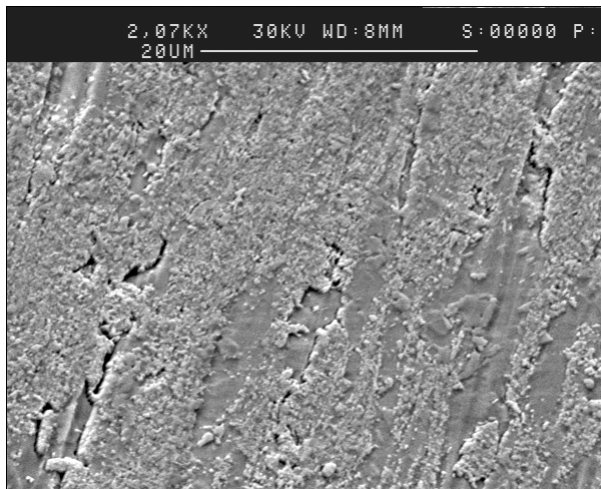


Abbildung 63:

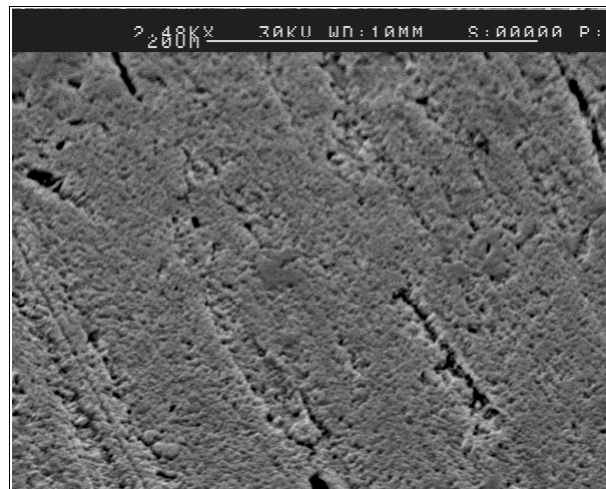


Abbildung 64:

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,01, Ar, 12 kV, IEW = 46° .

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,07, Ar, 12 kV, IEW = 0° .

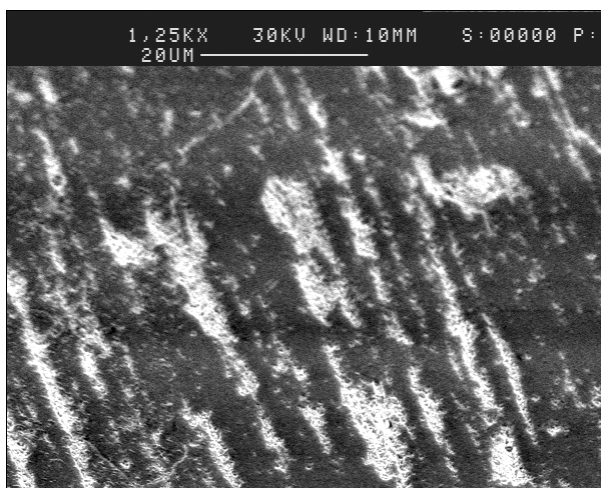
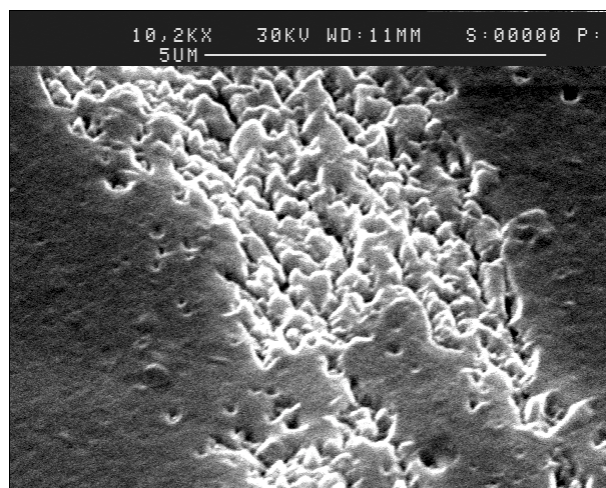


Abbildung 65:



Pt-Gold-Probe: I/A = 0,07, Ar, 12 kV, IEW = 23° bei unterschiedlicher Vergrößerung.

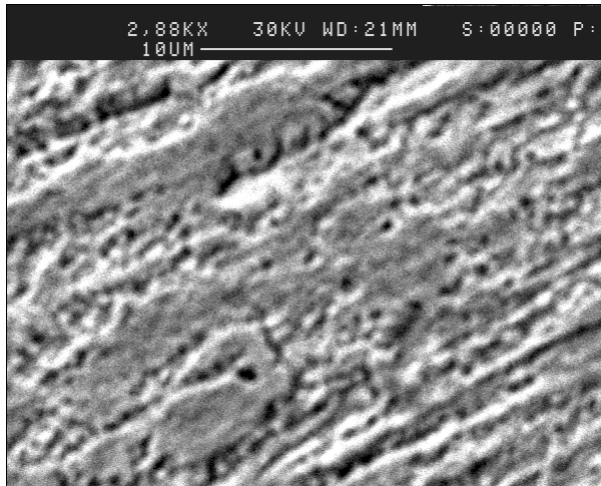


Abbildung 66:

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,07, Ar, 12 kV, IEW=0°.

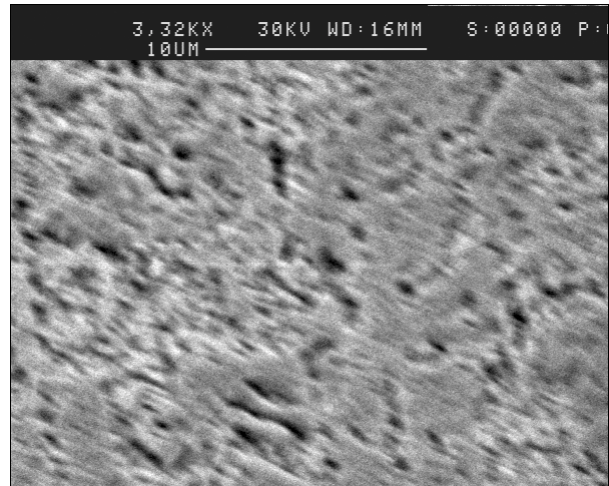


Abbildung 67:

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,1, Ar, 12 kV, IEW=10°.

(Typische Oberflächenbilder der hellgrau schraffierten Felder von Tabelle 18)

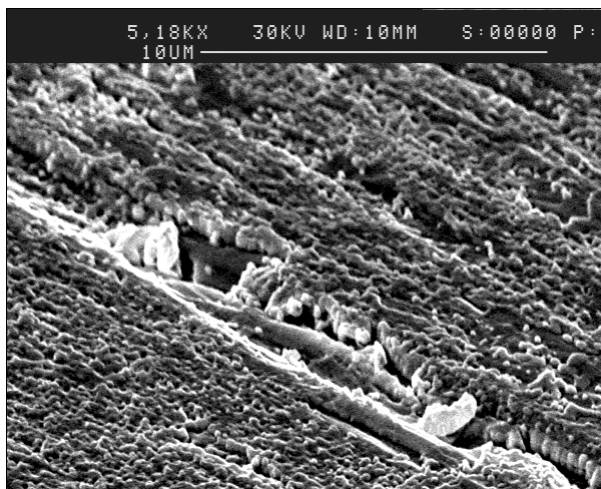
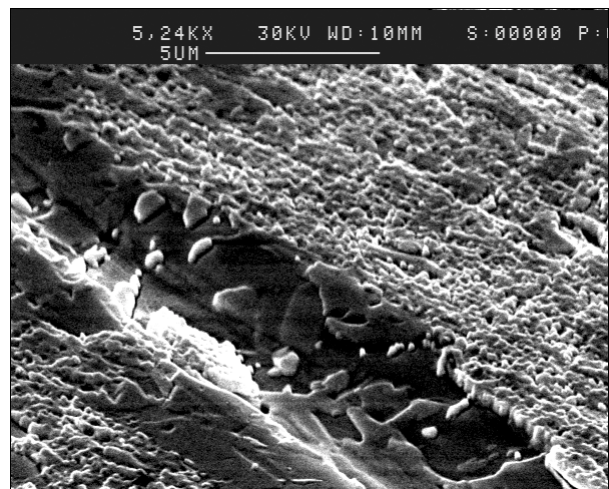


Abbildung 68:

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,01, Ar, 12 kV, IEW=10° bei unterschiedlicher Vergrößerung.

(Typisches Oberflächenbild der weißen Felder von Tabelle 18)



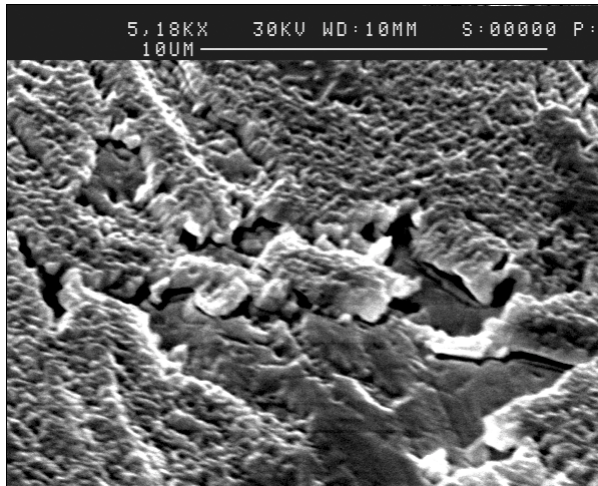


Abbildung 69:

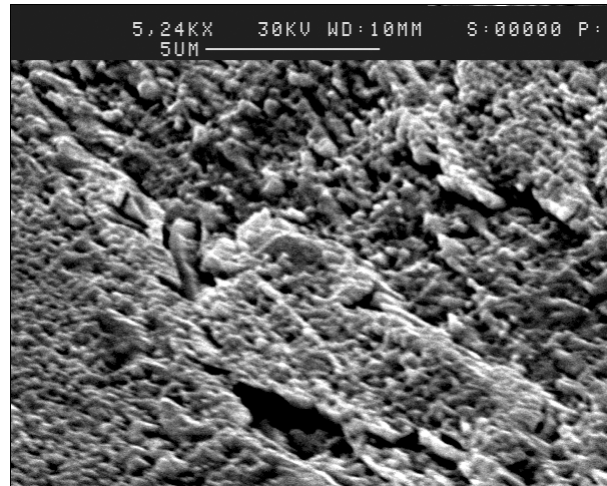


Abbildung 70:

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,07, Ar, 12 kV, IEW=36°

Pt-Gold-Probe: I/A = 0,07, Ar, 12 kV, IEW=46°

(Typische Oberflächenbilder der weißen Felder von Tabelle 18).

Die Proben des dritten Trägermaterials Titan wurden ebenfalls zur oberflächentopographischen Auswertung unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet.

In Abbildung 71 ist das Oberflächenbild von unbehandelter Titanfolie abgebildet und in Abbildung 72 das Oberflächenbild von Titan nach der Bestrahlung mit einer Ionendosis von 5×10^{16} T/cm² Argonionen. Der Vergleich der beiden Oberflächenbilder zeigt, daß die Ionenbestrahlung dieser Dosis auf die Topographie des Titans keinen merklichen Einfluß hat.

Die Beschichtung mit 200 nm Platin ohne Ionenbestrahlung führt ebenfalls zu keiner wesentlichen Veränderung der Oberflächentopographie, wie die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Referenz Ti_Pt (Platin aufgedampft auf Titan) in Abbildung 73 verdeutlicht.

Zur Untersuchung des Einflusses des Ioneneinfallswinkels auf die Titan-Proben wurden vier Proben unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Die Herstellungsparameter dieser Titan-Proben sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

<u>Pt-Titan-Proben mit 12 kV Argon und variiertem Ioneneinfallswinkel</u>			
I/A	Winkel		
0,01	0°	23°	46°
0,1	-	23°	-

Tabelle 19: Übersicht über die mit REM untersuchten Winkel-Titan-Proben.

Zur Untersuchung des Einflusses der verwendeten Ionenenergie und der verwendeten I/A-Verhältnisse wurden sieben IBAD-Proben auf Titan untersucht. Deren Herstellungsparameter sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

<u>Pt-Titan-Proben mit Argon und 23° IEW</u> <u>bei variiertem Ionenenergie</u>			
I/A	12 kV	6 kV	3 kV
0,01	REM	REM	REM
0,05	REM	-	-
0,1	REM	REM	REM

Tabelle 20: Übersicht über die mit REM untersuchten Titan-Proben.

Die Veränderung des Ioneneinfallswinkels bedingt bei den platinbeschichteten Titan-Proben von Tabelle 19 bei einem I/A-Wert von 0,01 nur Aufrauhungseffekte an der modifizierten Platinoberfläche, keine ausgeprägte Strukturausbildung (vgl. hierzu Abbildung 75).

Der senkrechte Ioneneinfallswinkel 0° und der flache Winkel 46° erzeugen identische Oberflächenbilder. Das Oberflächenstrukturbild ist in zwei Vergrößerungen in Abbildung 75 dargestellt. In Tabelle 19 sind diese Proben mit weißen Feldern gekennzeichnet.

Der apparativ bedingte Winkel von 23° lieferte bei einem I/A-Wert von 0,01 eine etwas geringere Aufrauhung. Das Oberflächenbild ist in Abbildung 74 dargestellt. Dies führt zu dem Ergebnis, daß bei den platinbeschichteten Titan-Proben zwar ein Einfluß des verwendeten Ioneneinfallswinkels festzustellen ist. Dieser Einfluß ist jedoch nicht sehr groß, wie der Vergleich der beiden Abbildungen 74 (Titan-Probe mit 23°) und 75 (Titan-Probe mit 0°) ergibt.

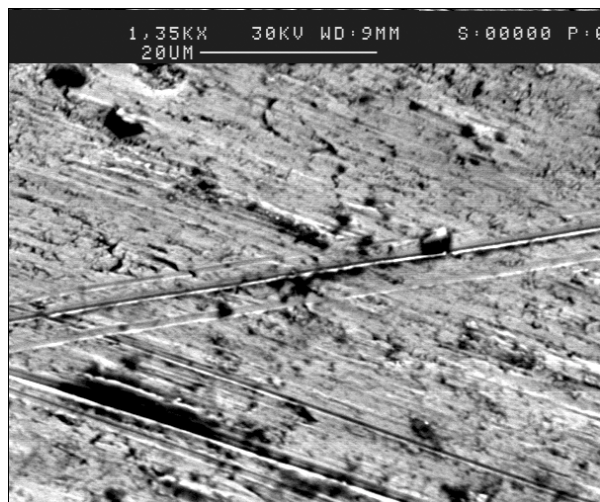


Abbildung 71:

Titanoberfläche, unbehandelt.

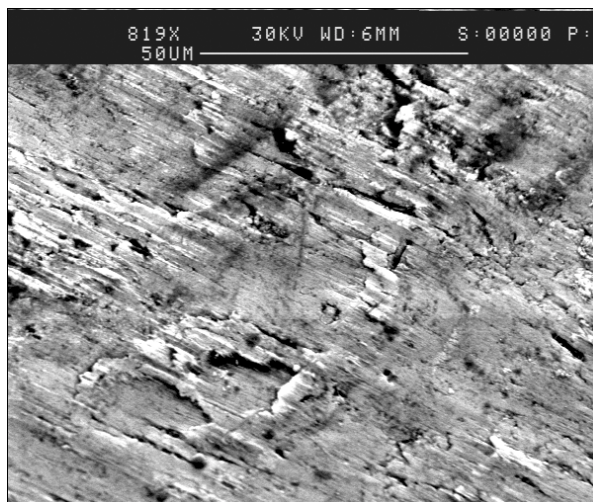


Abbildung 72:

Titanoberfläche, Ionenbestrahlt.

Die Analyse von Tabelle 20 ergibt, daß bei einem I/A-Wert von 0,01 unabhängig von der Ionenenergie (3 kV, 6 kV, 12 kV) sehr ähnliche Oberflächenmorphologien erhalten werden. Bei den beiden kleineren Energien (3 kV und 6 kV) verändert auch der Anstieg auf ein I/A-Wert von 0,1 die Oberflächenbeschaffenheit nicht mehr wesentlich. Zur Verdeutlichung sind die entsprechenden Herstellungsparameter in Tabelle 20 hellgrau unterlegt. In Abbildung 74 ist ein charakteristisches Oberflächenbild dieser Parameter dargestellt. Erst eine Ionenenergie von 12 kV in Verbindung mit einem hohen I/A-Verhältnis führt eine größere Veränderung herbei (Abbildung 76).

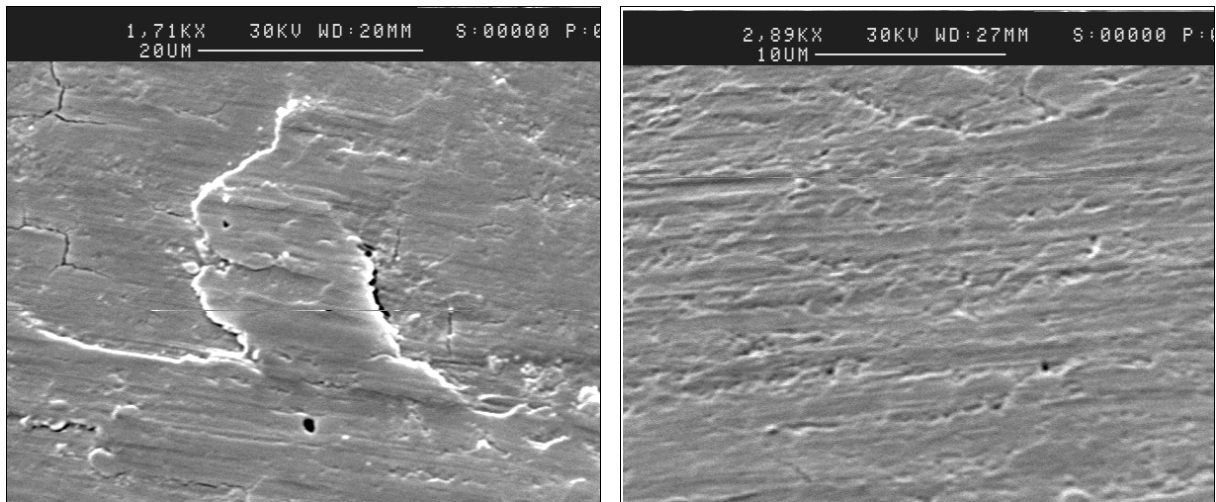


Abbildung 73:

Titan-Referenzelektrode Ti_Pt.

(Platin aufgedampft auf Titan).

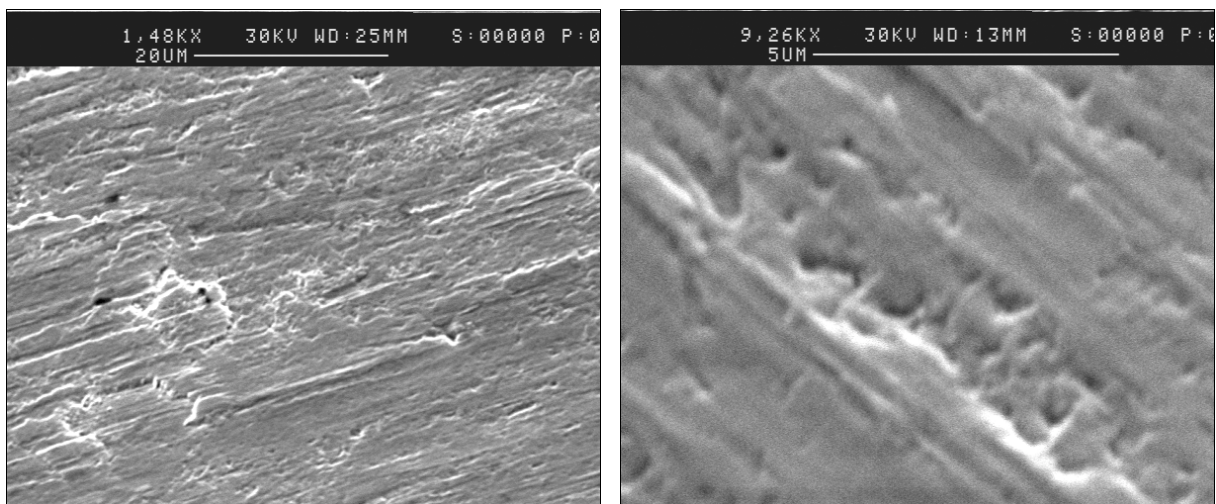


Abbildung 74:

Pt-Titan-Probe: $I/A = 0,01$, Ar, 12 kV, IEW=23° bei unterschiedlicher Vergrößerung.

(Typisches Oberflächenbild der hellgrau schraffierten Felder von Tabelle 19 und 20).

Das Hauptergebnis der rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen der Titan-Proben ist, daß bei Titan als Trägermaterial deutlich höhere Ionendosen zur Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit benötigt werden, als bei den zuvor betrachteten Gold-Proben. Dieses Ergebnis war auf Grund der unterschiedlichen Zerstäubungskoeffizienten von Gold und Titan zu erwarten (Erläuterungen in Kapitel 2.2.4 sowie in 63-66). Der Einfluß von Ionenenergie und Ioneneinfallswinkel ist bei Titan als Trägermaterial für die Entstehung von Oberflächenstrukturen von untergeordneter Bedeutung.

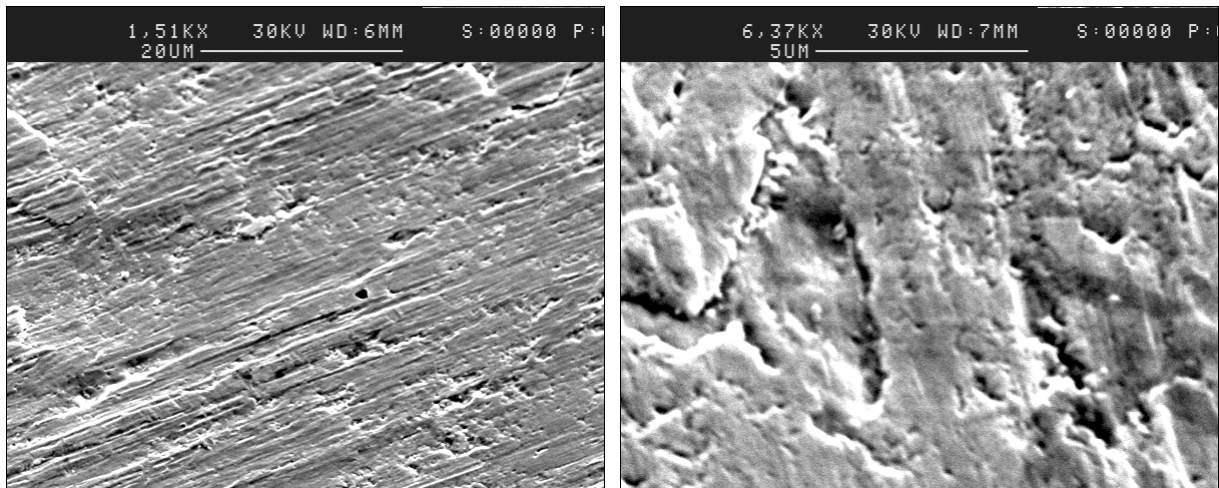


Abbildung 75:

Pt-Titan-Probe: $I/A = 0,01$, Ar, 12 kV, $IEW=0^\circ$ bei unterschiedlicher Vergrößerung.

(Typisches Oberflächenbild der weißen Felder von Tabelle 19 und 20).

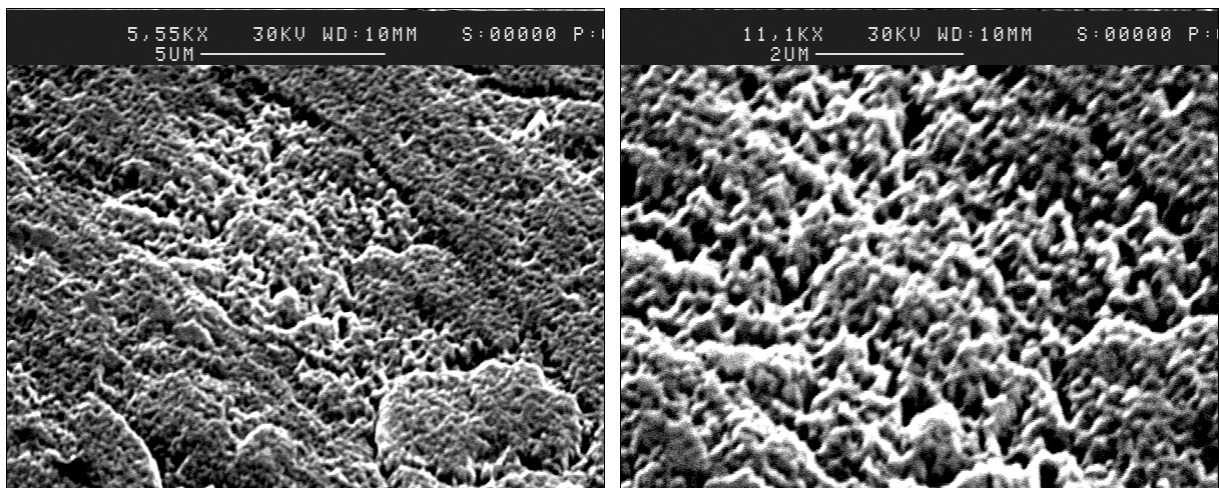


Abbildung 76:

Pt-Titan-Probe: $I/A = 0,1$, Ar, 12 kV, $IEW=23^\circ$ bei unterschiedlicher Vergrößerung.

(Typisches Oberflächenbild der dunkelgrau schraffierten Felder von Tabelle 19 und 20).

4.3.2 Zusammenfassung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der IBAD-Proben

Zusammenfassend stellen sich die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der IBAD-Proben der drei Trägermaterialien folgendermaßen dar:

In Bezug auf die drei verwendeten Trägermaterialien Graphit, Gold und Titan ist ein Einfluß der Trägermaterialeigenschaften auf die Ausbildung einer Oberflächenstruktur bzw. die Veränderung der Oberflächenmorphologie der abgeschiedenen Platinschichten festzustellen. Die Ursache hierfür ist das unterschiedliche Zerstäubungsverhalten und Legierungsverhalten der Materialien (vgl. Kapitel 2.2.4).

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete nichtmetallische Trägermaterial Graphit (es besteht aus gepresstem Kohlenstoffpulver) bedingt eine einheitliche Oberflächentopographie, unabhängig von den verwendeten Herstellungsparametern. Die entstehende Oberfläche ist immer ähnlich (Abbildung 53). Grund hierfür ist das Fehlen einer Gitterstruktur bei diesem Trägermaterial, wodurch das in den ersten Monolagen aufwachsende Platin in seinem Gitterwachstum gestört wird (vgl. Kapitel 4.4.1). Gleichzeitig tritt eine Beeinflussung der aufwachsenden Schicht durch zerstäubte Atome des Trägermaterials fast nicht auf, da der Zerstäubungskoeffizient von Graphit sehr gering ist. Faktoren, die die Zerstäubungsrate beeinflussen, wie Ionenenergie, Ionenart, Ioneneinfallswinkel und I/A-Verhältnis, spielen bei der Ausbildung der Oberflächentopographie auf Graphit keine wesentliche Rolle.

Bei den beiden Metallen Gold und Titan werden die aufwachsenden Schichten durch zerstäubte Trägermaterialatome stärker beeinflusst. Gold weist einen sehr großen Zerstäubungskoeffizienten auf (vgl. Kapitel 2.2.4), wodurch die ersten aufwachsenden Monolagen des Platins verstärkt durch zerstäubte Goldatome wieder aus dem Gitterverband herausgeschlagen werden. Die Entstehung einer Oberflächenstruktur wird hierdurch begünstigt. Zerstäubte Goldatome beeinflussen die aufwachsenden Schichten stark. Daher bewirkt die Erhöhung der I/A-Verhältnisse, der Ionenenergie oder der Ionenmasse eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie bei den platinbeschichteten Gold-Proben. Oberhalb eines bestimmten Impulseintrages bilden sich Korngrenzen, Rillen und Furchen (Abbildung 60, 66, 67) oder sogar Strukturen aus Spitzen und Kegeln (Abbildung 61, 62, 68-70). Unter dem Einfluß des Ionenbombardements können sich außerdem Platin-Gold-Legierungen ausbilden. An Korngrenzen kann die Zerstäubung der aufwachsenden Platinschicht so groß sein, daß das Trägermaterial Gold freigelegt wird, bzw. fast kein Platin aufwächst (Abbildung 69, 70). Entsprechend den Ergebnissen von Tabelle 18 der Gold-Proben ist dies besonders bei flachen Ioneneinfallswinkeln der Fall.

Der Zerstäubungskoeffizient von Titan ist geringer als der von Gold (vgl. Kapitel 2.2.4). Die aufwachsende Platinschicht wird somit erst bei höheren Energien und Impulseinträgen durch zerstäubte Titanatome beeinflusst. Erst dann erfolgt die Ausbildung einer deutlichen Oberflächenstruktur (Abbildung 76).

4.4 Untersuchung der elektrokatalytischen Eigenschaften der IBAD-Proben

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrokatalytischen Untersuchungen der hergestellten IBAD-Proben dargelegt und diskutiert.

Zunächst werden die verwendeten Referenzen und ihre Zyklovoltammogramme vorgestellt (Kapitel 4.4.1). Danach werden die Ergebnisse der Messungen der katalytischen Aktivität bezogen auf die Ameisensäureoxidationsreaktion erläutert (Kapitel 4.4.2-4.4.5). Zuletzt werden die Ergebnisse der detaillierten Kurvenauswertungen der Ameisensäureoxidations-cyclovoltammogramme vorgestellt (4.4.6).

Im Kapitel 4.4.2 wird versucht, die Werte der Oxidationsstromdichten der zykovoltammetrischen Messungen mit den Herstellungsparametern der IBAD-Proben zu korrelieren. Die Werte sind in Tabellenform zusammengefasst. Es werden die Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäureoxidationsreaktion angegeben (3.Peak-Integralwert). Der Integralwert des Platinoxidreduktionspeaks der Deckschichtdiagramme der IBAD-Proben wird als Maß für die elektrochemisch aktive Fläche angegeben (PtO-Integralwert) (vgl. hierzu auch die Erläuterungen in Kapitel 3.1.3).

Zusammen mit den XRD-Ergebnissen und den REM-Auswertungen bzw. den AFM-Auswertungen gibt der Platinoxidreduktionspeak (PtO) Auskunft über die erwartete Aktivitätserhöhung durch geometrische Oberflächenvergrößerung und Erhöhung der elektrochemischen Aktivität durch Vorzugsorientierungen in der modifizierten Platinschicht.

Für einige ausgewählte Proben wird in den Tabelle 23 bis 31 die aus den AFM-Abtastungen berechnete geometrische Oberflächenvergrößerung angegeben. Diese Werte sind mit Hilfe eines Auswertungsprogrammes bestimmt worden. Bei den AFM-Messungen wurde ein Flächenfenster von $16 \mu\text{m}^2$ verwendet. Die angegebenen berechneten Flächenwerte beziehen sich auf dieses Vermessungsfenster.

Die elektrochemische Oberflächenaktivität wird durch zusammenhängende Betrachtung des Hauptoxidationspeak 3.Peak (als Maß für den Ameisensäureoxidationsumsatz der Proben-Oberfläche) und Platinoxidreduktions-Peak PtO (als Maß für die reaktive Oberfläche) erfasst. Der Integralwert des PtO-Peaks wird rechnerisch auf den Integralwert des Hauptoxidationspeaks bezogen (Kapitel 3.1.3). Der so errechnete Prozentwert wird mit den entsprechenden Werten der Referenzen verglichen. Sind die Prozentangaben des PtO-Wertes der Probe größer, als bei die Referenzangaben, weist das auf eine Erhöhung der elektrochemischen Aktivität hin. Die Ursache hierfür ist eine geometrische Oberflächenvergrößerung, welche eine stärkere Platinoxidschichtbelegung an der Probenoberfläche bedingt hat.

In den Darstellungen der Zyklovoltammogramme der IBAD-Proben (Kapitel 4.4.6) werden die Reaktionspeaks nacheinander durchgezählt und beschriftet (vgl. hierzu auch Abbildung 23 und 24 in Kapitel 3.1.3). Der erste Oxidationspeak der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidationsreaktion im Hinlauf bei ca. 300 mV SCE wird als 1.Peak bezeichnet. Der zweite Oxidationspeak im Hinlauf bei ca. 680 mV SCE wird als 2.Peak bezeichnet. Im folgt der O_2 -Oxidationspeak oberhalb von 1000 mV SCE. Im Rücklauf tritt der Hauptpeak des elektrochemischen Oxidationsprozesses in Erscheinung. Sein Potentialmaxima liegt bei ca. 330 mV SCE. Er wird als 3.Peak bezeichnet. Die Teilreaktionen der Ameisensäureoxidation, die diesen Peaks entsprechen sind in Kapitel 2.1.4 und 2.1.5 erläutert.

4.4.1 Charakterisierung der Referenzproben

Bei den Aussagen über erhöhte oder verringerte katalytische Aktivität der modifizierten Platinschichten erfolgt die Wertung durch Vergleich mit Referenzwerten.

Als Referenz wird eine Platin-Elektrode aus kommerziell erhältlichem unbehandeltem Platinmetall von 1 cm² Größe und 1 mm Stärke herangezogen (Abbildung 52 Kapitel 4.3.1). Sie wird als Pt_pur bezeichnet. Zusätzlich werden Elektroden aus platinbedampften Trägermaterial verwendet. Hierzu wurde 200 nm Platin ohne Ionenbestrahlung auf die Trägermaterialien aufgedampft. Anschließend wurden aus diesen beschichteten Materialien Elektroden von 1 cm² Größe gefertigt. Die Referenzen werden als Au_Pt (Abbildung 59), C_Pt (Abbildung 55) und Ti_Pt (Abbildung 73) bezeichnet, entsprechend dem Trägermaterial, aus dem sie gefertigt sind.

In Abbildung 77 sind die Ameisensäureoxidationszyklovoltammogramme der Referenzen Au_Pt und Ti_Pt zusammen mit dem Kurvenbild der Platin-Referenz Pt_pur dargestellt.

Untersucht wird das Verhalten der IBAD-Proben gegenüber der Ameisensäureoxidationsreaktion in einem wässrigen Elektroyten aus 1 n Ameisensäure/ 1 n Schwefelsäure bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/sec. Bei dieser Untersuchung zeigen die Zyklovoltammogramme der Trägermaterialreferenzen Au_Pt und Ti_Pt leichte Abweichungen von den Werten der Platinmetall-Referenz Pt_pur. Der Vergleich der Kurven in Abbildung 77 (sowie Abbildungen 81 und 82 in Kapitel 4.4.6) verdeutlicht die Abweichungen.

Die Stromdichtewerte der Cyclovoltammogramme der Graphit- Referenzelektrode C_Pt (Abbildung 78) sind um ca. einen Faktor 10 größer, als die der Platinmetall-Elektrode Pt_pur. Das Kurvenbild ist daher getrennt dargestellt. Das aufgedampfte Platin zeigt, wie bereits erwähnt, eine schlechte Haftung auf dem Graphitträgermaterial. Es kann durch mechanische Einwirkung abgewischt werden. Das aufgebrachte Platin liegt nicht als Metallfilm geordneter Gitterstruktur vor, sondern eher als verdichtetes Platinpulver. Dies bestätigen auch die Untersuchungen des Referenzmaterials C_Pt mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse XRD (vgl. Kapitel 4.1.1).

Die C_Pt-Referenzelektrode wird während der elektrochemischen Ausmessung langsam zerstört, was sich durch stetig abnehmende Oxidationsströme bemerkbar macht. Der pulverartige Charakter der Oberfläche der Graphit-Referenz C_Pt führt zu einer Oberflächenvergrößerung, die zu der Erhöhung der Oxidationsströme führt. Bei den mit Ionenbestrahlung hergestellten IBAD-Proben auf Graphit ist die Haftung hingegen sehr gut. Die modifizierte Platinschicht kann durch Abreiben nicht mehr entfernt werden und bei den elektrochemischen Messungen wird keine merkbare Reduzierung der Oxidationsströme bei mehrfacher Verwendung der Graphit-Proben beobachtet.

Das Kurvenbild von Abbildung 78 ist aufgrund der extrem großen Stromspitzen verzerrt. Die Soll-Werte liegen für den 1.Peak im Bereich zwischen 300 mV und 360 mV und für den 2.Peak zwischen 680 und 690 mV.

Die Peakintegrale und Potentialwerte der Peakmaximas der vier Referenzen sind in Tabelle 21 zusammengestellt. Angegeben sind die Werte des 5. Zyklus. Für die Auswertungen wurde der 5.Cyclus gewählt, weil ab diesem Zyklus die Kurven deckungsgleich waren.

Die Daten der Trägermaterialien Gold und Titan in Tabelle 21 zeigen keine starken Abweichungen zwischen aufgedampften Platinschichten (Au_Pt und Ti_Pt) und Platinblech (Pt_pur) in Bezug auf die elektrokatalytischen Ameisensäureoxidation auf. Der 2.Peak von Au_Pt und Ti_Pt ist jedoch meßbar erhöht (Abbildung 77). Die Integralwerte für den

3. Oxidationspeak der drei Referenzen Pt_pur, Au_Pt und Ti_Pt stimmen im Rahmen einer Fehlergrenze von +/- 10 % der Elektrodenflächenberechnung miteinander überein. Bei den Integralwerten des 2. Peak ist dies nicht der Fall. Unter Berücksichtigung des Flächenfehlers ist der 2. Peak von Au_Pt um ca. 55 % vergrößert und der Integralwert des 2. Peak von Ti_Pt ist um ca. 113 % erhöht gegenüber dem Wert der Platinmetall-Elektrode Pt_pur.

Die Ursache hierfür sind die veränderten Kristallebenenverteilungen der Trägermaterialreferenzen, welche bei der Erläuterung der XRD-Werte der Referenzen Au_Pt, Ti_Pt und C_Pt in Kapitel 4.1.1 und Tabelle 16 in Kapitel 4.1.5 bereits aufgezeigt wurden.

Die Werte der Graphit-Referenzelektrode C_Pt werden nur bedingt zum Vergleich herangezogen, da die Oxidationsstromdichten durch die pulverartige Oberflächenbeschaffenheit überhöht sind. Die Daten sind daher in Tabelle 21 kursiv angegeben.

Elektrochemische Daten der Referenzelektroden				
Fehler durch Berechnung der Elektrodengröße: +/- 10 %.				
FE = Flächeneinheiten				
Referenz-Elektroden	Integral 3.Peak	Lage 3.Peak	Integral 2.Peak	Lage 2.Peak
Pt_pur	2.870.000 FE	360 mV	134.000 FE	690 mV
Au_Pt	2.696.000 FE	330 mV	222.000 FE	680 mV
Ti_Pt	3.123.000 FE	300 mV	299.000 FE	680 mV
C_Pt	23.394.000 FE	460 mV	4.114.000 FE	760 mV

Tabelle 21: Integralwerte und Peakpositionen der Referenzelektroden, gemessen in 1n $\text{HCOOH}(\text{aq})/1\text{n H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$, bei $v = 100 \text{ mV/sec}$, RT, SCE. Angegeben sind die Werte des 5. Zyklus.

Für die Erfassung des Platinoxidreduktionspeaks wurden von allen IBAD-Proben und den Referenzen (Abbildung 79 und 80) Deckschichtdiagramme in einem reinen Schwefelsäure-Elektrolyten bei Abwesenheit aller oxidierbarer Substanzen gemessen. Der Elektrolyt bestand aus 1 n $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ und wurde vor jeder Messung 30 min mit Stickstoff ausgeblasen, um den gelösten Sauerstoff weitestgehend zu entfernen (vgl. Kapitel 3.1.2).

Der Platinoxidreduktionspeak PtO ist, wie bereits erwähnt, ein Maß für die Größe der elektrochemisch aktiven Oberfläche einer Elektrode. Er erscheint im Potentialrücklauf zwischen 150 mV und 650 mV (vgl. dazu Abbildung 1 Kapitel 2.1.2 und Abbildung 25 Kapitel 3.1.3). Sein Integralwert innerhalb dieses Potentialbereiches stellt das Äquivalent zu der Platinoxidbildung an der reaktiven Oberfläche im oxidativen Hinlauf dar. Da die oxidative Sauerstoffbelegung im Hinlauf schwerer zu berechnen ist, als die reversible Sauerstoffdesorption im reduktiven Rücklauf, wird der letztgenannte Oberflächenprozess zur Auswertung verwendet.

Die elektrochemisch aktive Oberfläche kann sich von der reinen geometrischen Oberfläche durchaus unterscheiden. Durch Aufrauung wird die geometrische Oberfläche stark vergrößert, wie dies zum Beispiel bei sandgestrahlten Oberflächen der Fall ist. Auch Pulver und galvanisch abgeschiedene Metallschwämme besitzen sehr große Oberflächen. Durch adsorptive Belegung der Oberfläche mit Intermediaten oder Reaktionsprodukten, wird die Aktivität der Oberfläche herabgesetzt. Die aktiven Zentren der Oberfläche werden blockiert und stehen für weitere Reaktionen nicht mehr zu Verfügung. Eine Platinoxidbildung an einer Platinoberfläche findet, wie bereits erwähnt, nur an Oberflächenzentren statt, die auch für adsorptive Oberflächenprozesse zur Verfügung stehen. Die Größe und Höhe des Platinoxidreduktionspeaks kann daher als Maß für die elektrochemisch aktive Oberfläche

verwendet werden, da sie unter anderem die Belegung der aktiven Oberflächenzentren mit Intermediaten widerspiegelt.

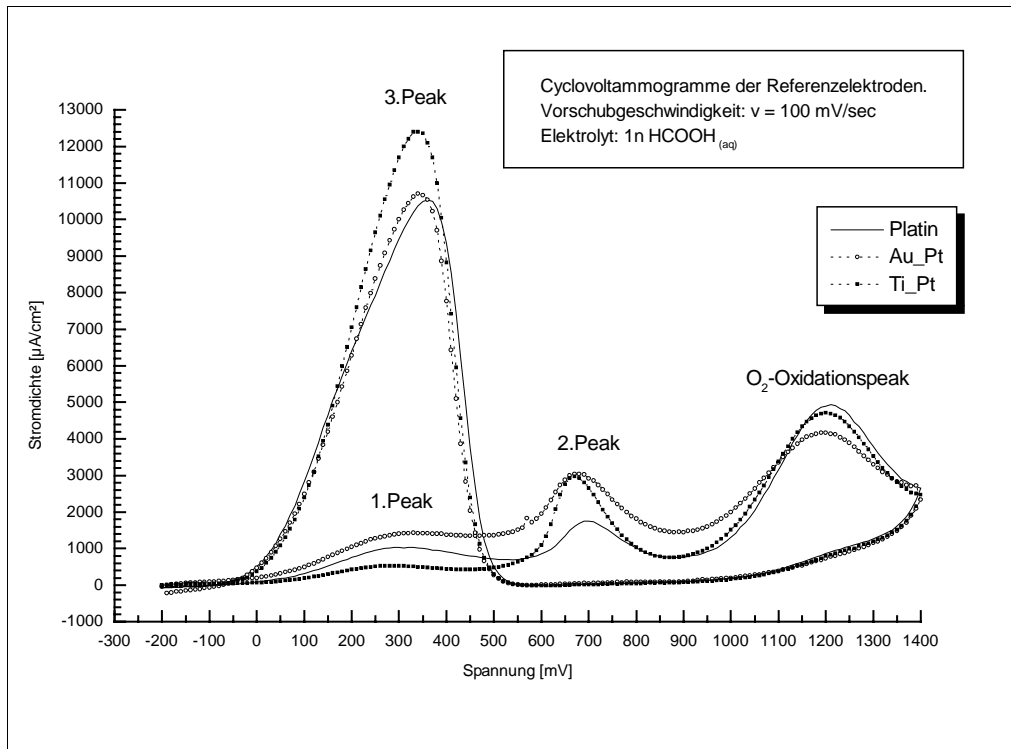


Abbildung 77: Cylovoltammogramme der Gold-Referenz Au_Pt und der Titan-Referenz Ti_Pt im Vergleich zur Platin-Referenzelektrode. Dargestellt ist jeweils der 5. Cyclus.

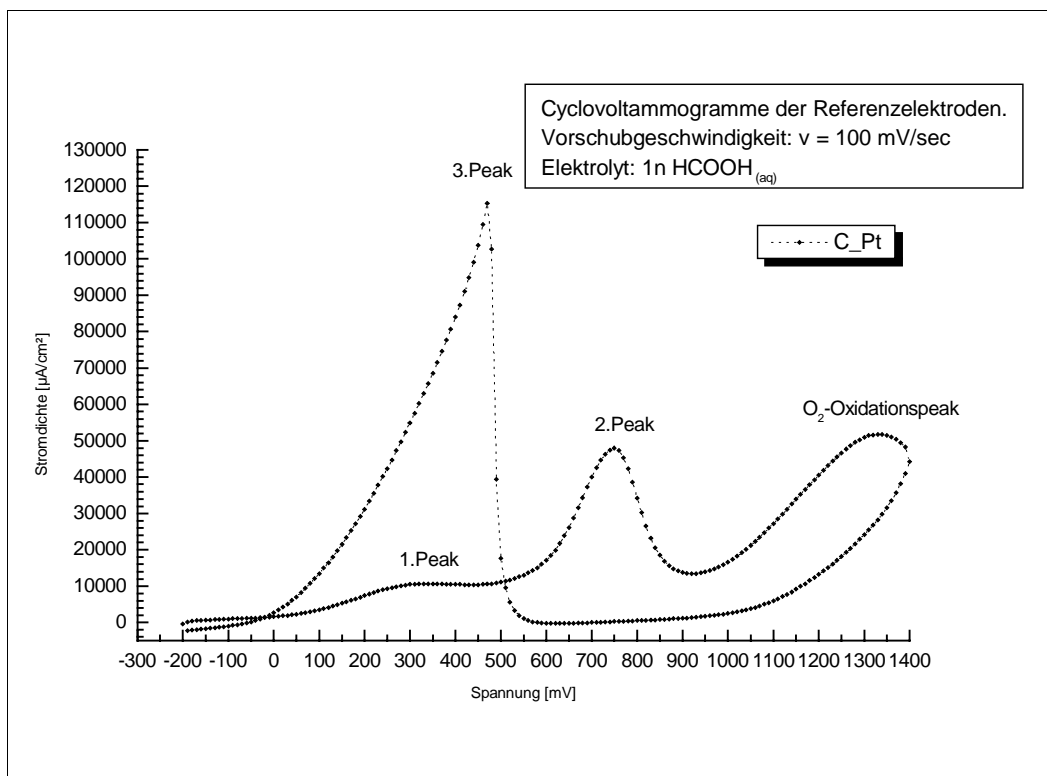


Abbildung 78: Cylovoltammogramm der Graphit-Referenzelektrode C_Pt . Dargestellt ist der 5. Cyclus.

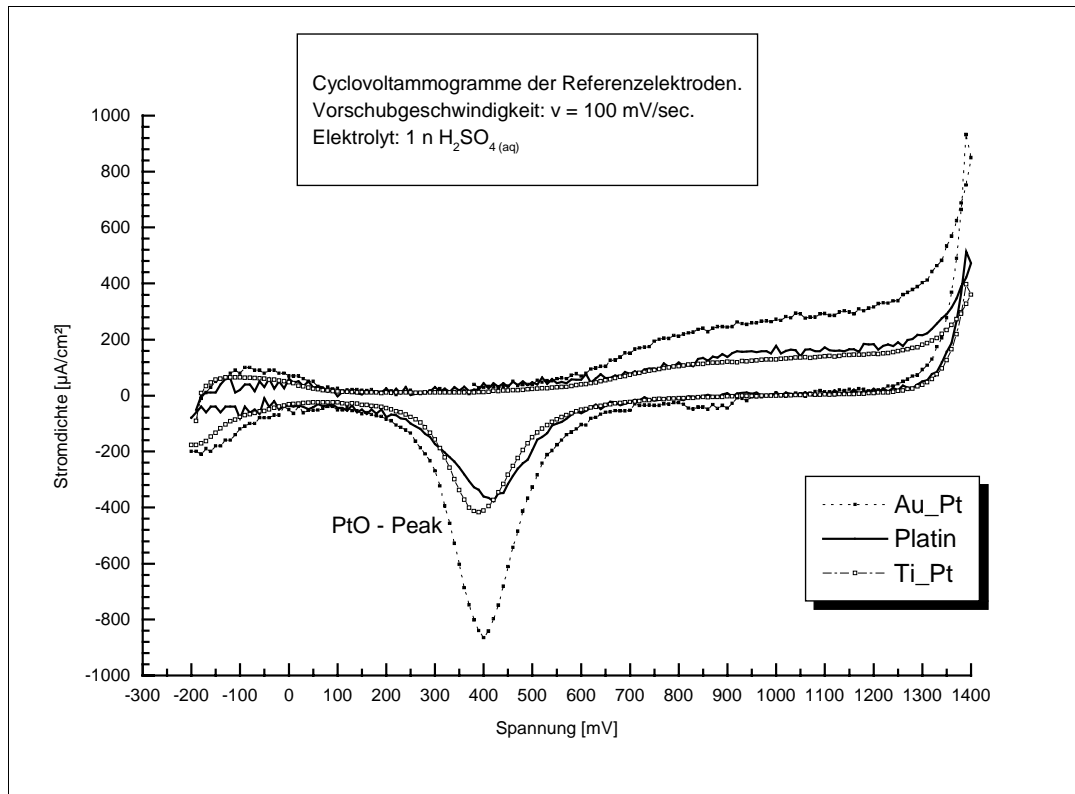


Abbildung 79: Cyclovoltammogramme der Gold-Referenz Au_Pt und der Titan-Referenz Ti_Pt im Vergleich zur Platin-Referenzelektrode. Dargestellt sind die 5. Cyclen.

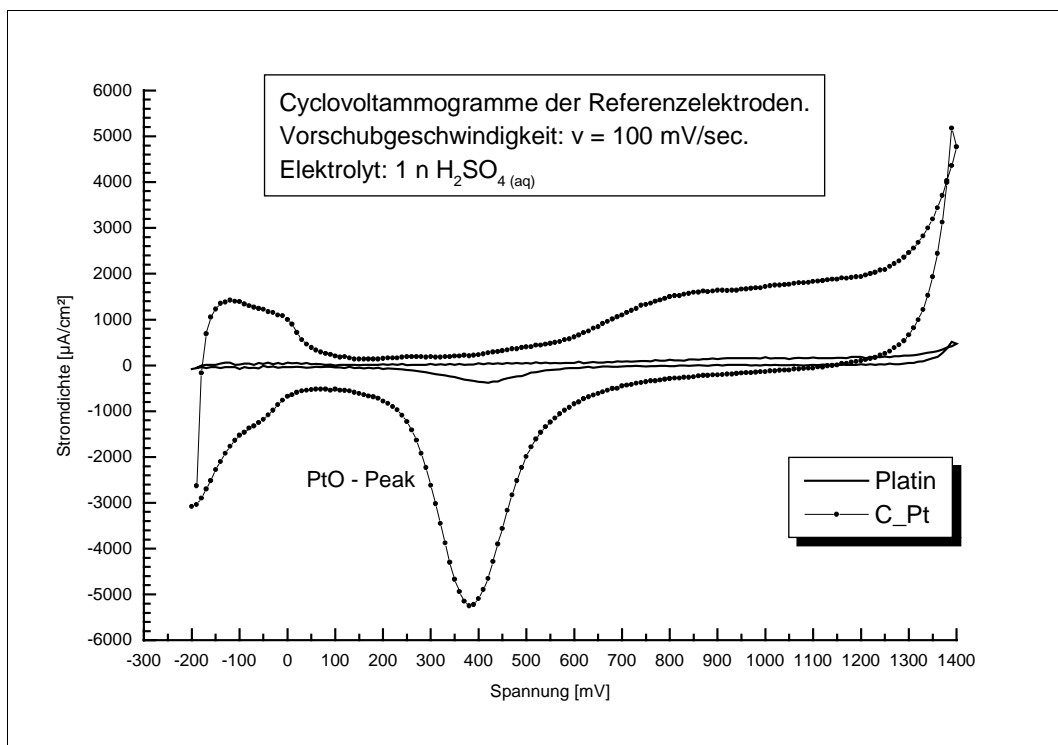


Abbildung 80: Cyclovoltammogramme der Platin-Referenzelektrode und der Graphit-Referenzelektrode C_Pt. Dargestellt sind die 5. Cyclen.

Die aus Deckschicht-Diagrammen der Referenzen und der IBAD-Proben erhaltenen Platinoxiddesorptionspeakintegrale wurden daher im Rahmen dieser Arbeit als Informationsquelle über die Verfügbarkeit der aktiven Zentren für elektrochemische Oberflächenreaktionen verwendet.

In Abbildung 79 sind die Deckschicht-Diagramme der Referenzen Au_Pt und Ti_Pt zusammen mit der Kurve der Platinmetall-Referenz Pt_pur dargestellt. Die Kurvenbilder von Au_Pt und Pt_pur sind fast deckungsgleich, d.h. die aufgedampfte Platinschicht auf Gold hat durch den Bedampfungsprozess in Bezug auf die elektrochemisch aktive Oberfläche keine starke Veränderung erfahren. Dies wird auch durch die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt (Kapitel 4.3.1). Das Oberflächenbild der Gold-Referenz Au_Pt (Abbildung 59) zeigt keine auffälligen oberflächentopographischen Unterschiede zu dem Bild der Platinmetall-Referenz Pt_pur (Abbildung 52).

Die Stromdichtewerte im Deckschicht-Diagramm (Abbildung 79) der Titan-Referenz Ti_Pt sind gegenüber der Platinmetall-Referenz Pt_pur merklich erhöht. Die Röntgenbeugungsanalyse ergab keine signifikante Veränderung im Platinkristallgitter der Referenz Ti_Pt (Kapitel 4.1.1). Die Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche, wie sie durch den vergrößerten PtO-Peak in Abbildung 79 angezeigt wird, ist also auf Aufrauungseffekte zurückzuführen. Dies wird durch die Rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen der Referenz Ti_Pt (Abbildung 73 in Kapitel 4.3.1) bestätigt. Der Vergleich von unbehandeltem Titanblech (Abbildung 71) mit der Referenz Ti_Pt (Abbildung 73) zeigt, daß die Oberflächenrauigkeiten des kommerziellen Titanbleches von der aufgedampften Platinschicht nur bedeckt, aber nicht ausgeglichen werden.

Die Werte des Deckschichtdiagrammes der Graphit-Referenzelektrode C_Pt in Abbildung 80 sind um ca. einen Faktor 50 größer, als die Werte der Platin-Referenz-Elektrode Pt_pur und somit unverhältnismäßig hoch. Grund hierfür ist, wie bereits erwähnt, der pulverartige Charakter der aufgedampften Platinschicht. Die hieraus resultierende Oberflächenvergrößerung bedingt die starke Erhöhung der Stromdichtewerte. Durch die heftige Wasserstoffentwicklung wird die Elektrode kontinuierlich zerstört. Die Werte der Graphit-Referenzelektrode C_Pt aus dem Deckschichtdiagramm in 1 N Schwefelsäure können somit nur bedingt als Referenz verwendet werden. In Abbildungen 54 und 55 (Kapitel 4.3.1) sind die REM- Oberflächenbilder von unbehandeltem Graphit und die Oberfläche der Graphit- Trägermaterialreferenz C_Pt nebeneinander dargestellt.

<u>Elektrochemische Daten der Referenzelektroden</u>		
<u>in H₂SO₄(aq)</u>		
Fehler durch Berechnung der Elektrodengröße: +/- 10 %.		
FE = Flächeneinheiten		
	Integralwert PtO-Peak	Potentiallage PtO-Peak
Platin	59.000 FE	430 mV
Au_Pt	65.000 FE	410 mV
Ti_Pt	124.000 FE	390 mV
C_Pt	820.000 FE	390 mV

Tabelle 22: Integralwerte und Peakpositionen der vier Referenzelektroden, gemessen in 1N H₂SO₄(aq), bei $v = 100 \text{ mV/sec}$, RT, SCE. Angegeben sind die Werte des 5. Cyclus.

Zusammenfassend sind die elektrochemischen Daten der Deckschichtdiagramme der vier Referenzelektroden in Tabelle 22 zusammengefasst. Der Auswertefehler der PtO-Peakintegrale liegt bei +/-10 % . Im Rahmen dieser Fehlergrenze sind die PtO-Integrale von

Au_Pt und Pt_pur gleich groß. Der Wert für die Titan-Referenz Ti_Pt ist fast doppelt so hoch, wie der von Pt_pur. Der Wert von C_Pt fällt wiederum heraus.

4.4.2 Ergebnisse der platinbeschichteten IBAD-Gold-Proben

4.4.2.1 Einfluß von Ionenenergie und I/A-Verhältnis auf die katalytische Aktivität

In Tabelle 23 wird der Zusammenhang zwischen verwendeter Ionenenergie bzw. Intensität (I/A) und Höhe des Oxidationsstromes der Ameisensäureoxidation (3.Peak in Abbildung 77 Kapitel 4.4.1) aufgezeigt. Unter der Tabelle sind zum Vergleich die Integralwerte der beiden Referenz-Elektroden angegeben.

Der Platinoxiddesorptionswert der Platinmetall-Referenz Pt_pur beträgt 2,0 % bezogen auf den Hauptoxidationspeak (3.Peak) (vgl. hierzu die Erläuterungen in Kapitel 4.4.1). Der Wert der Trägermaterial-Referenz Au_Pt beträgt 2,5 %. D.h., die durch Verdampfung gebildete Platinoberfläche ist elektrochemisch etwas größer als bei massiven Platinblech.

Die Farbe der Tabellenfelder entspricht den Farben von Tabelle 17 der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Proben von Kapitel 4.3.1. Die hellgrau unterlegten Felder entsprechen einem Oberflächenbild, wie es in Abbildung 57 dargestellt ist. Die weißen Felder entsprechen einer Oberfläche mit Korngrenzen und Furchen. Ein entsprechendes Oberflächenbild ist in Abbildung 60 dargestellt. Die Oberfläche der in einem dunkelgrauen Feld dargestellten Probe ist vollständig mit Mikrostrukturen überzogen. Die REM-Aufnahme dieser Probe ist in Abbildung 61 dargestellt.

Die Oxidationsstromdichten in Tabelle 23 sind reduziert oder unverändert im Vergleich zu den Integralwerten der beiden Referenzelektroden Pt_pur und Au_Pt. Dies steht zunächst im Widerspruch zu der Oberflächenvergrößerung, welche durch die prozentualen PtO-Werte und die berechneten Oberflächen der AFM-Auswertungen angezeigt werden. Die Ursache für dieses elektrokatalytische Ergebnis ist vielschichtig und kann nur im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalysen und der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen verstanden werden.

Bei allen IBAD-Proben auf Gold, gleich welcher Herstellungsparameter, nehmen die Integralwerte des 3.Peaks mit zunehmender Ionenenergie und steigendem I/A-Verhältnis ab. In Tabelle 23 bedingt eine Erhöhung des I/A-Wertes um einen Faktor 10 von 0,01 auf 0,1 die Erniedrigung der Oxidationsströme um ca. 33 % bei 3 kV, um ca. 45 % bei 6 kV und bei 12 kV um ca. 79 %. Bei gleichem I/A-Verhältnis sind die Oxidationsströme bezogen auf die Referenzwerte bei höherer Ionenenergie somit stärker reduziert. Der Übergang von 6 kV zu 12 kV ist erheblich größer (zwischen 70 % und 88 %) als der Übergang von 3 kV zu 6 kV (zwischen 13 % und 39 %) innerhalb einer I/A-Reihe.

Die zusammenhängende Betrachtung der Stromdichtewerte mit den REM-Oberflächenbildern (Kapitel 4.3.1) und den XRD-Ergebnissen (Kapitel 4.1.2 bis 4.1.5) zeigt deutliche Tendenzen innerhalb Tabelle 23 auf, die auch bei den Tabelle 24 und 25 der platinbeschichteten Gold-Proben vorhanden sind. Zunächst soll der Einfluß der Oberflächenmorphologie auf die Größe der Stromdichtewerte betrachtet werden.

Die Herstellungsparameter der Proben in den hellgrau unterlegten Feldern in Tabelle 23 haben nur zu leichten Aufrauungen an der Probenoberfläche geführt, d.h., im Vergleich zu einer unbehandelten Platinelektrode haben nur geringe Morphologieveränderungen stattgefunden. Als eine typische Probe dieser Oberflächenmorphologie besitzt die platinbeschichtete Gold-Probe der Parameter 3 kV und $I/A = 0,01$ im Rahmen der Fehlergrenzen die gleichen Stromdichtewerte wie die beiden Referenzen Au_Pt und Pt_pur. Mit der Ausbildung von Korngrenzen und Furchen auf der Oberfläche werden die Oxidationsströme stärker reduziert (weiße Felder in Tabelle 23) als bei einer leichten

Aufrauung (hellgraue Felder in Tabelle 23). Bei einer starken Mikrostrukturierung auf der Oberfläche (dunkelgraues Feld in Tabelle 23) sinken die Oxidationsströme sogar auf Werte unter 10 % der Referenzwerte ab.

<u>Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit</u> <u>der Gold - Proben</u> FE = Flächeneinheiten mit prozentualem Fehler der Elektrodenflächen.			
I/A	12 kV	6 kV	3 kV
0,01	<u>3.Peak:</u> 675.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 40.000 FE +/- 13 % (PtO = 5,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,0 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Furchen	<u>3.Peak:</u> 2.208.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 129.000 FE +/- 11 % (PtO = 5,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 16,8 µm ² <u>REM:</u> leicht aufgeraut	<u>3.Peak:</u> 2.999.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 180.000 FE +/- 11 % (PtO = 6,0 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 16,4 µm ² <u>REM:</u> leicht aufgeraut
0,05	<u>3.Peak:</u> 310.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 18.000 FE +/- 11 % (PtO = 5,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,8 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Furchen	<u>3.Peak:</u> 1.740.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 122.000 FE +/- 10 % (PtO = 7,0 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,0 µm ² <u>REM:</u> leicht aufgeraut	<u>3.Peak:</u> 2.005.000 FE +/- 14 % <u>PtO:</u> 119.000 FE +/- 14 % (PtO = 5,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 16,6 µm ² <u>REM:</u> leicht aufgeraut
0,1	<u>3.Peak:</u> 143.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 3.500 FE +/- 12 % (PtO = 2,6 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,9 µm ² <u>REM:</u> strukturiert	<u>3.Peak:</u> 1.222.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 71.000 FE +/- 8 % (PtO = 5,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,3 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Furchen	<u>3.Peak:</u> 2.002.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 121.000 FE +/- 12 % (PtO = 6,0 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 16,6 µm ² <u>REM:</u> leicht aufgeraut

Tabelle 23: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäureoxidationsreaktion und des Platinoxidationspeaks ausgewählter platinbeschichteter Gold-Proben, im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode) Pt_pur:	<u>3.Peak:</u> 2.870.000 FE +/- 10 %
	<u>PtO-Peak:</u> 59.000 FE +/- 10 %
	(PtO = 2,0 % vom 3.Peak)
(Aufgedampftes Platin auf Gold) Au_Pt:	<u>3.Peak:</u> 2.696.000 FE +/- 10 %
	<u>PtO-Peak:</u> 65.000 FE +/- 10 %
	(PtO = 2,5 % vom 3.Peak)

Die Oberflächenmorphologien der Pt-Gold-Proben gleichfarbiger Felder sind untereinander sehr ähnlich. Proben ähnlicher Oberflächenbeschaffenheit sollten Oxidationströme gleicher Größenordnung haben. Dies ist nicht der Fall. Die Ergebnisse sind zum Teil sehr unterschiedlich. Der Grund ist ein weiterer Einflußparameter: die veränderten Kristallebenenverteilungen in den Schichten.

Entsprechend der XRD-Ergebnisse von Kapitel 4.1 werden durch die unterschiedlichen IBAD-Herstellungsparameter Vorzugsorientierungen im Kristallverband der aufwachsenden Platinschichten erzeugt. Diese Texturveränderungen beeinflussen die elektrochemischen Ergebnisse und überlagern sich mit den Einflüssen der Oberflächenmorphologie. Die Summe dieser beiden Einflüsse führt bei jeder Probe zu einem bestimmten Integralwert für die elektrokatalytische Ameisensäureoxidationsreaktion.

Entsprechend der XRD-Ergebnisse der Gold-Proben (Tabelle 10 in Kapitel 4.1.2) ist die Platin(111)-Ebene als Hauptreflex bei allen Proben verdrängt.

Die aus Einkristallmessungen (27,28,32,41-48) bekannten zykl voltammetrischen Reaktionspeaks bei der Ameisensäureoxidationsreaktion der Kristallebene Platin(111) (Abbildung 6 in Kapitel 2.1.5) liegen bei ca. 300 mV SCE im Hinlauf und bei ca. 260 mV SCE im Rücklauf. Der für die Erfassung der elektrokatalytischen Aktivität der hergestellten

Platinschichten herangezogene 3.Peak (Abbildung 7 in Kapitel 2.1.5) entspricht somit im wesentlichen dem Beitrag dieser Kristallebene zu dem Ameisensäureoxidationsprozess. Entsprechend Messungen an einer Platin(200)-Einkristalloberfläche (Abbildung 4 in Kapitel 2.1.5), ist in diesem 3.Peak bei ca. 300 mV SCE in polykristallinem Platin jedoch noch ein Reaktionsbeitrag der Ebene Platin (200) enthalten. Entsprechend Literaturangaben (27-28) wird die Schulter bei ca. 200 mV SCE im 3.Peak in polykristallinem Elektrodenmaterial der Platin(200)-Ebene zugeschrieben (Abbildung 7 in Kapitel 2.1.5). Sie kann aber nicht integrativ erfasst werden, ohne eine Überlagerung durch die Platin(111)-Ebene auszuschließen. Sowohl im Rahmen dieser Arbeit als auch in zahlreichen Literaturstellen (27,28, 35, 40) hat sich der Beitrag der Kristallebene Platin(200) an den zykl voltammetrischen Reaktionspeaks in polykristallinem Platin als untergeordnet herausgestellt. Der 3.Peak wird daher vereinfachend der Platin(111)-Ebene zugeordnet bzw. den Veränderungen dieser Ebene in den modifizierten Platinschichten.

Bezogen auf diese vereinfachte Betrachtungsweise korrelieren die reduzierten Oxidationsströme (Integralwert des 3.Peaks) von Tabelle 23 in der Tendenz mit der Reduzierung der Platin(111)-Ebene in den Platinschichten der Gold-Proben (Tabelle 10 Kapitel 4.1.2).

Wichtig für die Erfassung der elektrokatalytischen Aktivität der IBAD-Proben ist auch der Zusammenhang zwischen den Integralwerten des Platinoxidreduktionspeaks PtO und den Integralen des Hauptoxidationspeaks 3.Peak. Die Werte dieser beiden Integrale korrelieren miteinander (Kapitel 4.4.1).

Die prozentualen PtO-Werte der Gold-Proben von Tabelle 23 liegen stets zwischen 5 % und 7 %. Bei den beiden Referenzwerten Pt_pur und Au_Pt beträgt der PtO-Wert nur 2 % bzw. 2,5 %. Die erhöhten PtO-Werte der platinbeschichteten Gold-Proben charakterisieren somit die geometrische Oberflächenvergrößerung durch Aufrauung durch den Ionenstrahlprozess.

Eine Ausnahme bei den prozentualen PtO-Werten von Tabelle 23 bildet die Gold-Probe mit einer strukturierten Oberfläche (dunkelgraues Feld). Dieser beträgt 2,6 % und ist damit viel zu gering, um die wahre geometrische Oberflächenvergrößerung dieser Probe zu beschreiben (vgl. Abbildung 61 Kapitel 4.3.1). Als Ursache für dieses abweichende Verhalten müssen einige Besonderheiten (Platinanreicherung und Platin-Gold-Legierungsbildung) der platinbeschichteten Gold-Probe berücksichtigt werden.

Die Strukturen auf dieser Probe (Abbildung 61) weisen mikroskopische Aufrauungen einer Dimension zwischen 0,1 μm bis 1 μm auf. Eine Reaktionshemmung durch behinderte Diffusionsreaktionen ist für eine solche Mikrostruktur durchaus denkbar. Die Vermessung dieser IBAD-Probe mit einer langsamen Vorschubgeschwindigkeit ($v = 10 \text{ mV/sec}$) im Ameisensäureelektrolyten (vgl. Kapitel 3.1.2) ergab jedoch keinerlei Hinweise für das Auftreten einer Oberflächenvergiftung durch gehemmte Diffusion (vgl. hierzu Kapitel 5.3.4, Kurvenauswertung der Ionenbestrahlten Platinbleche). Es wurde weder eine stetige Abnahme der Oxidationsströme durch Vergiftungsreaktionen an der Oberfläche festgestellt, noch veränderte sich im Verlauf der zykl voltammetrischen Messungen das Kurvenbild in Form und Gestalt.

Als wesentlicher Einflußparameter für den zu geringen PtO-Wert und den außerordentlich geringen Integralwert des Hauptoxidationsreaktionspeak (3.Peak) dieser Gold-Probe (dunkelgraues Feld in Tabelle 23) wird daher eine Platinanreicherung durch verstärkte Zerstäubung durch die verwendeten Herstellungsbedingungen ($I/A = 0,1$ und 12 kV Energie) angenommen. Auch eine Legierungsbildung zwischen Platin und Gold muß berücksichtigt werden. Diese beiden Punkte führen zu einem geringen PtO-Wert. Es steht lediglich weniger Platin auf der Oberfläche zur Reaktion zur Verfügung, als bei Proben mit geringerem Energieeintrag in die aufbrachte Schicht.

Der Integralwert des Platinoxidreduktionspeaks ist somit hauptsächlich ein Maß für die geometrische aktive Oberflächenvergrößerung (Anzahl der aktiven Oberflächenzentren). Es müssen jedoch bei stark beeinflussenden Herstellungsparametern (z.B. 12 kV Energie und $I/A = 0,1$) zusätzliche Einflüsse miteinbezogen werden.

Das Gesamtergebnis der in Tabelle 23 aufgeführten Messungen ist der Befund, daß die gemessenen Oxidationsstromdichten das Ergebnis sowohl aus morphologischen Veränderungen (geometrische Oberflächenvergrößerung) als auch aus Änderungen der Kristallebenenverteilungen (Vorzugsorientierungen) in den Gold-Proben darstellen.

Diese beiden Effekte überlagern sich, und führen in ihrer Summe zu den gemessenen elektrochemischen Werten. Aus der Tatsache, daß alle Reaktionsumsätze, bezogen auf die Referenzwerte, trotz geometrischer Oberflächenvergrößerung reduziert sind, kann aber geschlossen werden, daß der Textureinfluß dominiert.

4.4.2 Einfluß unterschiedlicher Ioneneinfallswinkel auf die katalytische Aktivität

Der Einfluß der Ioneneinfallswinkel auf die elektrokatalytische Aktivität der IBAD-Proben auf Gold-Trägermaterial wurde an Hand von fünf verschiedenen Winkeln untersucht (Tabelle 8 Kapitel 3.2.3)

In der folgenden Tabelle 24 sind die Integralwerte des Hauptoxidationspeaks und des Platinoxidreduktionspeaks als Funktion des Winkels für unterschiedliche I/A -Werte zusammengestellt. Unter der Tabelle 24 sind die Werte der beiden Referenzen für den Winkel 23° angegeben.

Analog der Meßwerte von Tabelle 23 sind auch bei den elektrochemischen Meßwerten von Tabelle 24 die farbigen Felder der rasterelektronenmikroskopischen Auswertungen übernommen worden. Die REM-Ergebnisse der mit unterschiedlichen Winkeln hergestellten platinbeschichteten Gold-Proben sind Kapitel 4.3.1 zusammengefasst. In Abbildung 68 bis 70 sind dort die Oberflächen der weiß unterlegten Gold-Proben dargestellt. Es handelt sich um stark aufgeraute Oberflächen mit Furchen und einer deutlichen Mikrostruktur, die bei den hohen I/A -Werten bereits auf eine Abreicherung von Platin durch starke Zerstäubung hinweisen. Bei den hellgrau unterlegten Feldern ist eine stark gefurchte Oberfläche mit lochartigen Vertiefungen zu erkennen. Korngrenzen deuten sich an. In Abbildung 66 und 67 in Kapitel 4.3.1 sind zwei Oberflächen dieser Art dargestellt. Die Oberflächenbilder der dunkelgrau unterlegten Felder in Tabelle 24 sind in Abbildung 61 bzw. 65 dargestellt. In beiden Fällen ist eine deutliche Mikrostruktur auf der Oberfläche vorhanden. Sie ist jedoch nur bei der Probe des I/A -Verhältnisses 0,1 flächendeckend (Abbildung 61).

Die verschiedenen Ioneneinfallswinkel bedingen somit sehr unterschiedliche Oberflächenmorphologien. Die Probenoberflächen sind alle aufgeraut und die geometrische Oberfläche daher vergrößert. Die PtO-Prozentwerte der Proben von Tabelle 24 kennzeichnen diese Oberflächenvergrößerung mit Werten zwischen 4,8 % und 6,5 %. Die Oberflächenvergrößerung durch den Ionenstrahlprozess wird durch die AFM-Ergebnisse in Tabelle 24 qualitativ bestätigt.

Die unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten haben charakteristische Bereiche der Stromdichtewerte. Bei den Herstellungsparametern der Proben der weiß unterlegten Felder besitzen die Integralwerte der 3.Peaks Werte zwischen ca. 300.000 und 540.000 FE. Die Stromdichtewerte dieser Proben sind somit um das 5- bis 6-fache gegenüber einer unbehandelten Platinoberfläche reduziert. Die PtO-Werte dieser Proben liegen zwischen 5,5 % und 6,5 %. Bei den hellgrau unterlegten platinbeschichteten Gold-Proben, die Korngrenzen und Löcher aufweisen, aber keine ausgeprägte Feinstruktur, besitzen die Integrale Werte von ca. 100.000 bis 240.000 FE. Die PtO-Werte dieser Proben liegen zwischen 4,8 % und 5,2 %.

Somit sind die Oxidationstromdichten dieser platinbeschichteten Gold-Proben um das 2- bis 3-fache reduziert gegenüber den Proben mit Feinstruktur und sie sind um das 20- bis 30-fache kleiner, als die Werte einer Platinmetall-Referenzelektrode.

<u>Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit</u>					
<u>der Gold-Proben</u>					
FE = Flächeneinheiten mit prozentualen Fehler der Elektrodenflächen.					
I/A	0°	10°	23°	36°	46°
0,01	<u>3.Peak:</u> 344.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 19.000 FE +/- 10 % (PtO = 5,5 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,2 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen	<u>3.Peak:</u> 511.000 FE +/- 9 % <u>PtO:</u> 32.000 FE +/- 9 % (PtO = 6,1 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,2 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen	<u>3.Peak:</u> 675.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 40.000 FE +/- 13 % (PtO = 5,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,0 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen	<u>3.Peak:</u> 537.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 35.000 FE +/- 13 % (PtO = 6,5 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,9 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen	<u>3.Peak:</u> 524.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 31.000 FE +/- 10 % (PtO = 5,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,8 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen
0,05	<u>3.Peak:</u> 106.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 5.000 FE +/- 12 % (PtO = 4,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,5 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Löcher	<u>3.Peak:</u> 171.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 8.500 FE +/- 8 % (PtO = 5,1 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,7 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Löcher	<u>3.Peak:</u> 310.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 18.000 FE +/- 11 % (PtO = 5,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,8 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen	<u>3.Peak:</u> 410.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 24.000 FE +/- 11 % (PtO = 5,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,0 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen	<u>3.Peak:</u> 421.000 FE +/- 15 % <u>PtO:</u> 25.000 FE +/- 15 % (PtO = 5,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,1 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen
0,07	<u>3.Peak:</u> 151.000 FE +/- 9 % <u>PtO:</u> 7.000 FE +/- 9 % (PtO = 5,0 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,8 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Löcher	<u>3.Peak:</u> 146.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 7.000 FE +/- 8 % (PtO = 4,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,7 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Löcher	<u>3.Peak:</u> 575.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 34.500 FE +/- 11 % (PtO = 5,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,2 µm ² <u>REM:</u> Mikrostrukturen und glatte Stellen	<u>3.Peak:</u> 302.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 18.000 FE +/- 10 % (PtO = 5,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,2 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen	<u>3.Peak:</u> 362.000 FE +/- 14 % <u>PtO:</u> 21.000 FE +/- 14 % (PtO = 5,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,3 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen, Mikrostrukturen
0,1	<u>3.Peak:</u> 239.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 12.000 FE +/- 12 % (PtO = 5,2 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,7 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Löcher	<u>3.Peak:</u> 119.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 6.500 FE +/- 11 % (PtO = 5,0 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,8 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Löcher	<u>3.Peak:</u> 143.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 3.500 FE +/- 12 % (PtO = 2,5 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,9 µm ² <u>REM:</u> strukturiert	-	-

Tabelle 24: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäuroxidationsreaktion und des Platinoxidationspeaks ausgewählter platinbeschichteter Gold-Proben im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode) Pt_pur:	3.Peak:	2.870.000 FE	+/- 10 %
	PtO-Peak:	59.000 FE	+/- 10 %
		(PtO = 2,0 % vom 3.Peak)	
(Aufgedampftes Platin auf Gold) Au_Pt:	3.Peak:	2.696.000 FE	+/- 10 %
	PtO-Peak:	65.000 FE	+/- 10 %
		(PtO = 2,5 % vom 3.Peak)	

Die Oberflächenmorphologien der platinbeschichteten Gold-Proben von Tabelle 24 haben somit unterschiedlich starken Einfluß auf die elektrokatalytische Aktivität. Proben mit einer Struktur, also größerer geometrischer Oberfläche, zeigen 2 bis 3 mal höhere Oxidationströme, als Proben ohne diese Struktur. Doch wird hierbei ein Maximum durchlaufen, wie der Vergleich der beiden Gold-Proben von 23° bei den I/A-Werten von 0,07 und 0,1 zeigt (dunkelgraue Felder in Tabelle 24). Der große Stromdichtewert der 0,07/ 23° -Probe (Abbildung 64) beruht auf der Ausbildung einer strukturierten Oberfläche im Wechsel mit einer unberührten glatten Oberfläche. Der PtO-Wert dieser Probe beträgt 5,9 % und liegt damit in der erwarteten Größenordnung. Eine flächendeckende homogene Strukturierung mit Dimensionen unter $0,5 \mu\text{m}$ hat für die Größe des Oxidationsstromdichtewertes den entgegengesetzten Effekt. Der Oxidationsstromdichtewert der Probe 0,1/ 23° (Abbildung 60) ist stark reduziert. Der PtO-Wert von 2,5 % zeigt, wie bereits erläutert, eine geringe elektrochemische Oberflächenaktivität an, die auf Platinabreicherung beruht.

Die zusammenhängende Betrachtung der Oxidationsströme von Tabelle 24 mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse der Proben, welche mit unterschiedlichen Einfallswinkeln hergestellt wurden ist nicht direkt möglich. Wie in Kapitel 4.1.3 schon erwähnt wurde, treten bei den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse der unter Winkel hergestellten IBAD-Proben unsystematische Veränderungen auf. Aufgrund der verschiedenen Einflußfaktoren, die das XRD-Ergebnis beeinträchtigen konnten, war dies zu erwarten (Kapitel 4.1.3).

Die Werte von Tabelle 24 entsprechen lediglich der allgemeinen Tendenz, daß mit zunehmendem I/A-Verhältnis innerhalb eines Winkelgrades, d.h. also, mit zunehmendem Impulseintrag, die Integralwerte abnehmen. Dieses Ergebnis korreliert mit der Tatsache, daß in diese Richtung die Platin(111)-Ebene verstärkt aus dem Gitterverband entfernt wird.

Die Integralwerte der Proben von Tabelle 24 werden somit von den Morphologieveränderungen der Probenoberflächen beeinflusst, aber auch von den Veränderungen in der Kristallebenenverteilung dieser Platinschichten. Da die XRD-Daten der Proben jedoch nicht zweifelsfrei festgestellt werden können, ist der Einfluß der veränderten Kristallebenenverteilungen auf das elektrokatalytische Meßergebnis nicht zu charakterisieren.

4.4.2.3 Einfluß verschiedener Gasionen auf die katalytische Aktivität

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der elektrokatalytischen Messungen der platinbeschichteten Gold-Proben zusammengefasst, welche mit verschiedenen Gasarten hergestellt wurden (Tabelle 7 Kapitel 3.2.3). Außer dem in der Ionenstrahltechnik häufig verwendeten Edelgas Argon wurden die Proben mit Neonionen und Kryptonionen bestrahlt. Die platinbeschichteten Gold-Proben wurden mit 12 kV Ionenenergie und einem Ioneneinfallswinkel von 23° hergestellt. Für den direkten Vergleich mit den Referenzen sind unter der Tabelle deren Meßdaten angegeben.

Alle mit Neongas hergestellten Proben auf Gold-Trägermaterial zeigten ein Oberflächenbild entsprechend Abbildung 57 (Kapitel 4.3.1). Die Oberfläche zeigt keine wesentlichen Unterschiede zu der Oberfläche eines unbehandelten Platinmetalls (Abbildung 56). In Tabelle 25 sind die Felder der Proben mit dieser Oberflächenmorphologie hellgrau unterlegt. Die Oberflächen der mit Kryptonionen hergestellten Proben (Abbildung 62) weisen eine ausgeprägte Mikrostruktur und Korngrenzen auf. In Tabelle 25 sind diese Proben dunkelgrau unterlegt.

Bei den mit Neon hergestellten Proben ist der Integralwert der Probe mit dem I/A-Wert 0,01 unverändert im Vergleich zu den Oxidationsintegralwerten der beiden Referenzen. Der auf den Integralwert des Hauptoxidationspeaks bezogene Prozentsatz für den

Platinoxidreduktionspeak PtO beträgt 2,1 %, und ist damit vergleichbar der Referenz Pt_{pur} mit 2,0 %. Der rechnerische AFM-Wert von 16,07 μm^2 deutet auf keine wesentliche Oberflächenvergrößerung hin. Auch die Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme dieser Probenoberfläche (Abbildung 57) zeigt keine Morphologieänderung im Vergleich zu einer Platinmetalloberfläche (Abbildung 56). Die Betrachtung der Kristallebenenverteilung dieser Probe (Tabelle 13 Kapitel 4.1.4) ergibt, daß die Platin(111)-Ebene unverändert die Hauptebene in der modifizierten Platinschicht ist.

Als Ergebnis dieser zusammenhängenden Betrachtungen kann festgestellt werden, daß bei unwesentlichen Änderungen der Morphologie (Oberflächenstruktur und Oberflächenvergrößerung) und der Kristallebenenverteilungen in einer modifizierten IBAD-Platinschicht die elektrochemischen Meßergebnisse kaum Abweichungen von den Referenzen zeigen.

Bei den drei nachfolgenden mit Neon hergestellten Proben der höheren I/A-Werte in Tabelle 25 werden die Oxidationstromdichten zunehmend stärker reduziert. Ihre Rasterelektronenmikroskopischen Bilder (Abbildung 57) und ihre PtO-Integrale deuten jedoch auf keine wesentliche Oberflächenvergrößerung hin. Die prozentualen PtO-Werte liegen zwischen 3,0 % und 3,7 %. Der entscheidende Unterschied dieser Proben, im Vergleich zu den Referenzen und der Probe von I/A = 0,01 ist die Kristallebenenverteilung in der Platinschicht. Bei allen drei Proben mit höherem I/A-Wert ist die Platin(111)-Ebene als Hauptreflex zu Gunsten der beiden anderen Reflexe Platin(220) und Platin(200) verdrängt worden (Tabelle 13 Kapitel 4.1.4).

Die Abnahme der Integralwerte der 3.Peaks mit zunehmendem I/A-Verhältnis bei den mit Neon hergestellten Proben in Tabelle 25 spiegelt direkt die Reduzierung der Kristallebene Platin(111) in den Platinschichten wieder.

Die Oxidationströme der mit Krypton hergestellten Proben von Tabelle 25 korrelieren ebenfalls mit den veränderten Kristallebenenverteilungen (Tabelle 13 Kapitel 4.1.4) in diesen Schichten. Die beiden außerordentlich niedrigen Werte der 3.Peaks dieser beiden Gold-Proben sind wiederum (Kapitel 4.4.1) auf eine Platinabreicherung durch Zerstäubung und/oder eine Legierungsbildung zurückzuführen. Die REM-Aufnahmen dieser Proben zeigen eine ausgeprägte Struktur mit Dimensionen zwischen 0,1 und 0,5 μm (Abbildung 61 Kapitel 4.3.1). Eine Diffusionshemmung der elektrokatalytischen Oxidationsreaktion konnte an Hand von zykl voltammometrischen Messungen entsprechend Kapitel 4.6.3 (Auswertung der Beschleuniger-Proben bei $v = 10 \text{ mV/sec}$) nicht festgestellt werden.

Die Prozentwerte der PtO-Peaks liegen mit 2,8 % bzw. 3,1 % in der Größenordnung der Referenzwerte von 2 % für Pt_{pur} bzw. 2,5 % für Au_{Pt}. Der AFM-Wert von 18,8 μm^2 weist auf eine deutliche geometrische Oberflächenvergrößerung hin. Der PtO-Wert ist für diese Oberflächenaufrauung zu gering. Es hat daher eine merkliche Platinabreicherung stattgefunden. Darüberhinaus zeigen die XRD-Ergebnisse dieser Proben (Tabelle 13 Kapitel 4.1.4), daß die Platin(111)-Ebene bei allen Proben sehr stark reduziert ist.

Die Überlagerung dieser texturbedingten Reduzierung des Integralwertes des 3.Peaks mit einer beginnenden Platinabreicherung führt bei den Krypton-Proben von Tabelle 25 zu den geringen elektrokatalytischen Umsätzen. Damit liefern die mit Krypton hergestellten Proben ein ähnliches elektrokatalytisches Meßergebnis wie die mit Argon hergestellte Probe von Tabelle 23 mit dem I/A-Wert 0,1 (Abbildung 61). Auch bei dieser Probe addiert sich zu einer umsatzverringernenden Vorzugsorientierung eine beginnende Platinabreicherung. Hierdurch werden die Oxidationsstromdichten auf ca. 5 % bzw. 10 % des Referenzwertes herabgesetzt.

<u>Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit</u> <u>der Gold-Proben</u>			
FE = Flächeneinheiten mit prozentuaem Fehler der Elektrodenflächen			
I/A	Neon	Argon	Krypton
0,01	<u>3.Peak:</u> 2.865.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 62.000 FE +/- 13 % (PtO = 2,1 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 16,1 µm ² <u>REM:</u> glatt	<u>3.Peak:</u> 675.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 40.000 FE +/- 13 % (PtO = 5,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,1 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Furchen	<u>3.Peak:</u> 281.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 7.000 FE +/- 10 % (PtO = 2,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,8 µm ² <u>REM:</u> Korngrenzen und Strukturen
0,04	<u>3.Peak:</u> 1.554.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 48.000 FE +/- 11 % (PtO = 3,0 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 383.000 FE +/- 9 % <u>PtO:</u> 23.000 FE +/- 9 % (PtO = 6,0 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 183.000 FE +/- 14 % <u>PtO:</u> 5.500 FE +/- 14 % (PtO = 3,1 % vom 3.Peak) <u>REM:</u> Korngrenzen und Strukturen
0,06	<u>3.Peak:</u> 1.271.440 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 47.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,7 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 280.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 15.500 FE +/- 10 % (PtO = 5,3 % vom 3.Peak)	-
0,1	<u>3.Peak:</u> 977.000 FE +/- 9 % <u>PtO:</u> 31.000 FE +/- 9 % (PtO = 3,1 % vom 3.Peak) <u>REM:</u> glatt	<u>3.Peak:</u> 143.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 3.500 FE +/- 12 % (PtO = 2,6 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 18,9 µm ² <u>REM:</u> strukturiert	-

Tabelle 25: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäuroxidationsreaktion und des Platinoxidationspeaks ausgewählter platinbeschichteter Gold-Proben im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode) Pt_pur:	3.Peak:	2.870.000 FE	+/- 10 %
	PtO-Peak:	59.000 FE	+/- 10 %
		(PtO = 2,0 % vom 3.Peak)	
(Aufgedampftes Platin auf Gold) Au_Pt:	3.Peak:	2.696.000 FE	+/- 10 %
	PtO-Peak:	65.000 FE	+/- 10 %
		(PtO = 2,5 % vom 3.Peak)	

4.4.3 Ergebnisse der platinbeschichteten IBAD-Graphit-Proben auf die katalytische Aktivität

In der nachfolgenden Diskussion der elektrochemischen Meßergebnisse der IBAD-Proben mit Graphit als Trägermaterial wird für die Interpretation des Einflusses der Oberflächenmorphologie (geometrische und elektrochemische Oberflächenvergrößerung) auf den Reaktionsumsatz auf die prozentualen PtO-Werte der entsprechenden Platinoxidreduktionspeaks und die Werte der AFM-Messungen zurückgegriffen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der IBAD-Graphit-Proben zeigen für alle Proben, gleich welcher Herstellungsparameter, ein ähnliches Oberflächenbild (Abbildung 53 Kapitel 4.3.1). Eine Feinstruktur aus Spitzen und Kegeln sowie Löchern, Korngrenzen und Furchen wird bei den Graphit-Proben nicht ausgebildet.

Alle IBAD-Proben auf Graphit besitzen eine ähnliche wellige Oberflächentopographie.

Auch die prozentualen PtO-Werte der IBAD-Graphit-Proben unterscheiden sich nur wenig (zwischen 3,3 % und 4,1 %). Sie liegen damit im Größenbereich der Trägermaterial-Referenz C_Pt mit 3,5 %. Durch die entstandene wellige Topographie wird somit eine geringe geometrische Oberflächenvergrößerung erzielt.

D.h., alle Veränderungen im elektrokatalytischen Verhalten können im wesentlichen auf Veränderungen der Kristallebenenverteilungen (Vorzugsorientierungen) in den Platinschichten und/oder auf Platinanreicherungen zurückgeführt werden. Der Einfluß der Oberflächenmorphologie ist gering.

4.4.3.1 Einfluß von Ionenenergie und I/A-Verhältnis auf die katalytische Aktivität

In Tabelle 26 wird ein Zusammenhang zwischen verwendeter Ionenenergie, den I/A-Werten und den Oxidationsstromdichtewerten (3.Peak der Zyklovoltammogramme) der auf Graphit - Trägermaterial hergestellten IBAD-Proben hergestellt

Nach der Tabelle sind die Referenzdaten aufgeführt, wobei die Werte der Graphit-Trägermaterialreferenz C_Pt nur bedingt verwendet werden können. Wie zu Beginn dieses Kapitels erläutert, verfälscht der pulverartige Charakter der Platinschicht auf der Elektrode C_Pt die erhaltenen Meßwerte. Bei allen in Tabelle 26 aufgeführten Graphit-Proben liegen die prozentualen Werte der PtO-Integrale bezogen auf den Wert des 3.Peaks, wie bereits erwähnt, zwischen 3,3 % und 4,1 %.

Aufgrund dieser Daten, kann ein Einfluß durch oberflächenmorphologische Effekte auf die gemessenen Oxidationsstromdichtewerte als gering angenommen werden. Die erheblichen Größenunterschiede der Oxidationsstromdichtewerte der Graphit-Proben in Tabelle 26 sind somit hauptsächlich auf die Veränderungen in der Kristallebenenverteilung der Platinschichten und auf eine mögliche Platinanreicherung bei hohen I/A-Werten zurückzuführen.

Bei den auf Graphit-Trägermaterial hergestellten Proben ist genau wie bei den auf Gold hergestellten Proben die Tendenz der Stromdichtewerte des 3.Peaks vorhanden, mit zunehmender Ionenenergie und steigendem I/A-Verhältnis abzunehmen. Auffällig sind bei den Proben von Tabelle 26 die Integralwerte innerhalb der Ionenenergie 3 kV. Sie sind im Rahmen der Fehlergrenzen bei den beiden höheren I/A-Verhältnissen 0,05 und 0,1 so groß wie der Platinmetall-Referenzwert Pt_pur. Der Oxidationsintegralwert der 3 kV Probe von I/A = 0,01 ist hingegen im Vergleich zu dem Wert der Platinmetall-Referenz um fast 50 % erhöht.

Die zusammenhängende Betrachtung der elektrochemischen Meßwerte und der XRD-Ergebnisse dieser Graphit-Proben (Tabelle 11 Kapitel 4.1.2) ergibt, daß bei allen mit 3 kV hergestellten Proben die Ebene Platin(111) Hauptkristallebene ist, oder aber zumindest noch einen sehr hohen prozentualen Anteil dieses Reflexes vorhanden ist.

Es liegt somit keine merkliche Vorzugsorientierung in den drei mit Neon hergestellten Gold-Proben vor.

Die 50 %ige Erhöhung des Oxidationsstromes des I/A-Wertes 0,01 erklärt sich somit durch die entstandene elektrochemische Oberflächenvergrößerung.

Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit der Graphit - Proben			
FE = Flächeneinheiten mit prozentualem Fehler der Elektrodenflächen.			
I/A	12 kV	6 kV	3 kV
0,01	<u>3.Peak:</u> 928.000 FE +/- 8 %	<u>3.Peak:</u> 2.188.000 FE +/- 9 %	<u>3.Peak:</u> 4.240.000 FE +/- 6 %
	<u>PtO:</u> 36.000 FE +/- 8 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 77.000 FE +/- 9 % (PtO = 3,5 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 140.000 FE +/- 6 % (PtO = 3,4 % vom 3.Peak)
	<u>AFM:</u> 17,58 μm^2	<u>AFM:</u> 17,44 μm^2	<u>AFM:</u> 17,05 μm^2
0,05	<u>3.Peak:</u> 1.095.000 FE +/- 10 %	<u>3.Peak:</u> 1.624.000 FE +/- 7 %	<u>3.Peak:</u> 2.911.000 FE +/- 10 %
	<u>PtO:</u> 45.000 FE +/- 10 % (PtO = 4,1 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 65.000 FE +/- 7 % (PtO = 4,0 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 102.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,5 % vom 3.Peak)
	<u>AFM:</u> 17,16 μm^2	<u>AFM:</u> 16,58 μm^2	<u>AFM:</u> 16,28 μm^2
0,1	<u>3.Peak:</u> 964.000 FE +/- 7 %	<u>3.Peak:</u> 1.499.000 FE +/- 12 %	<u>3.Peak:</u> 2.593.000 FE +/- 12 %
	<u>PtO:</u> 38.000 FE +/- 7 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 57.000 FE +/- 12 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 88.000 FE +/- 12 % (PtO = 3,4 % vom 3.Peak)
	<u>AFM:</u> 17,16 μm^2	<u>AFM:</u> 16,58 μm^2	<u>AFM:</u> 16,28 μm^2

Tabelle 26: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäuroxidationsreaktion und des Platinoxiddesorptionspeaks ausgewählter platinbeschichteter Graphit-Proben im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode) Pt_{pur}: 3.Peak: 2.870.000 FE +/- 10 %
PtO-Peak: 59.000 FE +/- 10 %
(PtO = 2,0 % vom 3.Peak)

(Aufgedampftes Platin auf Graphit) C_Pt: 3.Peak: 23.394.000 FE +/- 10 %
PtO-Peak: 820.000 FE +/- 10 %
(PtO = 3,5 % vom 3.Peak)

Bei den beiden höheren I/A-Werten 0,05 und 0,1 tritt der entstandenen Oberflächenvergrößerung eine stetige Kompaktierung der aufgetragenen Platinschicht entgegen. Dem entsprechend sind die elektrokatalytischen Umsätze gegenüber den Referenzen nicht mehr erhöht sondern zeigen ähnlich große Werte.

Der Einfluß der Kristallebenenverteilung bei Verlust der Platin(111)-Ebene als Hauptaufwuchsrichtung, wird durch die Oxidationsstromdichten der Graphit-Proben der Ionenenergie 6 kV in Tabelle 26 deutlich.

Die PtO-Werte liegen bei allen drei 6 kV-Proben zwischen 3,3 % und 4,0 % und auch die AFM-Werte unterscheiden sich nicht wesentlich. Dennoch sind die Oxidationsintegrale sehr unterschiedlich.

Im Rahmen der Fehlergrenzen ist der Wert für den Hauptoxidationspeak bei der Probe mit I/A = 0,01 noch unverändert im Vergleich zum Platinmetall-Referenzwert Pt_{pur}. Die Kristallebenenverteilung dieser Probe (Tabelle 11 Kapitel 4.1.2) weist Platin(111) unverändert als Hauptebene aus. Mit der Verdrängung der Platin(111)-Ebene (6 kV und I/A-

Wert 0,05 und 0,1) zu Gunsten der Platin(200)-Ebene als Vorzugsebene, werden die gemessenen Oxidationsstromdichtewerte um 40 % bzw. 50 % reduziert.

Ein merklicher oberflächenmorphologischer Unterschied zwischen den drei mit 6 kV hergestellten Proben ist nicht vorhanden (siehe Kapitel 4.3.1).

Die Veränderung der Stromdichtewerte beruht auf dem Verlust der Platin(111)-Ebene als Hauptaufwachsrichtung in der Platinschicht.

Die Oxidationsstromdichtewerte der mit 12 kV hergestellten Proben von Tabelle 26 sind um 60 % bis 70 % gegenüber der Platinmetall-Referenz herabgesetzt und damit noch stärker reduziert, als die Integralwerte der mit 6 kV hergestellten Proben. Die Kristallebenenverteilungen weisen bei den mit 12 kV hergestellten Proben bei gleichem I/A-Verhältnis einen kleineren Prozentanteil Platin(111) aus, als bei den mit 6 kV hergestellten Proben. Die abnehmenden Oxidationsstromdichtewerte folgen damit direkt der verstärkten Abnahme der Platin(111)-Ebene in den aufgetragenen Platinschichten.

Die Meßergebnisse der Proben von Tabelle 26 belegen somit, daß sich eine Veränderung der Kristallebene Platin(111) direkt durch reduzierte Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäureoxidationsreaktion bemerkbar macht. Der Integralwert des 3. Peaks folgt qualitativ der Reduzierung der Kristallebene Platin(111) in der Gesamtverteilung der modifizierten Platinschichten.

4.4.3.2 Einfluß unterschiedlicher Ioneneinfallswinkel auf die katalytische Aktivität

In Tabelle 27 sind die elektrochemischen Meßergebnisse der Graphit-Proben, die mit variiertem Ioneneinfallswinkel hergestellt wurden, zusammen mit den Messungen der elektrochemisch aktiven Oberflächen dieser Proben dargestellt.

Der Ionenstrahlprozess führt bei steileren bzw. flacheren Einfallswinkeln als 23° zu keinen weiteren Veränderungen der geometrischen Oberfläche. Auch die Oberflächentopographie wird von den verschiedenen Einfallswinkeln wenig beeinflusst (Kapitel 4.3.1).

Innerhalb der einzelnen I/A-Verhältnisse ist ein leichtes Maximum der Stromdichtewerte für den Winkel 23° zu erkennen. Es handelt sich jedoch um keinen sehr ausgeprägten Effekt. Bei den beiden steileren Winkeln 0° bzw. 10° ist eher mit einer Erhöhung der Oberflächenaufrauung zu rechnen und bei den beiden flacheren Winkeln 36° und 46° mit einer Abnahme der Aufrauung aufgrund von Abrundungseffekten.

Dies könnte eine Ursache für diesen Effekt darstellen.

Die Werte der Oxidationsstromdichten der Graphit-Proben von Tabelle 27 bewegen sich zwischen 10 % und 40 % bezogen auf den Platinmetall-Referenzwert. Sie liegen damit im gleichen Größenbereich, wie die Werte der mit 12 kV hergestellten Graphit-Proben von Tabelle 26. Ein systematischer Einfluß von Seiten des Ioneneinfallswinkels auf die elektrokatalytische Aktivität der Graphit-Probenoberflächen bei einer Ionenenergie von 12 kV, ist nicht zu erkennen. Die Graphit-Proben von Tabelle 27 weisen somit bei gleicher Oberflächentopographie und vergleichbaren geometrischen Oberflächengrößen Stromdichtewerte gleicher Größenordnung auf.

Die Korrelation der elektrochemischen Meßergebnisse von Tabelle 27 mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsanalyse ist nicht möglich, da die XRD-Daten unsystematische Veränderungen zeigen. Die unter Winkel hergestellten IBAD-Proben werden von zahlreichen, nicht berechenbaren Einflüssen bestimmt (siehe Kapitel 4.1.3). Ein systematischer Einfluß der veränderten Kristallebenenverteilungen bei den durch Bestrahlung unter einem Winkel

hergestellten Proben auf Graphit auf die gemessenen Oxidationsstromdichtewerte ist daher im Rahmen der durchgeführten Experimente nicht nachweisbar.

Als Ergebnis von Tabelle 27 ist zusammenzufassen, daß die Verwendung unterschiedlicher Ioneneinfallswinkel bei den Proben auf Graphit zu keinen stetigen Tendenzen bei den elektrochemischen Meßergebnissen führt.

<u>Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit</u>					
<u>der Graphit-Proben</u>					
FE = Flächeneinheiten mit prozentualer Fehler der Elektrodenflächen.					
I/A	0°	10°	23°	36°	46°
0,01	<u>3.Peak:</u> 528.000 FE +/- 9 % <u>PtO:</u> 18.000 FE +/- 9 % (PtO = 3,4 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 844.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 31.000 FE +/- 8 % (PtO = 3,6 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 928.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 36.000 FE +/- 8 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,6 µ ²	<u>3.Peak:</u> 914.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 36.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 524.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 20.500 FE +/- 12 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak)
0,05	<u>3.Peak:</u> 1.037.000 FE +/- 6 % <u>PtO:</u> 39.000 FE +/- 6 % (PtO = 3,7 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 1.005.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 34.500 FE +/- 11 % (PtO = 3,4 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 1.096.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 39.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,6 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 679.000 FE +/- 7 % <u>PtO:</u> 24.000 FE +/- 7 % (PtO = 3,5 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 552.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 21.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak)
0,07	<u>3.Peak:</u> 431.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 15.000 FE +/- 11 % (PtO = 3,5 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 558.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 21.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 432.000 FE +/- 9 % <u>PtO:</u> 17.000 FE +/- 9 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 470.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 16.000 FE +/- 8 % (PtO = 3,4 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 368.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 13.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,5 % vom 3.Peak)
0,1	<u>3.Peak:</u> 696.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 26.000 FE +/- 12 % (PtO = 3,7 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 382.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 15.000 FE +/- 13 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 964.000 FE +/- 7 % <u>PtO:</u> 38.000 FE +/- 7 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,2 µ ²	-	-

Tabelle 27: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäureoxidationsreaktion und des Platinoxidationspeaks ausgewählter platinbeschichteter Graphit-Proben im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode) Pt_pur: 3.Peak: 2.870.000 FE +/- 10 %
PtO-Peak: 59.000 FE +/- 10 %
(PtO = 2,0 % vom 3.Peak)

(Aufgedampftes Platin auf Graphit) C_Pt: 3.Peak: 23.394.000 FE +/- 10 %
PtO-Peak: 820.000 FE +/- 10 %
(PtO = 3,5 % vom 3.Peak)

4.4.3.3 *Einfluß verschiedener Gase auf die katalytische Aktivität*

In Tabelle 28 wird der Zusammenhang zwischen der verwendeten Ionenart und der Größe der Oxidationstromdichten bei den auf Graphit hergestellten IBAD-Proben betrachtet. Zur Erfassung der elektrochemischen Oberflächenaktivität sind die dazugehörigen PtO-Integrale angegeben. Bei allen Proben von Tabelle 28 wurde mit 12 kV Ionenenergie und einem Ioneneinfallswinkel von 23° gearbeitet. Neben Argon als Ionengas wurde Neon und Krypton verwendet.

Wie bereits erwähnt (Kapitel 4.4.3) ist der Einfluß veränderter Kristallebenenverteilungen in den Platinschichten bei den Graphit-Proben aufgrund des Fehlens einer merkbaren Oberflächenmikrostruktur (Kapitel 4.3.1) besonders wichtig.

Dies ist bei allen auf Graphit hergestellten Proben nachweisbar, besonders jedoch bei den mit Neon hergestellten Proben.

Bei Neon nehmen die Integralwerte des Hauptoxidationspeaks 3.Peak in Tabelle 28 mit steigendem I/A-Verhältnis stetig ab. Die zusammenhängende Betrachtung dieser Meßergebnisse mit den XRD-Ergebnissen (Tabelle 14 Kapitel 4.1.4) zeigt, daß bei allen mit Neon hergestellten Proben die Platin(111)-Ebene unverändert Hauptreflex ist. Die Proben unterscheiden sich jedoch im Anteil dieser Ebene sowie dem Anteil an Platin(200) in der Schicht.

Der Integralwert der mit Neon und einem I/A-Wert von 0,01 hergestellten Probe ist um über 100 % gegenüber dem Platinmetall-Referenzwert Pt_pur vergrößert. Die Ursache für diese Erhöhung ist eine elektrochemische Oberflächenvergrößerung. Der Impulseintrag bei dem I/A-Wert 0,01 mit Neon ist so gering, daß die entstehende Platinschicht auf dieser Probe dem pulverartigen Charakter der Trägermaterial-Referenz C_Pt noch ähnlich ist (vgl. Kapitel 4.1.1). Im Gegensatz zu der Graphit-Referenz (Kapitel 4.4.1) ist diese IBAD-Probe jedoch stabil.

Bei dem nachfolgenden I/A-Verhältnis 0,04 wird die aufgebrauchte Platinschicht durch den höheren Impulseintrag stärker kompaktiert.

Dies wird durch XRD-Messungen bestätigt (Kapitel 4.1.1). Die Reflex-Halbwertsbreiten bei einem I/A-Wert von 0,04 sind geringer, als die Halbwertsbreiten bei einem I/A-Wert von 0,01. Die Größe des Integralwertes des 3.Peaks der mit Neon und einem I/A von 0,04 hergestellten Probe ist daher im Rahmen der Fehlergrenze so groß, wie der Wert der Platinmetall-Referenz Pt_pur.

Bei den beiden höheren I/A-Werten 0,06 und 0,1 werden die Stromdichten der 3.Peaks weiter reduziert. Die Ursache ist in diesem Fall eine zunehmende Reduzierung der Kristallebene Platin(111)-Ebene. Denn mit zunehmenden I/A-Verhältnis treten die Platin(200)- und die Platin(220)-Ebene in den Vordergrund (Tabelle 14 Kapitel 4.1.4).

Mit dem Übergang von Neon zu Argon bzw. Krypton dominiert die veränderte Kristallebenenverteilung die auftretenden Oxidationstromdichten.

Entsprechend der XRD-Ergebnisse dieser Proben (Tabelle 14 Kapitel 4.1.4) ist die Platin(111)-Ebene als Hauptreflex verdrängt und die Platin(200)-Ebene in den Vordergrund getreten. Sie ist bei allen Proben die Hauptaufwachsrichtung.

Die Werte der Argon- und Krypton-Proben bestätigen somit den Einfluß einer bestimmten Vorzugsorientierung (Abreicherung der Platin(111)-Ebene !) auf die elektrokatalytische Aktivität.

<u>Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit</u> <u>der Graphit-Proben</u>			
FE = Flächeneinheiten mit prozentualer Fehler der Elektrodenflächen.			
I/A	Neon	Argon	Krypton
0,01	<u>3.Peak:</u> 5.848.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 211.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,6 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 928.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 36.000 FE +/- 8 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,58 μm^2	<u>3.Peak:</u> 1.153.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 47.000 FE +/- 13 % (PtO = 4,1 % vom 3.Peak)
0,04	<u>3.Peak:</u> 2.696.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 94.000 FE +/- 8 % (PtO = 3,5 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 1.004.490 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 34.000 FE +/- 11 % (PtO = 3,4 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 1.440.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 57.000 FE +/- 10 % (PtO = 4,0 % vom 3.Peak)
0,06	<u>3.Peak:</u> 1.804.000 FE +/- 9 % <u>PtO:</u> 68.000 FE +/- 9 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 1.217.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 46.000 FE +/- 13 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak)	-
0,1	<u>3.Peak:</u> 701.000 FE +/- 8 % <u>PtO:</u> 29.000 FE +/- 8 % (PtO = 4,1 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 964.000 FE +/- 7 % <u>PtO:</u> 38.000 FE +/- 7 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak) <u>AFM:</u> 17,16 μm^2	-

Tabelle 28: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäuroxidationsreaktion und des Platinoxidationspeaks ausgewählter platinbeschichteter Graphit-Proben im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode)	Pt_pur: 3.Peak: 2.870.000 FE +/- 10 % PtO-Peak: 59.000 FE +/- 10 % (PtO = 2,0 % vom 3.Peak)
(Aufgedampftes Platin auf Graphit)	C_Pt: 3.Peak: 23.394.000 FE +/- 10 % PtO-Peak: 820.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,5 % vom 3.Peak)

4.4.4 Ergebnisse der platinbeschichteten IBAD-Titan-Proben

4.4.4.1 Einfluß von Ionenenergie und I/A-Verhältnis

Die Interpretation der elektrochemischen Meßergebnisse der auf Titan hergestellten Proben erfolgt an Hand der Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen von Kapitel 4.3.1 sowie der Daten der Röntgenbeugungsanalyse aus Kapitel 4.1.2 und 4.1.4 über die Kristallebenenverteilungen in diesen Schichten.

In den folgenden Tabellen 29, 30 und 31 sind die elektrochemischen Ergebnisse der zykl voltammperischen Ameisensäureoxidationsreaktion und der Integralwert des Platinoxid-desorptionspeaks in Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dargestellt. Angegeben sind außerdem die prozentualen Fehler aus der Berechnung der Elektrodenflächen der Titan-Proben.

In Tabelle 29 wird der Zusammenhang zwischen verwendeter Ionenenergie bzw. verwendetem I/A-Verhältnis und elektrokatalytischem Verhalten dargestellt.

In Tabelle 30 wird der Einfluß verschiedener Ioneneinfallswinkel betrachtet und in Tabelle 31 der Einfluß der verwendeten Ionenart auf die elektrokatalytischen Umsätze dargelegt.

Als Ergebnis der REM-Auswertung der Titan-Proben (Kapitel 4.3.2) ist festgestellt worden, daß der Ionenstrahlprozess die Platinoberflächen auf Titan (Abbildung 74 bis 76) nur bei größeren Ionenenergien und höheren I/A-Verhältnissen topographisch stärker verändert. Bei geringen I/A-Werten und kleineren Ionenenergien ist die Aufrauung im Vergleich zu einer unbehandelten Titanoberfläche (Abbildung 71) bzw. der Titan-Referenzelektrode Ti/Pt (Abbildung 73) unerheblich.

Die vorhandene Oberflächenrauigkeit des Trägermaterials Titan (Abbildung 71 und 72) wird erst bei hohen Impulseinträgen verändert. Eine strukturierte Oberfläche (Abbildung 76) wird nur bei den Herstellungsparametern 12 kV Ionenenergie Argon und einem I/A von 0,1 erhalten.

In der nachfolgenden Tabelle 29 ist die farbige Kennzeichnung der Felder der rasterelektronenmikroskopischen Auswertung dieser platinbeschichteten Titan-Proben übernommen worden. Gleichfarbige Felder entsprechen einer ähnlichen Oberflächenmorphologie.

Die hellgrauen Felder weisen eine Oberfläche entsprechend Abbildung 74 (Kapitel 4.3.1) auf. D.h., die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen deuten auf keine wesentlichen Morphologieunterschiede zwischen den hellgrau unterlegten Titan-Proben von Tabelle 29 hin. Dennoch unterscheiden sich die Oxidationsstromdichtewerte der 3. Peaks dieser Proben sehr deutlich voneinander.

Innerhalb der I/A-Reihe 0,01 weisen alle drei Titan-Proben gleiche Oberflächenmorphologie auf (hellgraue Felder). Die Oxidationsstromdichtewerte der 12 kV- und der 6 kV- Titan-Probe sind unter Berücksichtigung des Fehlerbereiches gleich groß.

Die XRD-Ergebnisse dieser beiden Titan-Proben (Tabelle 12 Kapitel 4.1.2) zeigen, daß sie fast gleiche Kristallebenenverteilungen besitzen. Die beiden Proben weisen somit bei gleicher Oberflächenmorphologie und fast identischer Kristallebenenverteilung im Rahmen der Fehlergrenzen gleiche elektrokatalytische Meßergebnisse auf.

Der Oxidationsstromdichtewert der 3 kV-Titan-Probe innerhalb der I/A-Reihe 0,01 ist fast doppelt so groß, wie der, der beiden höheren Energien 6 bzw. 12 kV, weil die aufgebrauchte

Platinschicht weniger stark kompaktiert ist (vgl. hierzu auch die Ergebnisse von Tabelle 26 und 28).

<u>Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit</u>			
<u>der Titan - Proben</u>			
FE = Flächeneinheiten mit prozentualer Fehler der Elektrodenflächen.			
I/A	12 kV	6 kV	3 kV
0,01	<u>3.Peak:</u> 875.000 FE +/- 13 %	<u>3.Peak:</u> 968.000 FE +/- 10 %	<u>3.Peak:</u> 1.953.000 FE +/- 11 %
	<u>PtO:</u> 27.000 FE +/- 13 % (PtO = 3,1 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 30.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,1 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 64.500 FE +/- 11 % (PtO = 3,3 % vom 3.Peak)
	<u>REM:</u> leicht aufgeraut	<u>REM:</u> leicht aufgeraut	<u>REM:</u> leicht aufgeraut
0,05	<u>3.Peak:</u> 668.000 FE +/- 10 %	<u>3.Peak:</u> 874.000 FE +/- 12 %	<u>3.Peak:</u> 800.000 FE +/- 7 %
	<u>PtO:</u> 23.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,4 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 31.000 FE +/- 12 % (PtO = 3,6 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 25.000 FE +/- 7 % (PtO = 3,1 % vom 3.Peak)
	<u>REM:</u> Korngrenzen, Furchen und Löcher.		
0,1	<u>3.Peak:</u> 112.000 FE +/- 12 %	<u>3.Peak:</u> 294.000 FE +/- 8 %	<u>3.Peak:</u> 307.000 FE +/- 10 %
	<u>PtO:</u> 3.000 FE +/- 12 % (PtO = 2,5 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 11.000 FE +/- 8 % (PtO = 3,8 % vom 3.Peak)	<u>PtO:</u> 11.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,6 % vom 3.Peak)
	<u>REM:</u> strukturiert	<u>REM:</u> leicht aufgeraut	<u>REM:</u> leicht aufgeraut

Tabelle 29: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäuroxidationsreaktion und des Platinoxidationspeaks ausgewählter platinbeschichteter Titan-Proben im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode) Pt_pur:	<u>3.Peak:</u> 2.870.000 FE +/- 10 %
	<u>PtO-Peak:</u> 59.000 FE +/- 10 % (PtO = 2,0 % vom 3.Peak)
(Aufgedampftes Platin auf Titan) Ti_Pt:	<u>3.Peak:</u> 3.123.000 FE +/- 10 %
	<u>PtO-Peak:</u> 124.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak)

Die auf Titan hergestellten Proben innerhalb der I/A-Reihen 0,05 und 0,1 haben, wie die Werte der I/A-Reihe 0,01 auch, einen größeren prozentualen PtO-Wert, als die Platinmetall-Referenz Pt_pur mit 2,0 %. D.h., sie haben vergrößerte geometrische aktive Oberflächen.

Dennoch sind alle Oxidationsströme deutlich verringert gegenüber der Referenz Pt_pur, da der prozentuale Platin(111)-Anteil bei diesen Proben bereits sehr ist (Tabelle 12 Kapitel 4.1.2). Diese Veränderung der Kristallebenenverteilung bedingt die reduzierten Oxidationsströme und überkompensiert die Aktivitätserhöhung durch Oberflächenvergrößerung.

Die elektrokatalytischen Umsätze in Tabelle 29 folgen in der Tendenz der Abnahme der Kristallebene Platin(111) in den aufgetragenen Platinschichten, und bestätigen somit die Ergebnisse der vorangegangenen Tabellen.

Lediglich die Titan-Probe mit 12 kV und einem I/A von 0,1 in Tabelle 29 bildet eine Ausnahme (Vergleiche hierzu auch die mit diesen Herstellungsparametern hergestellte Gold-Probe in Tabelle 23).

Generell muß bei I/A-Erhöhungen auch eine Abdünnung der Platinschicht durch die auftretenden Ionen berücksichtigt werden. D.h., die elektrochemische Oberflächenaktivität wird durch Platinanreicherung erniedrigt. Zusätzlich ist die Platin(111)-Ebene als Haupttextur verdrängt und dieser Textureffekt überkompensiert die vorhandene geometrische Oberflächenvergrößerung.

In der Summe führt das zu den kleinsten elektrokatalytischen Umsätzen aller Proben von Tabelle 29.

4.4.4.2 Einfluß unterschiedlicher Ioneneinfallswinkel

In Tabelle 30 sind die elektrochemischen Meßergebnisse der platinbeschichteten Titan-Proben zusammengestellt, bei denen der Einfluß des Ioneneinfallswinkels untersucht wurde. Alle Proben wurden mit Argonionen von 12 kV Energie hergestellt.

Die Oxidationsstromdichten dieser Proben durchlaufen bei einem Winkel von 23° ein Maximum. Dieser Effekt ist jedoch nicht sehr ausgeprägt. Bei steileren und bei flacheren Winkeln verändert sich die Oberflächenmorphologie und die Textur der hergestellten Platinschichten so, daß der elektrokatalytische Umsatz geringer ist, als bei dem Winkel 23° .

Die Tendenz der Oxidationsstromdichtewerte, mit zunehmendem I/A-Verhältnis abzunehmen, wird auch bei den Winkel-Titan-Proben von Tabelle 30 beobachtet.

Die Oxidationsstromdichten bei allen drei Titan-Proben der I/A-Reihe 0,1 sind am stärksten reduziert. Grund hierfür ist wiederum eine Abdünnung der Platinschicht bei diesem hohen I/A-Wert. Dies bestätigen die prozentualen PtO-Werte dieser Proben. Sie liegen zwischen 2,4 % und 2,7 % und sind zu gering für die geometrischen Oberflächenvergrößerung, die durch Aufrauung bei diesem hohen I/A-Wert verursacht wird.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind die Integralwerte der 3. Peaks der drei Proben gleich groß. Ein Einfluß durch unterschiedliche Ioneneinfallswinkel ist, bei einem I/A von 0,1 somit nicht zu erkennen.

Eine weiterführende Korrelation zwischen den Kristallebenenverteilungen der mit Winkeln hergestellten Proben auf Titan-Trägermaterial und den elektrochemischen Meßergebnissen von Tabelle 30 kann aus bereits genannten Gründen (Kapitel 4.1.3) nicht gefunden werden. Die Herstellung der Proben auf Titan unterliegt aufgrund verschiedener Trägermaterialeigenschaften Einflußparametern, die bei der Interpretation der XRD-Ergebnisse zu berücksichtigen sind.

Sie beeinflussen die entstehenden Kristallebenenverteilungen sehr unterschiedlich und führen zu nicht systematischen Abweichungen.

Die zykl voltammometrischen Meßergebnisse der Proben von Tabelle 30 ordnen sich jedoch in Größenordnung und Verlauf zu den Ergebnissen der platinbeschichteten Titan-Proben von Tabelle 29 (Einfluß von Ionenenergie und I/A-Verhältnis) und Tabelle 31 (Einfluß des Ionengases) ein.

Sie bestätigen den Einfluß der Kristallebene Platin(111) auf die Größe des Hauptoxidationsintegrals 3.Peak. Eine Reduzierung dieser Ebene im prozentualen Gesamtgehalt führt immer zu erniedrigten elektrokatalytischen Umsätzen.

<u>Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit</u> <u>der Titan-Proben</u>					
FE = Flächeneinheiten mit prozentualem Fehler der Elektrodenflächen					
I/A	0°	10°	23°	36°	46°
0,01	<u>3.Peak:</u> 352.000 FE +/- 14 % <u>PtO:</u> 14.000 FE +/- 14 % (PtO = 3,9 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 348.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 9.000 FE +/- 11 % (PtO = 2,7 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 875.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 27.000 FE +/- 13 % (PtO = 3,1 % vom 3.Peak) <u>REM:</u> leicht aufgeraut	<u>3.Peak:</u> 473.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 10.127 FE +/- 11 % (PtO = 2,1 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 451.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 9.659 FE +/- 11 % (PtO = 1,9 % vom 3.Peak)
0,05	<u>3.Peak:</u> 528.000 FE +/- 12 % <u>PtO:</u> 19.000 FE +/- 12 % (PtO = 3,6 % von 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 363.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 15.000 FE +/- 13 % (PtO = 4,0 % von 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 668.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 23.000 FE +/- 11 % (PtO = 3,4 % von 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 432.000 FE +/- 9 % <u>PtO:</u> 14.000 FE +/- 9 % (PtO = 3,2 % von 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 350.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 14.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,8 % von 3.Peak)
0,07	<u>3.Peak:</u> 150.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 4.000 FE +/- 10 % (PtO = 2,6 % von 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 326.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 13.000 FE +/- 11 % (PtO = 3,9 % von 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 395.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 14.000 FE +/- 11 % (PtO = 3,5 % von 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 410.000 FE +/- 14 % <u>PtO:</u> 17.000 FE +/- 14 % (PtO = 3,8 % von 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 266.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 14.000 FE +/- 10 % (PtO = 3,9 % von 3.Peak)
0,1	<u>3.Peak:</u> 114.000 FE +/- 16 % <u>PtO:</u> 3.000 FE +/- 16 % (PtO = 2,4 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 148.000 FE +/- 14 % <u>PtO:</u> 4.000 FE +/- 14 % (PtO = 2,7 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 112.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 3.000 FE +/- 13 % (PtO = 2,5 % vom 3.Peak) <u>REM:</u> strukturiert	-	-

Tabelle 30: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäuroxidationsreaktion und des Platinoxidationspeaks ausgewählter platinbeschichteter Titan-Proben im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode) Pt_pur:	<u>3.Peak:</u> 2.870.000 FE +/- 10 %
	<u>PtO-Peak:</u> 59.000 FE +/- 10 %
	(PtO = 2,0 % vom 3.Peak)
(Aufgedampftes Platin auf Titan) Ti_Pt:	<u>3.Peak:</u> 3.123.000 FE +/- 10 %
	<u>PtO-Peak:</u> 124.000 FE +/- 10 %
	(PtO = 3,9 % vom 3.Peak)

4.4.4.3 Einfluß verschiedener Gasionen

Der Einfluß der verwendeten Gasatommasse auf die entstehenden Platinschichten der IBAD-Proben auf Titan-Trägermaterial ist in Tabelle 31 zusammengestellt.

Neben dem in den vorangegangenen Experimenten verwendeten Argon wurden Neon und Krypton als Gas verwendet. Mit diesen beiden Gasen können Beschichtungen mit sehr unterschiedlichen Impulseinträgen durch Ionenbeschuß durchgeführt werden.

Als Maß für die Veränderungen der elektrochemisch aktiven Probenoberflächen sind wiederum die Integralwerte der Platinoxidreduktionspeaks angegeben.

Unterhalb von Tabelle 31 sind die Daten der Referenzen Pt_{pur} und Ti_{Pt} mit den dazugehörigen Flächenfehlern angegeben.

Das Oberflächenbild der hellgrau unterlegten Titan-Probe ist in Abbildung 74 (Kapitel 4.3.1) dargestellt und das Oberflächenbild der dunkelgrau unterlegten Titan-Probe ist in Abbildung 76 dargestellt.

Katalytische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit der Titan-Proben			
FE = Flächeneinheiten mit prozentualen Fehler der Elektrodenflächen.			
I/A	Neon	Argon	Krypton
0,01	<u>3.Peak:</u> 6.066.000 FE +/- 14 % <u>PtO:</u> 249.000 FE +/- 14 % (PtO = 4,1 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 875.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 27.000 FE +/- 13 % (PtO = 3,1 % vom 3.Peak) <u>REM:</u> leicht aufgeraut	<u>3.Peak:</u> 334.000 FE +/- 15 % <u>PtO:</u> 8.000 FE +/- 15 % (PtO = 2,4 % vom 3.Peak)
0,04	<u>3.Peak:</u> 1.457.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 33.000 FE +/- 11 % (PtO = 2,3 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 678.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 18.000 FE +/- 10 % (PtO = 2,7 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 644.000 FE +/- 10 % <u>PtO:</u> 18.000 FE +/- 10 % (PtO = 2,7 % vom 3.Peak)
0,06	<u>3.Peak:</u> 985.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 28.000 FE +/- 11 % (PtO = 2,8 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 369.000 FE +/- 11 % <u>PtO:</u> 10.000 FE +/- 11 % (PtO = 2,7 % vom 3.Peak)	-
0,1	<u>3.Peak:</u> 302.000 FE +/- 15 % <u>PtO:</u> 10.000 FE +/- 15 % (PtO = 3,3 % vom 3.Peak)	<u>3.Peak:</u> 112.000 FE +/- 13 % <u>PtO:</u> 3.000 FE +/- 13 % (PtO = 2,5 % vom 3.Peak) <u>REM:</u> strukturiert	-

Tabelle 31: Integralwerte des Hauptoxidationspeaks der Ameisensäuroxidationsreaktion und des Platinoxidreduktionspeaks ausgewählter platinbeschichteter Titan-Proben im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern dieser Proben.

(Massive Platinmetall-Elektrode) Pt_{pur}: 3.Peak: 2.870.000 FE +/- 10 %
PtO-Peak: 59.000 FE +/- 10 %
(PtO = 2,0 % vom 3.Peak)

(Aufgedampftes Platin auf Titan) Ti_{Pt}: 3.Peak: 3.123.000 FE +/- 10 %
PtO-Peak: 124.000 FE +/- 10 %
(PtO = 3,9 % vom 3.Peak)

Wie in vorangegangenen Kapitel bereits erläutert, tritt bei den mit Neon hergestellten Titan-Proben erst bei höheren I/A-Werten eine leichte Veränderung der Oberflächenmorphologie (Kapitel 4.3.1) und eine Beeinflussung des Kristallwachstums der aufwachsenden Platinschicht auf (Tabelle 15 Kapitel 4.1.4) ein.

Die Verdoppelung des Reaktionsumsatzes der mit Neon und einem I/A-Wert von 0,01 hergestellten Probe (PtO-Wert = 4,1 %) beruht auf einem eher pulverartige Charakter der aufgetragenen Schicht, wie er auch bei der Titan-Referenz Ti_{Pt} (PtO-Wert = 3,9 %) zu beobachten ist. Durch den Ionenbeschuß ist die Schicht jedoch stärker kompaktiert, als die

Titan-Referenz, und daher haftfest. (Vergleich hierzu die Erläuterungen in den Kapiteln 4.1 und 4.4.1). Ein Einfluß durch eine Texturveränderung sollte aufgrund des sehr geringen Impulseintrages bei dieser Probe klein sein. Die Aktivitätserhöhung durch geometrische Oberflächenvergrößerung kommt daher vollständig zur Wirkung.

Erst mit steigendem Energieeintrag durch größere I/A-Werte wird der dominierende Effekt der Texturveränderung gegenüber der Oberflächenvergrößerung deutlich. Bei den höheren I/A-Werten 0,04 bis 0,1 bleibt die Platin(111)-Ebene als Hauptreflex zwar weiterhin erhalten (Tabelle 15 Kapitel 4.1.4). Der Anteil in dieser Platinschicht wird jedoch zu Gunsten der Platin(220)-Ebene geringer. Die Oxidationsstromdichtewerte nehmen daher mit steigendem I/A-Wert ab, obwohl der gleichzeitig zunehmende PtO-Wert (von 2,3 % bei 0,04 auf 3,3 % bei 0,1) eine erhöhte Aufrauung der Oberfläche anzeigt.

Mit dem Übergang von Neon zu Argon erfolgt eine starke Veränderung in der Kristallebenenverteilung der aufgetragenen Schichten. Die Platin(111)-Ebene ist als Hauptreflex immer verdrängt (Tabelle 15 Kapitel 4.1.4).

Daher sind die auftretenden Oxidationsstromdichtewerte der mit Argon hergestellten Titan-Proben deutlich kleiner, als die mit Neon hergestellten Titan-Proben des gleichem I/A-Wertes.

Mit steigendem I/A-Wert sinken die prozentualen PtO-Werte der Argon-Titan-Proben von 3,1 % auf 2,5 %. D.h. trotz zunehmender Oberflächenaufrauung durch Ionenbeschuss nimmt die elektrochemische Oberflächenaktivität ab. Grund ist eine zunehmende Abreicherung von Platin an der Probenoberfläche.

Die Werte der mit Krypton hergestellten Titan-Proben von Tabelle 31 liegen in der Größenordnung der beiden weißen Felder der mit Argon hergestellten Titan-Proben von Tabelle 31. Die geringen PtO-Werte von 2,4 % bzw. 2,7 % deuten ebenfalls auf eine beginnende Abreicherung der aufgetragenen Platinschicht hin.

4.4.5 Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen der IBAD-Proben

Bei allen IBAD-Proben wird die Tendenz beobachtet, daß die Integralwerte des Hauptoxidationsreaktionspeaks (3.Peak) mit steigendem Energieeintrag (entweder durch zunehmendes I/A-Verhältnis, zunehmende Ionenenergie oder steigende Atommasse der Ionen) abnehmen.

Diese Tendenz ist unabhängig vom verwendeten Trägermaterial. D.h., sie wird sowohl bei Gold, Graphit und auch Titan als Trägermaterial beobachtet.

Die Abnahme des Reaktionsumsatzes korreliert meist mit der Abnahme der Kristallebene Platin(111) in den aufgetragenen Schichten. Diese Kristallebene wird durch Ionenbeschuss bevorzugt aus der aufgedampften Schicht herausgeschlagen (Erläuterung der präferentiellen Zerstäubung in Kapitel 2.2.4 und 4.1.2). Je höher der Energieeintrag bzw. Impuls in die aufgetragenen Schichten ist, desto stärker wird der Anteil der Platin(111)-Ebene in den Schichten reduziert.

Die parallel zu Entstehung der Vorzugsorientierungen ausgebildete geometrische Oberflächenvergrößerung durch Aufrauung kann den durch die Abreicherung dieser Ebene entstandenen Aktivitätsverlust in der Regel nicht kompensieren. Es werden stets verminderte Reaktionsumsätze bezogen auf eine Platinmetall-Referenz beobachtet.

Eine Ausnahme bilden lediglich drei IBAD (Tabelle 32, rechte Spalte).

	Zusätzliche Erniedrigung der elektrokatalytischen Aktivität durch Platinabreicherung aufgrund von Zerstäubung	Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität durch Oberflächenvergrößerung (OFV)
Gold-Proben	Argon, I/A = 0,1, 23° 12 kV (Mikrostruktur flächendeckend) (Abbildung 60) Krypton, I/A = 0,01, 23° 12 kV (Mikrostruktur nicht flächendeckend) (Abbildung 61) Krypton, I/A = 0,04, 23° 12 kV (Mikrostruktur nicht flächendeckend) (Abbildung 61)	bei keiner Probe beobachtet, da auch bei geringem Energieeintrag der Einfluß der geänderten Vorzugsorientierungen die OFV stets überkompensiert.
Graphit-Proben	keine, da die Platinabreicherung nicht sehr ausgeprägt ist.	Argon, I/A = 0,01, 23° 3 kV (Erhöhung um ca. 50 %) (Abbildung 55) Neon, I/A = 0,01, 23° 2 kV (Erhöhung um ca. 100 %) (Abbildung 55)
Titan-Proben	Argon, I/A = 0,1, 23° 12 kV (Mikrostruktur nicht flächendeckend) (Abbildung 73) Krypton, I/A = 0,01, 23° 12 kV Krypton, I/A = 0,04, 23° 12 kV	Neon, I/A = 0,01, 23° 12 kV (Erhöhung um 100 %) (Abbildung 71)

Tabelle 32: Herstellungsparameter von IBAD-Proben erhöhter oder besonders niedriger elektrokatalytischer Aktivität.

Bei den drei IBAD-Proben handelt es sich um 2 Proben auf Graphit-Trägermaterial und einer Probe auf Titan als Trägermaterial. Allen gemeinsam ist das kleinste verwendete I/A-Verhältnis 0,01 und der apparativ vorgegebene Ioneneinfallswinkel 23° als charakteristische

Herstellungsparameter. Wird bei einer Energie von 12 kV gearbeitet, ist lediglich das leichte Neongas für einen entsprechend geringen Gesamtenergieeintrag verwendbar. Wird mit dem schweren Argongas gearbeitet, kann nur eine Energie von 3 kV eingesetzt werden. Kryptongas ist für die Herstellung von Proben erhöhter Aktivität ungeeignet. Sein Impulseintrag in die aufgedampften Schichten ist so groß, daß bereits bei geringen I/A-Verhältnissen mit einer beginnenden Platinmetallabreicherung gerechnet werden muß (siehe hierzu linke Spalte Tabelle 32).

Die Betrachtung der Herstellungsparameter für Proben erhöhter elektrokatalytischer Aktivität verdeutlicht, daß oberhalb eines bestimmten Energieeintrages in die aufgebrachte Schicht neben der aktivitätserhöhenden geometrischen Oberflächenvergrößerung ein entgegengesetzt wirkender Einflußparameter zu wirken beginnt.

Bei den drei Proben erhöhter Aktivität (rechte Spalte Tabelle 32) handelt es sich zudem um Platinschichten von eher pulverartiger Beschaffenheit mit entsprechend großer Oberfläche. Da die kristallographischen Veränderungen dieser Proben sehr gering sind, steht die Oberflächenvergrößerung im Vordergrund.

Durch den Ionenbeschuß ist aber die aufgebrachte Platinschicht der drei IBAD-Proben soweit kompaktiert, daß sie haftfest ist, im Gegensatz zu der Trägermaterial-Referenz C_Pt, welche eine außerordentliche Aktivität aufweist (vgl. Kapitel 4.4.1 sowie die Werte in Tabelle 33), aber im Verlauf der cyclovoltammetrischen Messungen zerstört wird.

Oberhalb eines bestimmten Energieeintrages dominiert in den hergestellten IBAD-Proben die resultierende Texturveränderung in Form der bereits erwähnten Abreicherung der Kristallebene Platin(111) das zykovoltammetrische Meßergebnis.

Bezogen auf eine Platinmetall-Referenz werden stets reduzierte Umsätze gemessen (vgl. hierzu die Tabellen 23 bis 31).

In welchem Umfang die Reaktionsumsätze vermindert werden, ergibt sich als Summe der Einflüsse aus veränderter Kristallebenenverteilung (Vorzugsorientierungen) und veränderter Oberflächenmorphologie (Oberflächenflächenaufrauungen).

Welcher Energieeintrag bereits zu einer merklichen Veränderung in der Kristallebenenverteilung führt, wird wesentlich durch das Trägermaterial bestimmt. Zerstäubte Trägermaterialatome beeinflussen das Kristallwachstum der aufgedampften Platinschicht, indem sie ebenfalls Platinatome herausgeschlagen. D.h., durch ein stark sputterndes Trägermaterial wird die Ausbildung einer Vorzugsorientierung beschleunigt.

Dies ist der Grund für das Fehlen von Proben erhöhter Aktivität bei dem Trägermaterial Gold (siehe Tabelle 32, rechte Spalte). Bei diesen Proben entsteht bereits bei den geringsten im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Ionenstrahlparametern eine merkliche Vorzugsorientierung, welche in ihrem Einfluß größer ist, als die parallel hierzu entstandene Oberflächenvergrößerung.

Umgekehrt ist die geringere Zerstäubung des Trägermaterials Graphit durch auftreffende Ionen (siehe Kapitel 2.2.4) der Grund dafür, daß auch bei dem größten im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Energieeintrag noch keine umsatzreduzierende Platinmetall-Abreicherung beobachtet wird (siehe linke Spalte Tabelle 32).

Diese tritt nur bei den beiden metallischen Trägern Gold und Titan auf.

Bei diesen beiden Trägermaterialien wird bei hohem Energieeintrag in die aufgebrachten Schichten durch Zerstäubung die Menge reaktiven Platins soweit reduziert, daß der Reaktionsumsatz beeinflusst wird.

Es werden daher besonders geringe Oxidationsströme gemessen (siehe linke Spalte Tabelle 32).

Die REM-Oberflächenaufnahmen dieser vier Proben mit besonders geringen Strömen (Abbildungen 61, 68, 69 und 73 Kapitel 4.3.1) weisen deutlich auf eine Abreicherung hin. Es kann nicht mehr von einer geschlossenen Platinschicht auf den Trägermaterialien ausgegangen werden.

Der Einfluß des IBAD-Herstellungsprozesses auf die aufgetragenen Platinschichten besteht somit in der Ausbildung einer Vorzugsorientierung und einer Oberflächenrauheit. Während eine geometrische Oberflächenvergrößerung durch Rauheit stets aktivitätserhöhend wirkt, ist es eine charakteristische Eigenschaft der entstehenden Vorzugsorientierungen stets aktivitätsvermindernd zu wirken. Zusätzlich muß eine Platinabreicherung durch Zerstäubung sowie eine Legierungsbildung (bei Titan und Gold) berücksichtigt werden.

Ein Hauptergebnis dieser Arbeit stellt die Tatsache dar, daß Veränderungen in den Kristallebenenverteilungen modifizierter Platinschichten von entscheidendem Einfluß auf die elektrochemische Ameisensäureoxidationsreaktion sind.

Aufgrund der entstandenen Mikrostrukturen mit Dimensionen unter $1\ \mu\text{m}$ mußte die Möglichkeit von reaktionsbeeinflussenden Diffusionshemmungen auf die elektrokatalytischen Umsätze in Betracht gezogen werden.

Alle IBAD-Proben wurden daher analog den Beschleuniger-Proben (Kapitel 4.6) mit langsamer Vorschubgeschwindigkeit ($v = 10\ \text{mV/sec}$) zykelvoltammetrisch untersucht. Hierbei konnte jedoch kein Einfluß einer Diffusionshemmung in Form eines behinderten An- und Abtransportes der Reaktanden festgestellt werden. Auch eine stetig fortschreitende Oberflächenvergiftung, welche zu einer Veränderung des Kurvenbildes in Peakform und Peakpotentiallage führt, wurde nicht beobachtet.

4.4.6 Ergebnisse der detaillierten Cyclovoltammogramm-Auswertungen der IBAD-Proben

Zyklovoltammogramme können in Bezug auf elektrokatalytische Reaktionen Informationen über die katalytische Aktivität von Elektrodenoberflächen liefern. Von Bedeutung sind hierbei die Größe der Stromdichtewerte und die Form der Kurven.

Die Größe der Stromdichtewerte wurde im vorangegangenen Kapitel im Zusammenhang mit den Herstellungsparametern der Proben besprochen (Kapitel 4.4.2 bis 4.4.4).

In diesem Kapitel wird eine genaue Analyse der Kurvenform durchgeführt. Der Kurvenverlauf liefert Informationen über Veränderungen der ablaufenden Oberflächenreaktionsmechanismen.

Abweichungen in Kurvenform, Potentiallage und Größenverhältnisse der Peaks im Vergleich zu einer unbehandelten Platinmetalloberfläche weisen auf Änderungen der chemischen Teilreaktionen hin (vgl. hierzu Kapitel 2.1.4 und 2.1.5).

	Auswertung der Referenz - Kurvenbilder gemessen in 1 n HCOOH (aq), $v = 100$ mV/sec, 5. Zyklus			
Referenz-Elektroden	1.Peak	2.Peak	3.Peak	O₂-Oxidations-peak
Pt_pur	Wert: 163.000 FE bei : 280 mV Höhe: 625 μ A/cm ²	Wert: 167.000 FE bei : 690 mV Höhe: 1.023 μ A/cm ²	Wert: 2.870.000 FE bei : 360 mV Höhe: 1.320 μ A/cm ²	Wert: 1.026.000 FE bei : 1.190 mV Höhe: 3.578 μ A/cm ²
Au_Pt	Wert: 121.000 FE bei : 280 mV Höhe: 514 μ A/cm ²	Wert: 222.000 FE bei : 680 mV Höhe: 1.645 μ A/cm ²	Wert: 2.696.000 FE bei : 330 mV Höhe: 11.630 μ A/cm ²	Wert: 993.000 FE bei : 1.160 mV Höhe: 2.984 μ A/cm ²
Ti_Pt	Wert: 57.000 FE bei : 260 mV Höhe: 259 μ A/cm ²	Wert: 299.000 FE bei : 680 mV Höhe: 2.361 μ A/cm ²	Wert: 3.123.000 FE bei : 300 mV Höhe: 12.553 μ A/cm ²	Wert: 1.031.000 FE bei : 1.180 mV Höhe: 3.470 μ A/cm ²
C_Pt	<i>Wert: 648.000 FE bei : 270 mV Höhe: 3.181 μA/cm²</i>	<i>Wert: 4.114.000 FE bei : 760 mV Höhe: 50.330 μA/cm²</i>	<i>Wert: 23.394.000 FE bei : 460 mV Höhe: 118.500 μA/cm²</i>	<i>Wert: 999.000 FE bei : 1.260 mV Höhe: 2.085 μA/cm²</i>

Tabelle 33: Zusammenstellung der zykvoltammetrischen Daten der vier Referenz-Elektroden gegenüber der elektrochemischen Ameisensäureoxidationsreaktion bei $v = 100$ mV/sec. Die Daten sind den 5. Zyklen entnommen.

Für die Auswertung der Kurvenbilder werden die Zyklovoltammogramme der platinbeschichteten Trägermaterialreferenzen Au_Pt, Ti_Pt und C_Pt (Abbildung 81 und 82 Kapitel 4.4) herangezogen, sowie das Cyclovoltammogramm der unbehandelten Platinmetall-Referenz Pt_pur (Abbildung 81 und 100). In Tabelle 33 sind die elektrochemischen Daten der Referenzen zusammengestellt. Angegeben sind Höhe, Potentiallagen und Integralwerte der drei Oxidationsreaktionspeaks sowie des O₂-Oxidationspeaks. Die Daten der Referenz C_Pt sind kursiv angegeben, da sie, wie bereits erwähnt, nur unter Vorbehalt für die Auswertung verwendet werden. (vgl. hierzu Erläuterungen von Kapitel 4.4.1).

Das charakteristische Merkmal der Kurvenbilder der IBAD-Proben im Vergleich zu der Referenz Pt_pur sind die veränderten relativen Größenverhältnisse der Peaks. Betrachtet wird das Verhältnis 1.Peak zu 2.Peak und 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak. Zur Veranschaulichung werden einige Kurvenausschnitte vergrößert dargestellt. Für den direkten Vergleich der Vergrößerungen ist der Kurvenausschnitt der Referenzkurven von Abbildung 73 im

Potentialbereich zwischen -200 mV SCE und 1200 mV SCE ebenfalls vergrößert dargestellt (Abbildung 82).

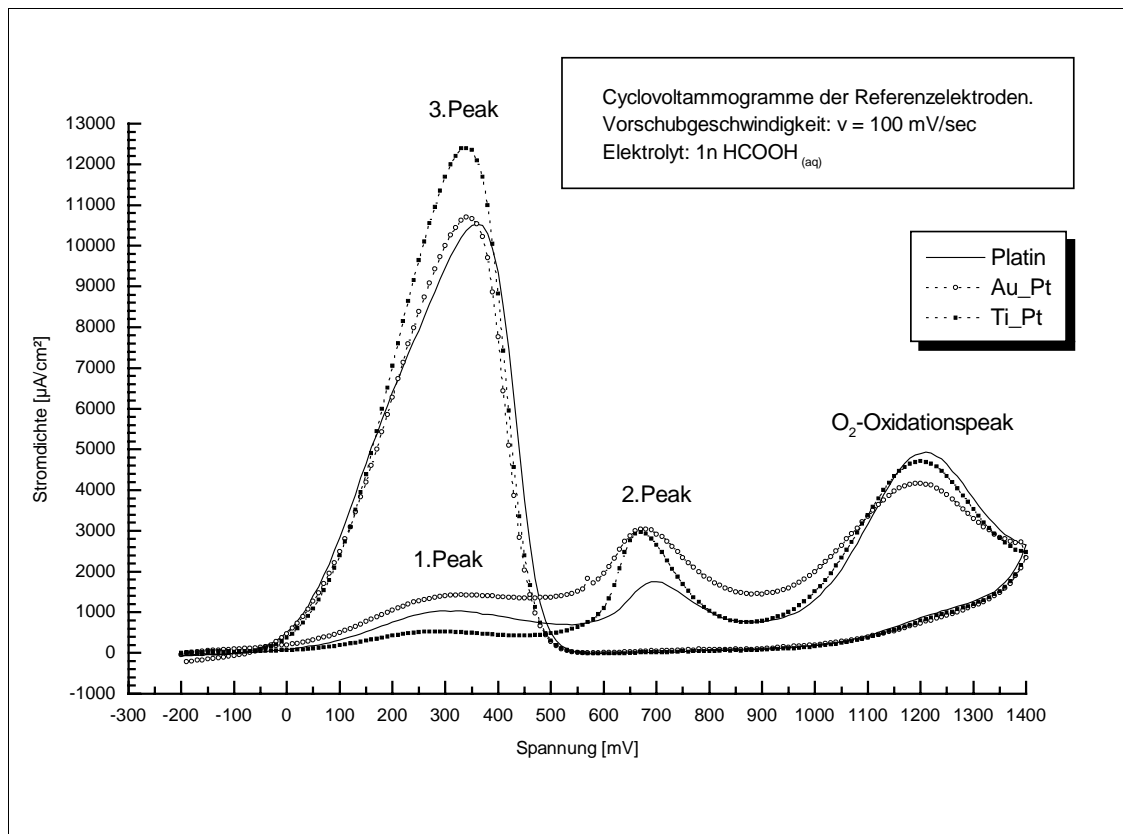


Abbildung 81: Zyklovoltammogramme der Referenzen Au_Pt und Ti_Pt zusammen mit Pt_pur (unbehandeltem Platinblech)

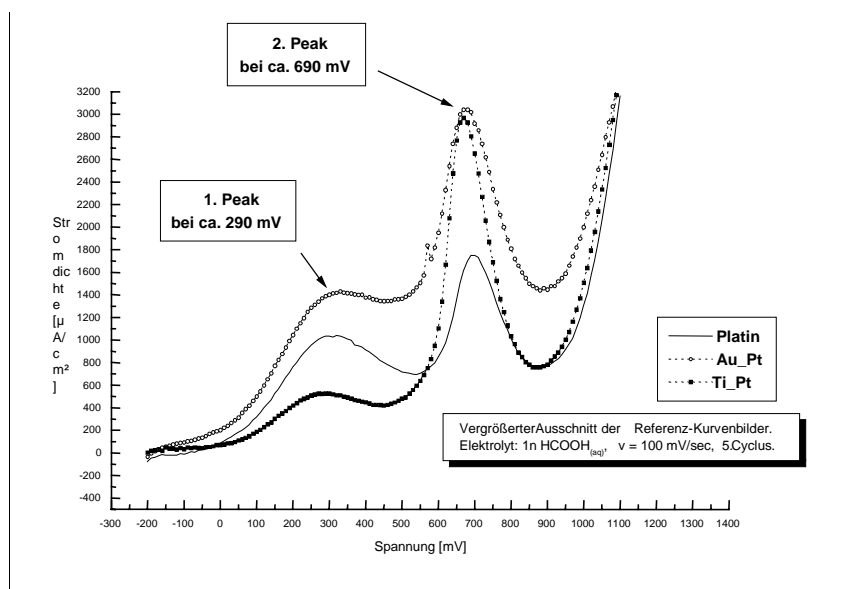


Abbildung 82: Vergrößerter Kurvenausschnitt der oberen Abbildung 81 zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse der ersten beiden Peaks.

Die in Abbildung 81 und 82 dargestellten Ameisensäureoxidations-Zyklovoltammogramme der Referenzelektroden Au_Pt, Ti_Pt und C_Pt sind in Kurvengestalt sowie Anzahl und Potentiallage der Reaktionspeaks fast identisch mit der Platinmetall-Referenz Pt_pur. Das bedeutet, daß auf den Trägermaterialreferenzen die gleichen Oberflächenreaktionen ablaufen wie an der Oberfläche von unbehandeltem Platinmetall.

Das Größenverhältnis 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak ist bei allen drei Trägermaterialreferenzen (Abbildung 81 und 84) unverändert ca. 3 : 1 (vgl. Tabelle 34). In Bezug auf das Größenverhältnis 1.Peak zu 2.Peak hat der Aufdampfprozess bei den beiden Referenzen Au_Pt und Ti_Pt zu integralen Vergrößerungen des 2.Peaks geführt (vgl. Tabelle 34 und Abbildung 82).

Die Kristallebene Platin(111) ist unverändert die Hauptaufwuchsrichtung in den Platinschichten der drei Trägermaterialreferenzen (siehe unten). Der 3.Peak bei ca. 300 mV SCE im Rücklauf entspricht im wesentlichen dem Anteil dieser Ebene am oxidativen Ameisensäureumsatz (vgl. Abbildung 6 und Erläuterungen von Kapitel 2.1.5). Die Schulter bei ca. 200 mV SCE wird als untergeordneter Beitrag der Platin(200)-Ebene zum 3.Peak in der weiterführenden Diskussion vernachlässigt (vgl. dazu Abbildung 7 in Kapitel 2.1.5).

Der 3.Peak wird in Höhe und Größe bei Au_Pt und Ti_Pt im Rahmen der Fehlergrenzen nicht stark verändert (Abbildung 81). Deutlich beeinflusst wird jedoch das Größenverhältnis 1.Peak zu 2.Peak im Potentialhinlauf zwischen -200 mV SCE und 900 mV SCE (Abbildung 82). Der 1.Peak ist reduziert und der 2.Peak deutlich erhöht, besonders bei Ti_Pt.

(Platinmetall, unbehandelt)	Pt_pur:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
		100 : 53 : 31
(Aufgedampftes Platin auf Graphit)	C_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
		100 : 53 : 30
(Aufgedampftes Platin auf Gold)	Au_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
		100 : 63 : 36
(Aufgedampftes Platin auf Titan)	Ti_Pt:	Pt(111) : Pt(200) : Pt(220)
		100 : 61 : 36

Eine mögliche Ursache für dieses veränderte Peakgrößen-Verhältnis bei Au_Pt und Ti_Pt ist die Erhöhung des Anteils der beiden Ebenen Platin(220) und Platin(200) im Vergleich zu Platinmetall.

Das charakteristische Merkmal einer Platin(200)-Einkristallebene ist die Blockierung der Oberflächenreaktionen im Potentialhinlauf (vgl. Abbildung 4 und Erläuterungen in Kapitel 2.1.5). Bis ca. 600 mV SCE treten keine Reaktionspeaks auf. Der Grund für dieses Verhalten ist die außerordentliche Reaktivität dieser Kristallebene, die zu einer sofortigen starken Belegung mit reaktionshemmenden Intermediaten führt. Für polykristallines Platin, wie es im Fall der Trägermaterial-Referenzen vorliegt, kann ein ähnliches Verhalten dieser Ebene angenommen werden (Abbildung 7 in Kapitel 2.1.5).

Durch den anteiligen Anstieg dieser Kristallebene Platin(200) bei den Referenzen Au_Pt und Ti_Pt wird daher der 1.Peak bei 300 mV SCE im Hinlauf negativ beeinflusst. Er wird in Höhe und Größe reduziert.

Darüber hinaus überlagert sich ein weiterer Einflußparameter der beiden Kristallebenen (220) und (200). Entsprechend Einkristallmessungen (24-32, 41-44) entspricht der 2.Peak bei 700 mV im Hinlauf in polykristallinem Platin den Reaktionen der beiden Ebenen Platin(200) und (220) (vgl. Abbildung 4 und 5 in Kapitel 2.1.5). Nur diese beiden Kristallebenen belegen sich als Einkristallobertflächen mit blockierenden Intermediaten. Der Peak bei ca. 700 mV SCE ist

ein Reinigungs-Peak, bei dem adsorbierte Intermediate von den Oberflächen dieser beiden Ebenen oxidativ entfernt werden. Die Kristallebene Platin(111) hat an diesem Reaktionspeak praktisch keinen Anteil. Durch die anteilige Erhöhung dieser beiden Ebenen in den Schichten von Au_Pt und Ti_Pt (besonders der reaktiven Platin(200)-Ebene !) nimmt die Belegung der Oberfläche mit Intermediaten zu. Der Umsatz des oxidativen Reinigungsprozesses bei ca. 700 mV SCE wird dadurch erhöht. D.h., der 2.Peak wird höher und größer.

Die Zunahme des 2.Peaks ist somit ein Maß für den Beitrag der Ebenen Platin(220) und Platin(200) an der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidationsreaktion. Die Zunahme des 2.Peaks von Au_Pt und Ti_Pt in Abbildung 81 ist die direkte Konsequenz aus der prozentualen Zunahme der Kristallebene Platin(200) und Platin(220) in der Kristallebenenverteilung.

In Tabelle 34 Kapitel 4.4.7 sind die Größenverhältnisse der Reaktionspeaks der vier Referenzelektroden im Vergleich zusammen dargestellt.

Die Kristallebenenverteilung der Referenz C_Pt ist unverändert im Vergleich zu Pt_pur. (siehe Seite 136). Daher sind auch die Größenverhältnisse der Peaks untereinander unverändert. Die abweichenden Größenverhältnisse in Abbildung 78 und Tabelle 34, beruhen auf der bereits erwähnten pulverartigen Oberflächenbeschaffenheit der Platinschicht der Referenz C_Pt. Hierdurch werden die Reaktionspeaks in Höhe und Potentiallage verzerrt. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 34 daher auch kursiv angegeben und werden nur brdngt zum Vergleich herangezogen.

Oberhalb des Potentialwertes 1000 mV SCE beginnt der Sauerstoffoxidationsbereich. In diesem Bereich wird aus Wassermolekülen über adsorbierte OH-Radikale molekularer Sauerstoff gebildet (2). Eine Sauerstoffbildung findet nur an einer vollständig mit einer Platinoxidschicht belegten Oberfläche statt. Alle aktiven Oberflächenzentren sind von Sauerstoff belegt. Andere adsorbierte organische Moleküle werden verdrängt. D.h. also, im Sauerstoffoxidationsbereich findet keine elektrokatalytische Ameisensäureoxidationsreaktion statt sondern die Bildung von elementarem Sauerstoff bzw. weitere Adsorbat-Reinigungsreaktionen (2).

Veränderungen in Morphologie und Texturierung, die für die elektrokatalytischen Ameisensäureoxidationsreaktion eine bedeutende Rolle spielen, sind für die Sauerstoffoxidationsreaktion nicht im gleichen Maß von Bedeutung und beeinflussen nicht den O₂-Oxidationspeak. Aus diesem Grund wird in den folgenden Kapiteln der O₂-Oxidationspeak als interner Maßstab für die Veränderungen der Größenverhältnisse in den Kurvenbildern verwendet.

4.4.6.1 Auswertung der platinbeschichteten Graphit-Proben

Die Zyklovoltammogramme der Ameisensäureoxidationsreaktion der IBAD-Proben auf Graphit-Trägermaterial entsprechen in Kurvengestalt, Peaklage und Peakanzahl dem Zyklovoltammogramm der Referenzelektrode Pt_pur (Abbildung 83). Sie unterscheiden sich von dieser Referenz jedoch deutlich in der Größe der Stromdichtewerte und bei den Größenverhältnissen der einzelnen Peaks untereinander.

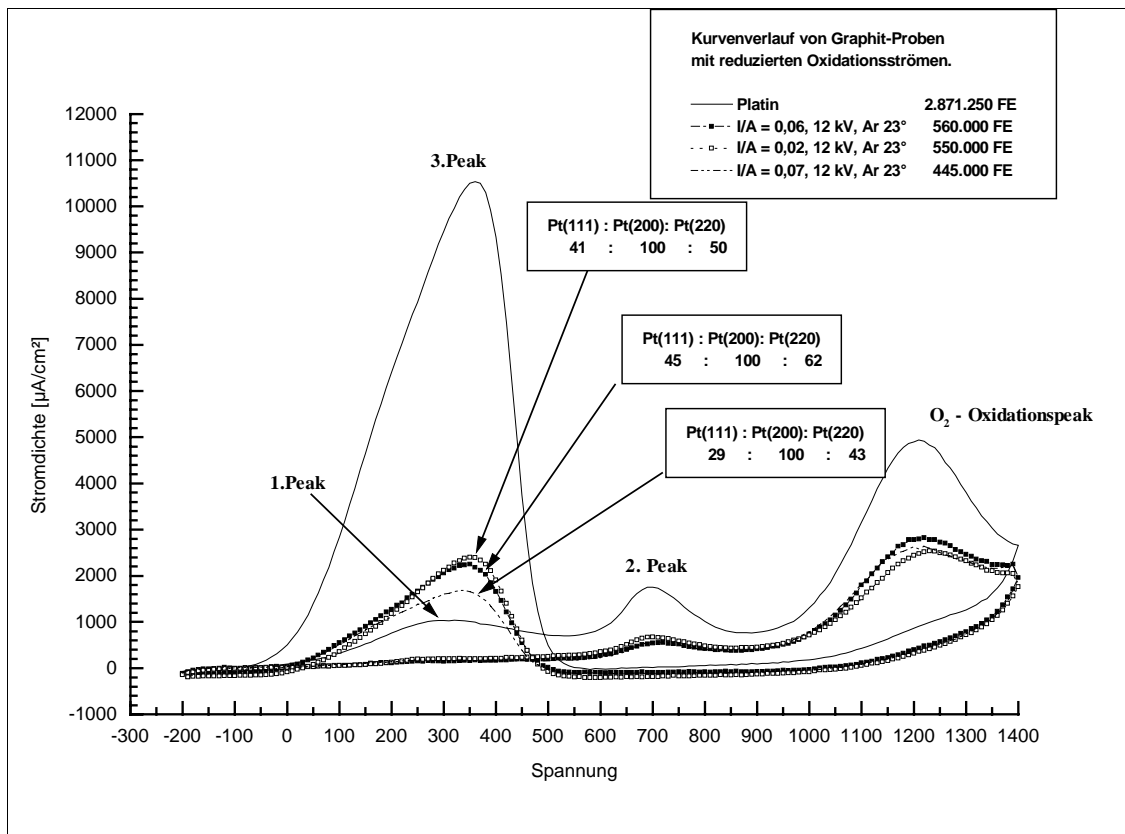


Abbildung 83: Zyklovoltammogramme von drei platinbeschichteten Graphit-Proben im Vergleich zur Platin-Referenzelektrode in 1n HCOOH_(aq) bei $v = 100$ mV/sec.

Dargestellt sind die 5. Zyklen.

Abbildung 78 zeigt drei typische Kurvenschaubilder von Pt-Graphit-Proben mit Integralwerten zwischen 400.000 FE und 600.000 FE. Vor den Integralwerten der 3. Peaks sind die Herstellungsparameter der Proben angegeben. Mit Pfeilen sind die Kristallebenenverteilungen in den Platinschichten dem jeweiligen 3. Peak zugeordnet, um den Zusammenhang zwischen Höhe und Größe des 3. Peaks und Kristallebenenverteilung aufzuzeigen.

Der Vergleich der Kurvenverläufe der drei Graphit-Proben in Abbildung 83 mit dem Kurvenverlauf der im Schaubild eingezeichneten Platinmetall Referenz zeigt, daß alle an der Ameisensäureoxidationsreaktion beteiligten Reaktionen ablaufen, jedoch in geringerem Umfang. Die Kurvenform ist unverändert, die Oxidationsströme sind jedoch reduziert.

Sie korrelieren in Größe und Höhe mit der veränderten Kristallebenenverteilung der Proben. Der 3. Peak, als Maßstab für den elektrokatalytischen Umsatz, entspricht im wesentlichen dem Reaktionsbeitrag der Kristallebene Platin(111) in den Schichten (vgl. Erläuterungen in Kapitel 2.1.5). Der Anteil dieser Kristallebene wird durch zunehmenden Impulseintrag verstärkt aus dem Kristallverband entfernt (vgl. hierzu die Ergebnisse aus den Kapiteln 4.1.2 - 4.1.5). Als Konsequenz hieraus verringert sich der 3. Peak in Integralwert und Höhe in gleichem Umfang. Der Hauptpeak der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidationsreaktion bei ca. 300 mV SCE im Potentialrücklauf charakterisiert somit den Beitrag der Kristallebene Platin(111) am elektrochemischen Umsatz, bzw. umgekehrt ein reduzierter 3. Peak charakterisiert einen verringerten Platin(111)-Anteil in den aufgetragenen Schichten.

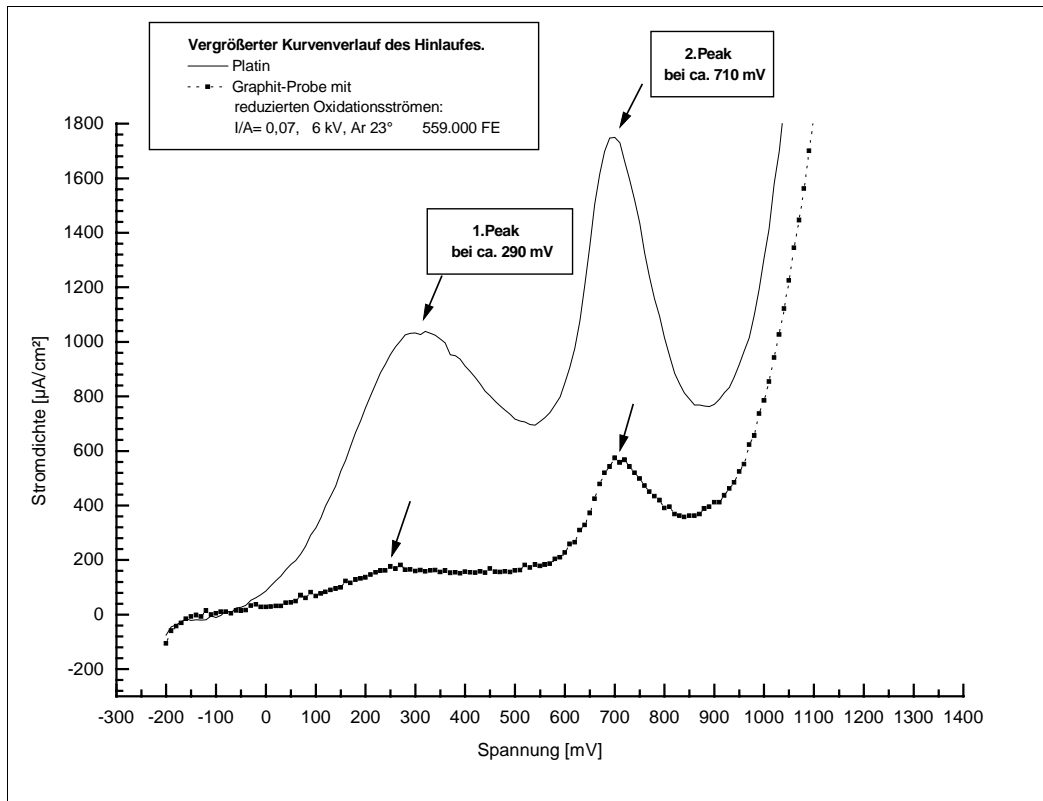


Abbildung 84: Vergrößerter Kurvenausschnitt aus Abbildung 83, zu Veranschaulichung der Größenverhältnisse 1. und 2. Peaks im Hinlauf.

Der Vergleich der Kurven in Abbildung 83 ergibt außerdem, daß der erste Oxidationsschritt der Ameisensäureoxidation bei ca. 300 mV im Hinsweep nur noch in sehr geringem Umfang in Erscheinung tritt und das gleichzeitig der 2. Peak erhöht ist.

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 84 eine Vergrößerung eines Kurvenverlaufes einer Pt-Graphit-Probe zusammen mit dem entsprechenden Kurvenausschnitt der Platinmetall-Referenz Pt_pur dargestellt. Bei der Platin-Referenz erreicht der erste Oxidationspeak einen Stromdichtewert von ca. $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Das Flächenverhältnis der beiden Peaks beträgt ca. 1 : 1. Im Kurvenverlauf der platinbeschichteten IBAD-Probe auf Graphit ist dieses Flächenverhältnis auf ca. 1 : 6 reduziert (vgl. hierzu auch Tabelle 34).

Der 1. Peak entspricht ebenfalls dem elektrochemischen Beitrag der Kristallebene Platin(111) an der Ameisensäureoxidationsreaktion (vgl. Abbildung 6 in Kapitel 2.1.5). Durch die prozentuale Abnahme dieser Ebene in der Kristallebenenverteilung wird der Beitrag dieser Ebene an der Ameisensäureoxidation geringer. Neben dem 3. Peak wird somit auch der 1. Peak reduziert.

Durch die Verstärkung der Platin(200)-Ebene zur Hauptaufwachsrichtung erfährt der 1. Peak eine zusätzliche Verringerung in Höhe und Größe. Wie bereits erwähnt, ist die Blockierung der Oberflächenreaktionen bis ca. 600 mV im Hinlauf ein charakteristisches Merkmal der Ebene Platin(200). Diese Reaktionshemmung überlagert sich bei 300 mV mit dem oxidativen Umsatz an der Platin(111)-Ebene und reduziert die Höhe und Größe des 1. Peaks zusätzlich.

Der 2. Peak wird überproportional erhöht, weil die Ebenen Platin(200) und Platin(220) im Gitterverband der platinbeschichteten Graphit-Proben durch den IBAD-Prozess prozentual zugenommen haben (Abbildung 83). Der 2. Peak entspricht im wesentlichen Oberflächenreaktionen an diesen beiden Ebenen (vgl. hierzu die Erläuterungen von Kapitel 2.1.5). Je größer und höher dieser Peak im Kurvenverlauf ist, desto größer ist der Beitrag dieser beiden reaktiven Ebenen am elektrokatalytischen Umsatz.

Als direkten Beweis für die Beeinflussung des Reaktionsablaufes durch veränderte Kristallebenenverteilungen in den Platinschichten kann das Größenverhältnis zwischen 3.Peak und O₂-Oxidationspeak innerhalb eines Kurvenverlaufes verwendet werden (vgl. Tabelle 34).

Vergleicht man in Abbildung 83 die Höhe des 3.Peaks der Platin-Referenz mit der Höhe seines O₂-Oxidationspeaks, so ist der 3.Peak drei mal so hoch. Würden 3.Peak und O₂-Oxidationspeak bei den platinbeschichteten Graphit-Proben in gleichem Umfang reduziert werden, so müßte dieses Verhältnis 3:1 der beiden Peaks erhalten bleiben. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die beiden Peaks sind bei den Pt-Graphit-Proben von ungefähr gleicher Höhe. Dies bedeutet, daß bei den Proben der 3.Peak drei mal so stark reduziert wird wie der O₂-Oxidationspeak. Das Verhältnis von ca. 1:1 statt ca. 3:1 des 3.Peaks zum O₂-Oxidationspeak tritt bei allen Pt-Graphit-Proben mit reduzierten Stromdichtewerten auf.

D.h. also, wenn durch erhöhten Ionenbeschuß die Platin(111)-Ebene stark beeinflusst worden ist (Kapitel 4.1.2 und 4.1.4), wird diese Tatsache durch ein verändertes Größenverhältnis 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak angezeigt.

Bei Oxidationsstromdichtewerten der Graphit-Proben, die fast an den Wert der Platin-Referenz heranreichen, oder ihn sogar leicht übertreffen, wird das 3 : 1 -Peak-Verhältnis der Referenz wieder erreicht oder sogar überschritten. In gleichem Umfang wie sich die Stromdichtewerte wieder den Werten der Referenzen angleichen, nähern sich die Kristallebenenverteilungen der Graphit-Proben wieder der statistischen Kristallebenenverteilung der Platinmetall-Referenz an (vgl. Abbildung 83).

Es besteht somit ein Zusammenhang zwischen der Größe der Oxidationstromdichtewerte, den relativen Größenverhältnissen der Peaks untereinander und den prozentualen Kristallebenenverteilungen in den modifizierten Platinschichten der Graphit-Proben.

4.4.6.2 Auswertung der platinbeschichteten Gold-Proben

Veränderungen bei den Größenverhältnissen der Peaks sind auch bei den Zyklovoltammogrammen der Pt-IBAD-Proben auf Gold-Trägermaterial das charakteristische Merkmal. Auch hier belegen Veränderungen der Peakgrößenverhältnisse den Einfluß veränderter Kristallebenenverteilungen auf den Reaktionsverlauf an den Platinoberflächen.

In Abbildung 85 sind beispielhaft die Kurven von fünf verschiedenen Pt-Gold-Proben abgebildet. Die Integralwerte des 3.Peaks bewegen sich zwischen 170.000 FE und 680.000 FE. Neben den Werten sind die dazugehörigen Herstellungsparameter aufgeführt. Die Kristallebenenverteilungen in den Platinschichten sind mit Pfeilen dem jeweiligen 3.Peak zugeordnet. Der Zusammenhang zwischen der Reduzierung der Platin(111)-Ebene mit steigender Ionenbestrahlung und abnehmendem Integralwert des 3.Peak bzw. Abnahme des Größenverhältnisses 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak ist offensichtlich.

Bei Integralwerten unter 300.000 FE, also bei stark reduzierten Integralwerten des 3.Peaks, hat sich das Größenverhältnis 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak der in Abbildung 85 gezeigten Kurvenbilder wieder von ca. 3 : 1 auf ca. 1 : 1 verändert. Umgekehrt wird mit zunehmenden Integralwerten des 3.Peaks und steigendem Platin(111)-Anteil das 3:1-Verhältnis der Platin-Referenz wieder angenähert.

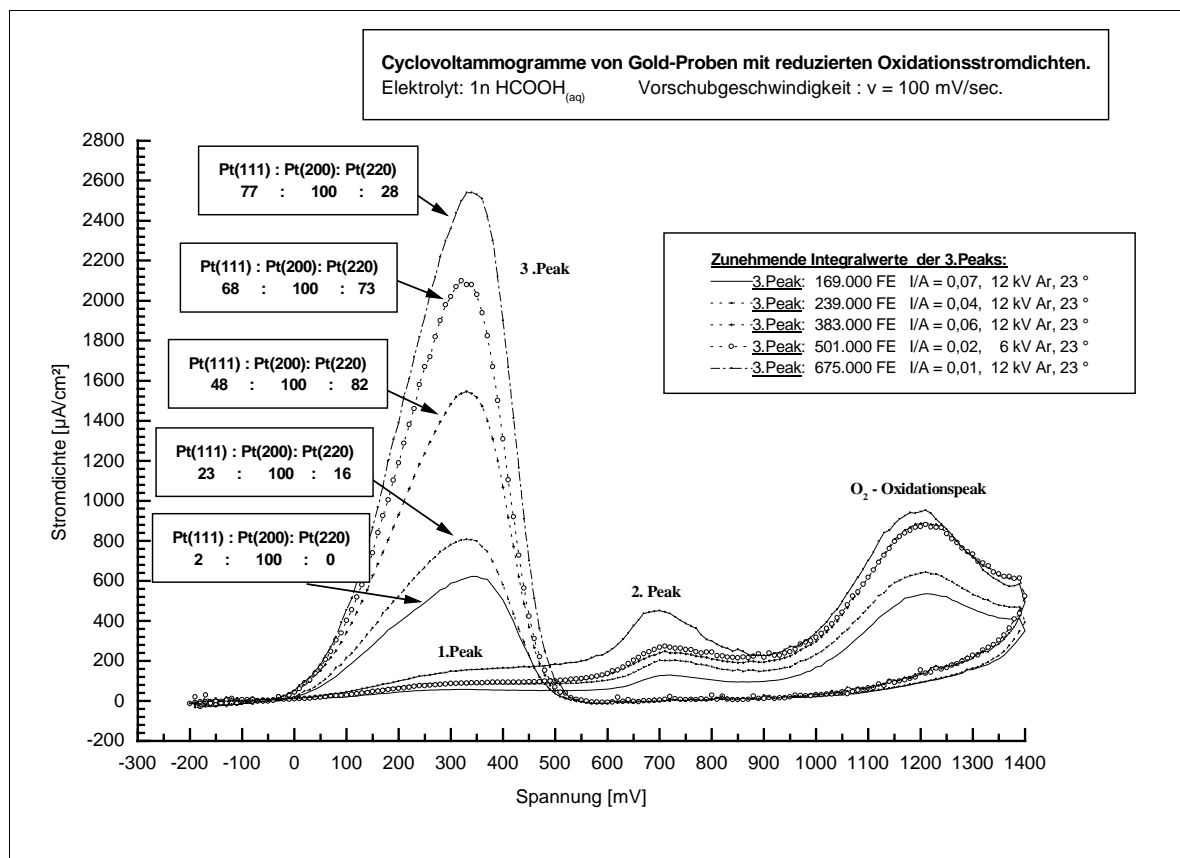


Abbildung 85: Zykelvoltammogramme von platinbeschichteten Gold-Proben mit reduzierten Oxidationsstromdichten.

Wie bei den Pt-Graphit-Proben auch, beeinflussen die Vorzugsorientierungen in den Platinschichten neben dem Peak-Größenverhältnis 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak auch das Flächenverhältnis 1.Peak zu 2.Peak.

In Abbildung 86 ist der Kurvenausschnitt der Platin-Referenzelektrode im Hinlauf der Ameisensäureoxidationsreaktion vergrößert dargestellt. Das Verhältnis der beiden Peaks beträgt ca. 1: 1. Darunter ist in Abbildung 87 der Kurvenausschnitt des Potentialhinlaufes der IBAD-Proben auf Gold von Abbildung 85 vergrößert dargestellt. Die Reduzierung des 1.Peaks bei ca. 300 mV, ist deutlich zu erkennen. Zusätzlich ist der 2.Peak überproportional erhöht.

Die Ursachen für die Reduzierung des 1.Peaks sind dieselben, die bei den Graphit-Proben bereits erläutert wurden (Kapitel 4.4.6.1). Zum einen wird der 1.Peak von der Reduzierung des Anteils der Platin(111)-Ebene beeinflusst. Zum anderen ist die Platin(200)-Ebene bei allen Gold-Proben stark erhöht. Bei fast allen Proben ist sie Hauptreflex (Kapitel 4.1.2 und 4.1.5). Hierdurch überlagert sich der reaktionsblockierende Einfluß dieser Ebene bis ca. 600 mV im Potentialhinlauf mit dem Reaktionspeak bei 300 mV SCE und führt zu einer Verkleinerung des 1.Peaks.

Bei allen Gold-Proben, gleich welcher Herstellungsparameter, sind die Kristallebenen Platin(220) und Platin(200) anteilig erhöht (Kapitel 4.1.2 bis 4.1.5). Als Konsequenz hieraus wird der charakteristische Peak dieser beiden Ebenen bei ca. 700 mV im Hinlauf bei allen Gold-Proben deutlich erhöht.

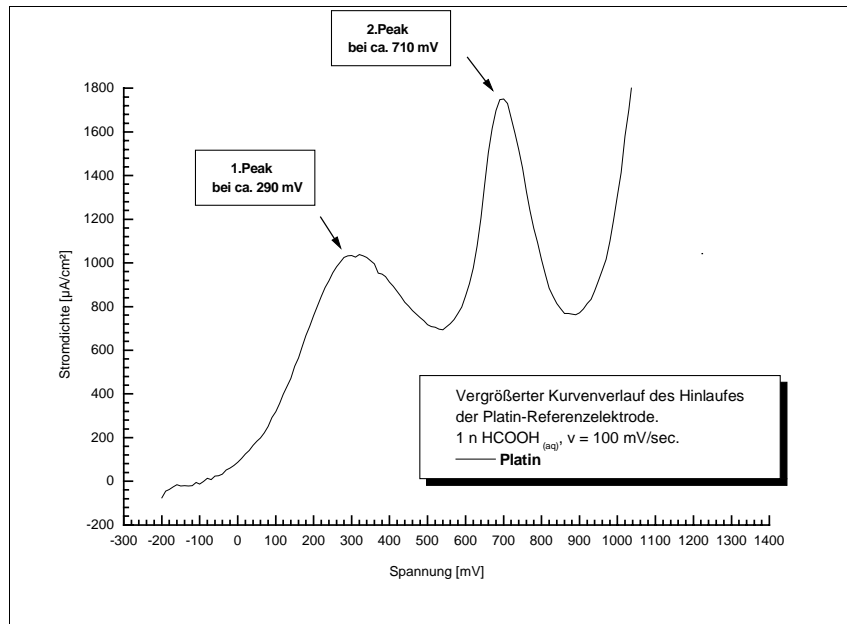


Abbildung 86: Größenverhältnis der beiden ersten Oxidationspeaks bei der Platin-Referenzelektrode. Dargestellt ist der 5. Zyklus.

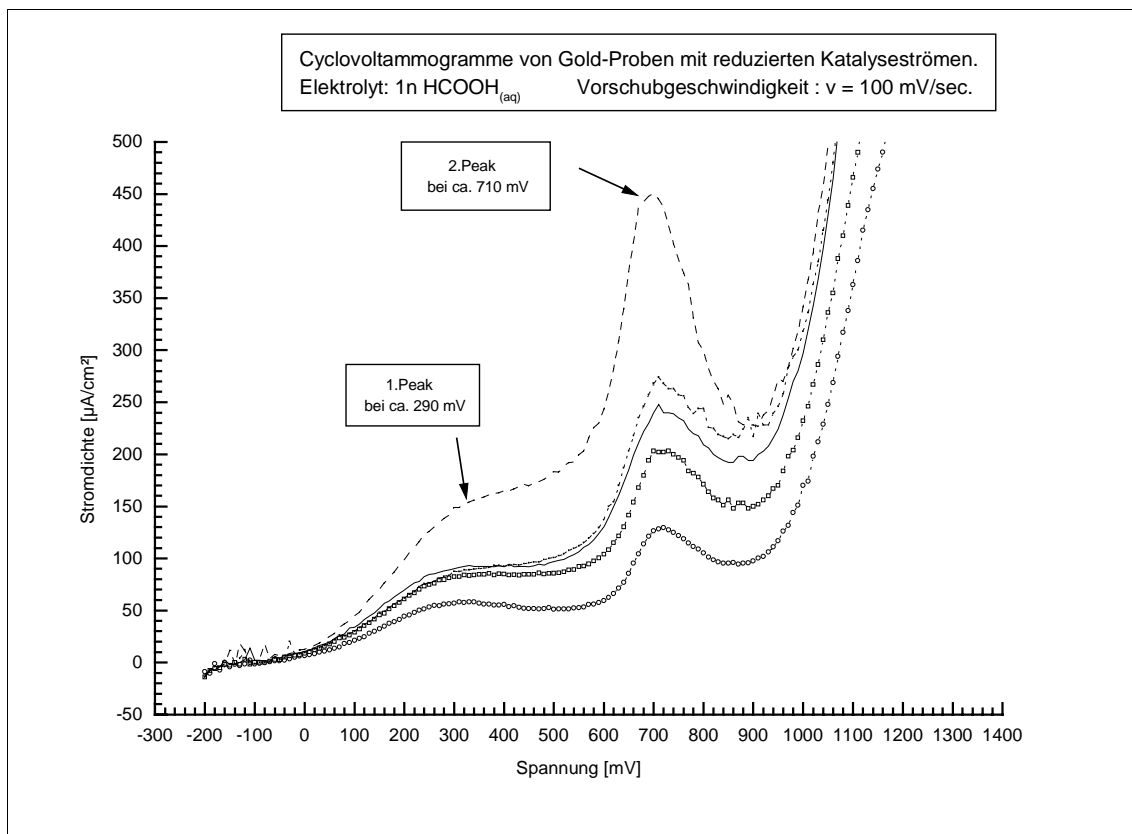


Abbildung 87: Vergrößerter Kurvenausschnitt der Cyclovoltammogramme der platinbeschichteten Gold-Proben von Abbildung 85.

Reduzierung des 1.Peaks und Erhöhung des 2.Peaks sind deutlich zu erkennen.

4.4.6.3 Auswertung der platinbeschichteten Titan-Proben

Die Kurvenbilder der platinbeschichteten Titan-Proben mit stark reduzierten Integralwerten für die 3.Peaks stellen sich auf drei verschiedene Arten dar (Abbildung 88 und 89).

Zur Veranschaulichung sind wiederum die Kristallebenenverteilungen der Pt-Titan-Proben mit Pfeilen dem jeweiligen Kurvenbild in Abbildung 88 und 89 zugeordnet. Die Integralwerte der 3.Peaks und die Herstellungsparameter der Proben stehen in den Legenden.

Bei dem ersten Kurvenbild fehlen der 1.Peak bei ca. 300 mV SCE und der 2.Peak bei ca. 700 mV SCE vollständig. Bis ca. 850 mV sind alle Oberflächenreaktionen blockiert. Statt dessen ist eine Schulter ab 900 mV vorhanden, welche in den O₂-Oxidationsbereich hineinreicht (dickgestrichelte Kurvenlinien in Abbildung 88 und 89).

Bei der zweiten Art des Kurvenbildes ist im Potentialhinlauf bis zum Erreichen des O₂-Oxidationspeaks weder ein deutlicher 1.Peak noch ein deutlicher 2.Peak zu erkennen, lediglich eine erhöhte Stromdichte der Kurvenlinie (dünngestrichelte Kurvenlinie in Abbildung 89).

Das dritte Kurvenbild zeichnet sich durch eine vollständige Blockierung aller Oxidationsreaktionen bis in den Bereich der Sauerstoffoxidation aus. Eine Schulter oberhalb 900 mV fehlt ebenfalls (dünngestrichelte Linie in Abbildung 88).

Das Größenverhältnis 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak hat sich bei allen drei Kurvenverläufen von ca. 3 : 1 des Platinmetall-Referenzwertes auf ca. 1 : 1 verändert.

In diesem Punkt zeigen die Titan-Proben somit Übereinstimmung mit den zuvor erläuterten Pt-Graphit-Proben (Kapitel 4.4.6.1) und den Pt-Gold-Proben (Kapitel 4.4.6.2).

Auch bei Proben mit leicht reduzierten Integralwerten zeigen die Titan-Proben ein übereinstimmendes Verhalten. In Abbildung 90 sind Zyklovoltammogramme von platinbeschichteten Titan-Proben dargestellt, deren Integralwerte sich in Größe und Höhe dem Integralwert des 3.Peaks der Platin-Referenz fast annähern.

In gleichen Umfang wie die Integralwerte der 3.Peaks ansteigen und der 1.Peak wieder in Erscheinung tritt, nähert sich die Kristallebenenverteilung der Titan-Proben der statistischen Reflex-Verteilung der Platinmetall-Referenz an. D.h., wie bei den Graphit- und den Gold-Proben auch wird das Kurvenbild deutlich von den Veränderungen in der Kristallebenenverteilung beeinflusst. Charakteristisch ist wiederum der Zusammenhang zwischen dem Anteil an Platin(111) in der Platinschicht und Größe und Höhe des 1.Peaks bzw. 3.Peaks sowie das Größenverhältnis 3.Peak zum O₂-Oxidationspeak.

Der Einfluß der Platin(111)-Kristallebene auf das elektrochemische Verhalten der Titan-Proben ist somit vergleichbar mit dem Einfluß, den diese Ebene bei den Gold-Proben und den Graphit-Proben aufzeigt.

Die vollständige Blockierung der Reaktionen bis ca. 850 mV bzw. die Potentialverschiebung des 2.Peaks auf einen Potentialwert oberhalb von 900 mV im Hinlauf (Abbildung 88 und 89) bei Proben mit stark reduzierten Umsätzen bzw. stark veränderten Kristallebenenverteilungen wird jedoch nur bei den Titan-Proben beobachtet.

Diese Veränderungen im Kurvenbild müssen auf Vorzugsorientierungen beruhen, welche nur bei den Titan-Proben auftreten. Ein Einfluß durch eine veränderte Oberflächenmorphologie kann vernachlässigt werden, denn die Titan-Proben unterscheiden sich auch bei stark variierten Herstellungsparametern nicht sehr deutlich voneinander (vgl. Abbildung 74+75 in Kapitel 4.3.1).

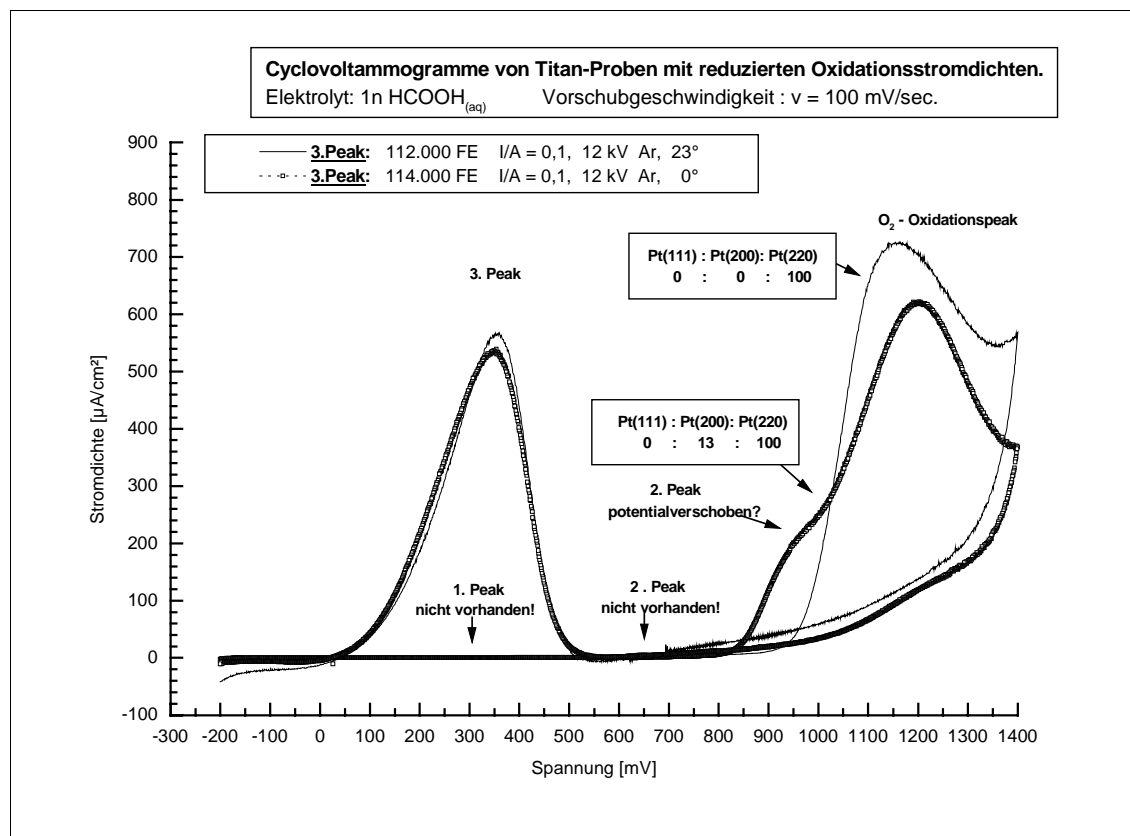


Abbildung 88: Zykelvoltammogramme von platinbeschichteten Titan-Proben mit deutlich reduzierten Oxidationsstromdichten..

Ein Charakteristikum der platinbeschichteten Titan-Proben, welche mit größeren I/A-Verhältnissen und Ionenenergien hergestellt wurden, ist die starke Reduzierung des Reflexes Platin(200) bzw. das vollständige Fehlen dieses Reflexes (vgl. Tabelle 12 in Kapitel 4.1.2 und Tabelle 15 in Kapitel 4.1.4) sowie das Auftreten der Platin(220)-Ebene als Hauptreflex. Ebenfalls charakteristisch für die Titan-Proben ist die gleichzeitig auftretende starke Reduzierung der Ebene Platin(111).

Aus den XRD-Ergebnissen (Kapitel 4.1.2 und 4.1.4) geht somit hervor, daß bei allen Proben oberhalb eines bestimmten Impulseintrages die Platin(111)-Ebene im Rahmen der Meßbarkeitsgrenze völlig aus dem Kristallverband verschwindet. Der Anteil von Platin(111) am elektrokatalytischen Umsatz wird hierdurch extrem gering. Durch die starke Reduzierung der Platin(111)-Ebene und der Platin(200)-Ebene bei den Titan-Proben nimmt die Platin(220)-Ebene daher einen außergewöhnlich großen Anteil in der Platinschicht ein.

Eine solche Zusammensetzung der Platinschichten findet sich nur bei Titan-Proben, welche mit größerem Impulseintrag hergestellt wurden. Diese Proben zeigen dann ein Kurvenbild ohne erkennbaren 1. und 2. Peak (Abbildung 88 und 89). Bei Titan-Proben, deren XRD-Ergebnis einen höheren Anteil an Platin(111) und Platin(200) in der Schicht aufzeigt, ist wieder ein 1. Peak bei 300 mV sowie ein 2. Peak bei ca. 700 mV im Kurvenbild vorhanden (vgl. Abbildung 90).

Als Ursache für die besonderen Kurvenbilder von Abbildung 88 und 89 muß somit die außerordentliche Dominanz der Platin(220)-Ebene in Betracht gezogen werden. Die Platin(220)-Ebene ist, wie in Kapitel 2.1.5 bereits ausführlich erläutert, die zweitreaktivste Ebene im Platingitterverband

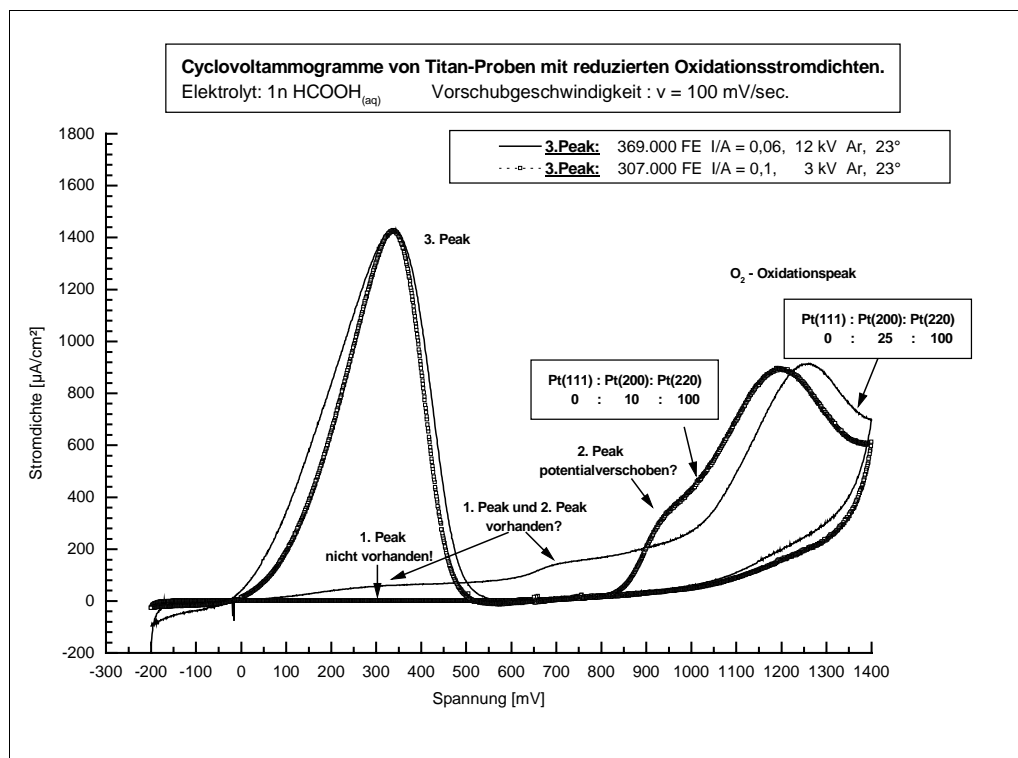


Abbildung 89: Zyklovoltammogramme von platinbeschichteten Titan-Proben mit deutlich reduzierten Oxidationsstromdichten.

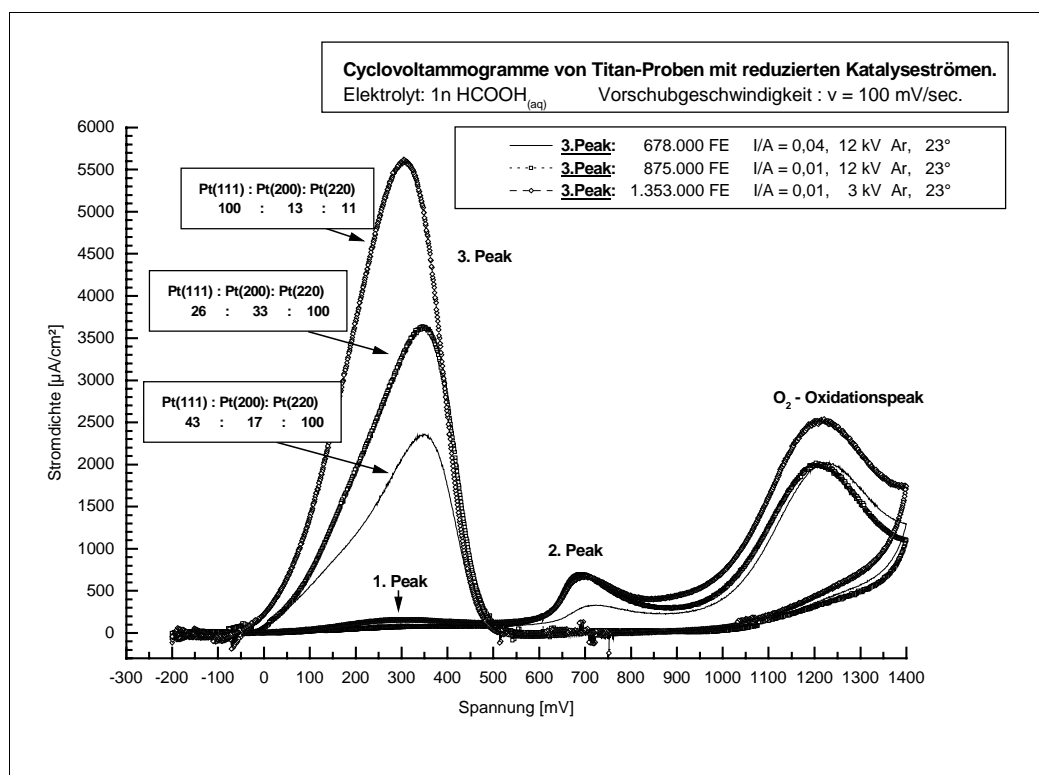


Abbildung 90: Zyklovoltammogramme von platinbeschichteten Titan-Proben mit leicht reduzierten Oxidationsstromdichten.

Sie führt zu einer starken Belegung der Probenoberfläche mit festadsorbierenden Intermediaten, welche bei Einkristallmessungen (Abbildung 5) und bei polykristallinem Platinmetall-Elektrodenmaterial (Abbildung 7) bei ca. 700 mV SCE im Hinlauf oxidativ entfernt werden. Bei den Titan-Proben von Abbildung 88 und 89 handelt es sich jedoch um Platinschichten, deren Kristallgitterverteilungen deutlich von der statistischen Verteilung abweichen. Es ist daher möglich, daß der Potentialwert von ca. 700 mV SCE nicht mehr ausreichend ist. Der Reaktionspeak verschiebt sich zu höheren Potentialwerten bis in den Bereich der Sauerstoffoxidation hinein

4.4.7 . Zusammenfassung der Kurvenauswertung der IBAD-Proben.

Das wichtigste Ergebnis der Kurvenauswertungen der Zyklovoltammogramme ist die Tatsache, daß eine veränderte Kristallebenenverteilung in den modifizierten Platinschichten nicht nur die Gesamtaktivität, sondern auch Details des Kurvenbildes beeinflusst.

Diese Beeinflussung ist unabhängig von der Art des verwendeten Trägermaterials, auf das die Platinschicht aufgedampft ist. Je stärker die entstandene Kristallebenenverteilung von der statistischen Verteilung einer unbehandelten Platinmetalloberfläche abweicht, desto ausgeprägter werden die Effekte im Kurvenbild. Art und Umfang der Veränderungen werden bestimmt von der Aktivität der Kristallebene, bzw. von deren Beitragsgröße am Oxidationsprozess.

Peak-Verhältnisse der Referenz-Elektroden und der IBAD-Proben				
	Verhältnis 1.Peak zu 2.Peak		Verhältnis 3.Peak zu O ₂ -Oxidationspeak	
	Pt_pur	1	1	3
Au_Pt	1	2	3	1
Ti_Pt	1	5	3	1
C_Pt	1	6	23	1
Gold-Proben	1.Peak ist stark zurückgedrängt. 2.Peak ist überproportional erhöht.		Verändert sich mit <u>abnehmenden</u> Oxidationsstromdichtewerten von 3: 1 stetig zu 1: 1.	
Titan-Proben	1.Peak ist stark zurückgedrängt oder fehlt. 2.Peak ist potentialverschoben oder fehlt.			
Graphit-Proben	1.Peak ist stark zurückgedrängt. 2.Peak ist überproportional erhöht.			

Tabelle 34: Übersicht der Größenverhältnisse der Reaktionspeaks im Ameisensäureoxidationszyklovoltammogramm der Referenzen und der IBAD-Proben.

In den IBAD-Platinschichten treten, wie bereits erwähnt, drei Hauptkristallebenen auf. An jeder Ebene laufen definierte elektrochemische Reaktionen ab, deren Stromdichteausbeuten zusammen mit den Beiträgen der anderen Ebenen den oxidativen Umsatz an Ameisensäure bestimmen. Die einzelnen Ebenen leisten hierbei unterschiedlich große Beiträge und die Reaktionen laufen bei unterschiedlichen Potentialwerten ab (vgl. hierzu Abbildung 4-7 und Kapitel 2.1.5). Daher entsprechen die Reaktionspeaks der Zyklovoltammogramme jeweils dem Beitrag einer bestimmten Kristallebene.

Mit der Veränderung der prozentualen Anteile der einzelnen Ebenen im Gitterverband des aufgetragenen Platins durch den IBAD-Prozess wird deren elektrochemischer Beitrag erhöht oder erniedrigt. Dies kommt durch veränderte Integralwerte bzw. veränderte Größenverhältnisse der Reaktionspeaks in den Zyklovoltammogrammen zum Ausdruck.

In Tabelle 34 sind die Peak-Größenverhältnisse der vier Referenzen und die Peak-Größenverhältnissen der IBAD-Proben zusammenfassend dargestellt.

Das veränderte Größenverhältnis 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak charakterisiert den Einfluß des Platin(111)-Anteils. Das Größenverhältnis 1.Peak zu 2.Peak charakterisiert im wesentlichen den Einfluß der beiden Ebenen Platin(220) und (200). Die veränderten

Größenverhältnisse korrelieren mit den Veränderungen in der Kristallebenenverteilung der IBAD-Platinschichten (vgl. Kapitel 4.1) auf folgende Weise:

Je geringer der Anteil an Platin(111) in den Schichten ist, desto stärker verschiebt sich das Verhältnis 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak von ca. 3 : 1 nach ca. 1 : 1.

Gleichzeitig erhöht sich der 2.Peak gegenüber dem 1.Peak als Ergebnis der prozentualen Erhöhung der Ebenen Platin(220) und (200).

Eine Ausnahme in Bezug auf den 2.Peak bilden die Titan-Proben mit stark veränderter Kristallebenenverteilung im Vergleich zur statistischen Kristallebenenverteilung (Abbildung 83 und 84). Bei diesen Proben tritt die reaktive Kristallebene Platin(220) stark in den Vordergrund. Als Erklärung für diesen Sachverhalt wird angenommen, daß der Potentialwert von ca. 700 mV SCE im Hinlauf nicht ausreicht, um die adsorbierten Intermediate oxidativ von der Oberfläche zu entfernen. Daher kann sich der Reinigungsreaktionspeak zu höheren Potentialwerten bis in den Bereich der Sauerstoffoxidation hinein verschieben.

Alle erläuterten zykovoltammetrischen Meßergebnisse beziehen sich auf eine Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100$ mV/sec.

Die untersuchten IBAD-Proben wurden analog den ionenbestrahlten Platinblechen (Kapitel 5.1 und 5.2) jedoch auch mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 10$ mV/sec untersucht, um eine mögliche Abhängigkeit der Zykovoltammogramme von der verwendeten Vorschubgeschwindigkeit zu erfassen.

Deren Einfluß war jedoch vernachlässigbar.

Der Einfluß der kristallographischen Veränderungen zeigte sich in unveränderter Art und Weise durch abweichende Peakgrößenverhältnisse auch bei der geringeren Vorschubgeschwindigkeit. Lediglich die gemessenen Stromdichtewerte waren geringer.

5 Ergebnisse der Ionenbestrahlung von Platinblechen

Durch Ionenbestrahlung von gediegenem Platinblech können Oberflächenstrukturen erzeugt werden, welche durch ihre Form und Gestalt zu veränderter Aktivität bei der elektrochemischen Katalysereaktion führen. Grundgedanke ist die Erhöhung der Aktivität durch Oberflächenvergrößerung, wobei der Einfluß der Mikrostruktur gesondert erfasst wird.

Entsprechend verschiedener Literaturangaben (90, 91) ist es mit Hilfe von Ionenstrahltechniken bereits gelungen, Pyramiden, Spitzen und Kegel neben Korngrenzen und Kratern auf Kupfereinkristalloberflächen zu erzeugen. Hierbei wurden unter anderem Aluminiumoxidpartikel (Größe unter 1 μm) als Maske verwendet, um die entsprechenden Strukturen auf der Kupferoberfläche zu erhalten. Es wurde dabei mit Argonionen von 100 kV Energie und eine Ionendosis von 2×10^{18} T/cm² gearbeitet.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine Bestrahlung mit Argon- und Neonionen verschiedener Energien und Ionendosen (vgl. Tabelle 9 Kapitel 3.3.2). Die Platinoberfläche wurde direkt bestrahlt, ohne eine Maske oder eine Vorbehandlung der Oberfläche (vgl. Kapitel 3.3.1). Es wurde polykristallines Platinmetallblech mit statistischer Kristallebenenverteilung verwendet (Kapitel 3.3).

Neben der Bestimmung von Herstellungsbedingungen für charakteristische Oberflächenstrukturen, war die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der entstandenen Strukturen. Ziel dieser Arbeit.

Hierzu wurde eine Meßreihe mit verschiedenen Ionenstrahlparametern durchgeführt (vgl. Tabelle 9 Kapitel 3.3.2), um den Einfluß der einzelnen Parameter auf die Platinoberflächen zu erfassen. Gearbeitet wurde mit vier verschiedenen Ionenenergien (120 kV, 100 kV, 60 kV und 15 kV). Es stellte sich jedoch heraus, daß die hohen Energien für die Erzeugung von Spitzenstrukturen ungeeignet waren. Die entscheidenden Ergebnisse wurden mit der kleinsten Ionenenergie erzielt. Als Ionendosen wurden drei verschiedene Dosen der Größenordnung 1×10^{18} T/cm², 3×10^{18} T/cm², 5×10^{18} T/cm² verwendet.

Um die Veränderungen der Oberflächentopographie optisch zu erfassen, wurden die ionenbestrahlten Platinbleche unter dem Rasterelektronenmikroskop betrachtet (Kapitel 5.1). Die Erfassung der elektrochemischen Aktivität der bestrahlten Oberflächen erfolgte an Hand von zykl voltammometrischen Messungen (Kapitel 5.2).

Hierfür wurde in einem 1 N Ameisensäure- / 1 N Schwefelsäure-Elektrolyten gemessen und mit 100 mV/sec und 10 mV/sec Vorschubgeschwindigkeit gearbeitet. Im Gegensatz zu den ionenstrahlbeschichteten Proben (IBAD-Proben, Kapitel 4.4) zeigen die zykl voltammometrischen Messungen der ionenbestrahlten Platinbleche im Ameisensäure-Elektrolyten eine ausgeprägte Abhängigkeit von der verwendeten Vorschubgeschwindigkeit (Kapitel 5.2.3 und 5.2.4).

Darüber hinaus wurde in einem 1 N Schwefelsäure-Elektrolyten bei $v = 100$ mV/sec Vorschubgeschwindigkeit vermessen. Die so erhaltenen Deckschichtdiagramme lieferten über den Integralwert des Platinoxiddesorptionspeaks Informationen über die Oberflächenvergrößerung (vgl. hierzu die Erläuterungen in Kapitel 3.3.3).

5.1 Charakterisierung mittels REM

Die entstandenen Oberflächen der ionenbestrahlten Platinbleche wurden rasterelektronenmikroskopisch erfasst. Durch den Vergleich mit dem Oberflächenbild eines Platinbleches ohne Ionenbestrahlung (Abbildung 91) erfolgte die Bewertung des Einflusses der verwendeten Herstellungsparameter. Als Parameter wurden vier verschiedene Ionenenergien bei drei verschiedenen Ionendosen verwendet (Tabelle 9 Kapitel 3.3.2). Der Ioneneinfallswinkel wurde nur bei 15 kV Ionenenergie variiert. Bei den Energien 120 kV, 100 kV und 60 kV erfolgte die Ionenbestrahlung senkrecht zur Oberfläche.

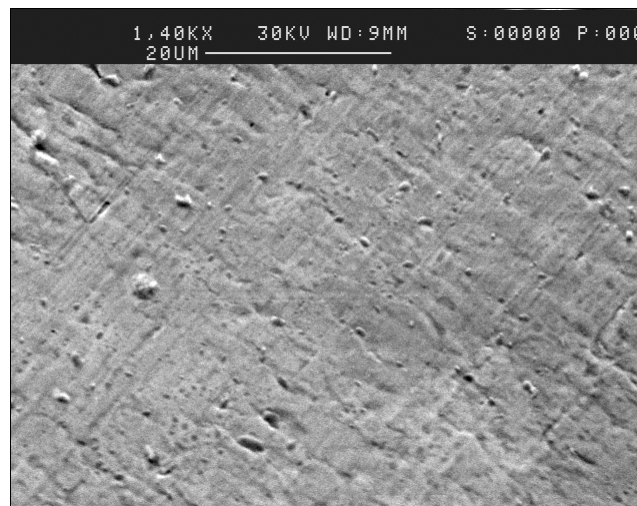


Abbildung 91: Oberfläche eines unbehandelten Platinbleches.

Mit der hohen Ionenenergie 120 kV werden nur raue Oberflächen ohne spezielle Strukturen oder Korngrenzen, Krater oder Rillen erhalten. Dies ist unabhängig von der verwendeten Ionendosis 1×10^{18} T/cm², 3×10^{18} T/cm² oder 5×10^{18} T/cm² und unabhängig von der verwendeten Gasart Neon oder Argon.

Es werden immer Oberflächenbilder entsprechend Abbildung 92 erhalten.

Als Beispiel ist nachfolgend die Oberfläche einer ionenbestrahlten Platinblech-Probe, welche mit 120 kV Energie hergestellt wurde, in zwei Vergrößerungen dargestellt.

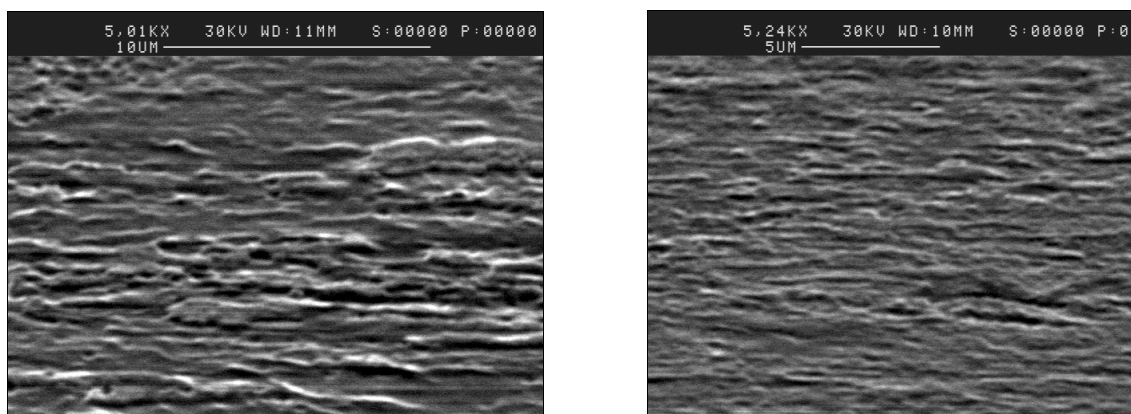


Abbildung 92: Probe: 120 kV Argon, IEW = 0°, ID = 3×10^{18} T/cm². Typisches Oberflächenbild bei 120 kV Ionenenergie, rau ohne Dendritenwachstum.

Bei 100 kV Ionenenergie und senkrechtem Einfall erhält man ebenfalls unabhängig von der verwendeten Ionendosis (1×10^{18} T/cm² bis 5×10^{18} T/cm²) und unabhängig von der Ionengasart Neon oder Argon ein gleiches Oberflächenbild. In der folgenden Abbildung 93 sind exemplarisch zwei Oberflächenbilder einer mit 100 kV Energie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Probe dargestellt. Sie zeigen sehr scharfe Korngrenzen und zwischen diesen Korngrenzen ist die Oberfläche glatt (Abbildung 93 rechts) oder mit Rillen durchzogen (Abbildung 93 links).

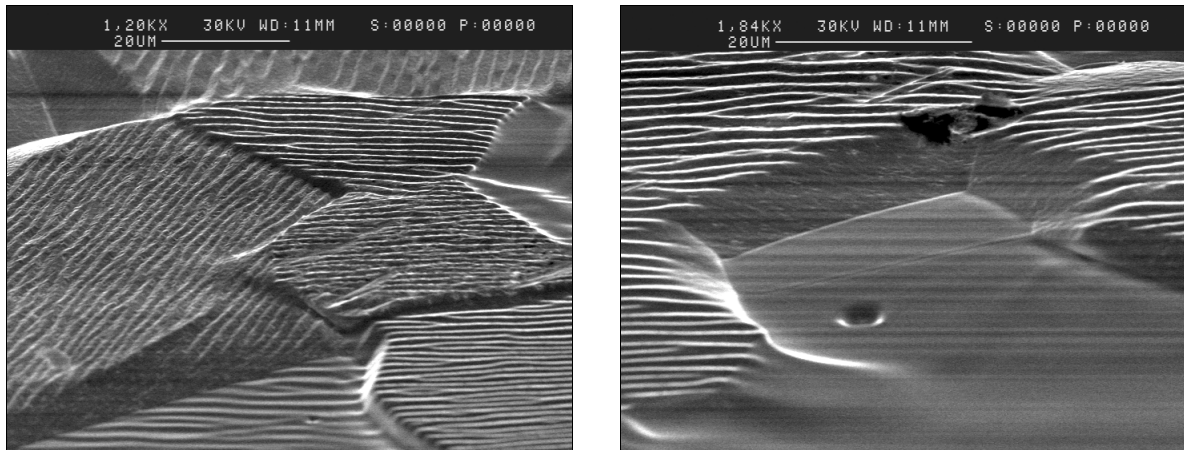


Abbildung 93: Probe: 100 kV Argon, IEW = 0°, ID = 3×10^{18} T/cm². Typisches Oberflächenbild bei 100 kV Ionenenergie mit Korngrenzen und Rillen.

Bei den ionenbestrahlten Platinblech-Proben der Ionenenergie 60 kV macht sich erstmals die verwendete Ionendosis auf die Ausbildung unterschiedlicher Oberflächenbilder bemerkbar. Bei der kleinsten Ionendosis von 1×10^{18} T/cm² entsteht eine Oberfläche mit beginnendem Dendritenwachstum. Das in der unteren Abbildung 94 in zwei Vergrößerungen dargestellte Oberflächenbild wird bei einer Energie von 60 kV und senkrechtem Ioneneinfall und einer Dosis von 1×10^{18} T/cm² mit Argon erhalten.

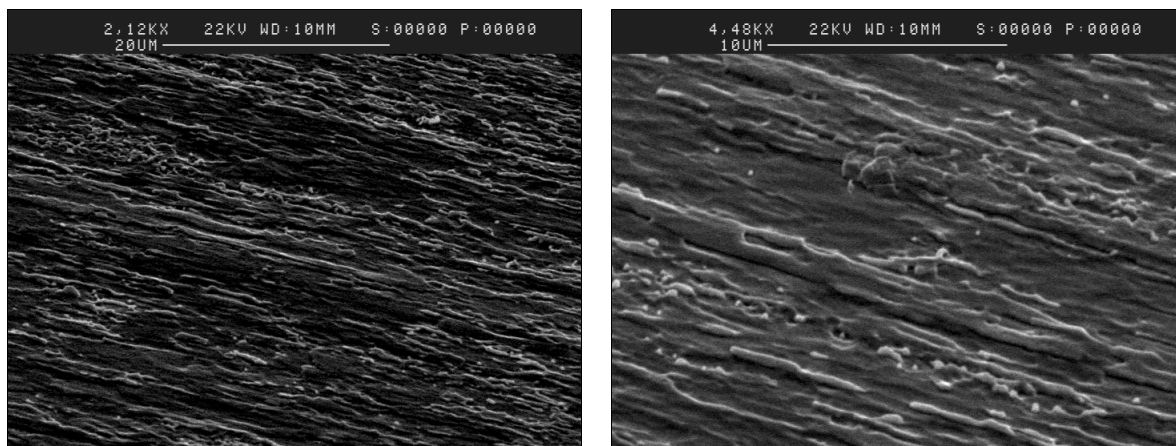


Abbildung 94: Probe: 60 kV Argon, IEW = 0°, ID = 1×10^{18} T/cm². Oberfläche mit beginnendem Dendritenwachstum.

Bei der mittleren Ionendosis $3 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$ wird bei den gleichen Herstellungsparametern (60 kV Argon und senkrechter Ioneneinfall) erstmals eine Struktur mit Spitzen erhalten (Abbildung 95). Diese Spitzen sind ungleichmäßig und nicht flächendeckend über die Oberfläche verteilt. In Abbildung 95 ist das entsprechende Oberflächenbild mit einem internen Maßstab für die Dendritenvermessung dargestellt. Es zeigt, daß die entstehenden Dendriten eine Größe von ca. $2 \mu\text{m}$ besitzen.

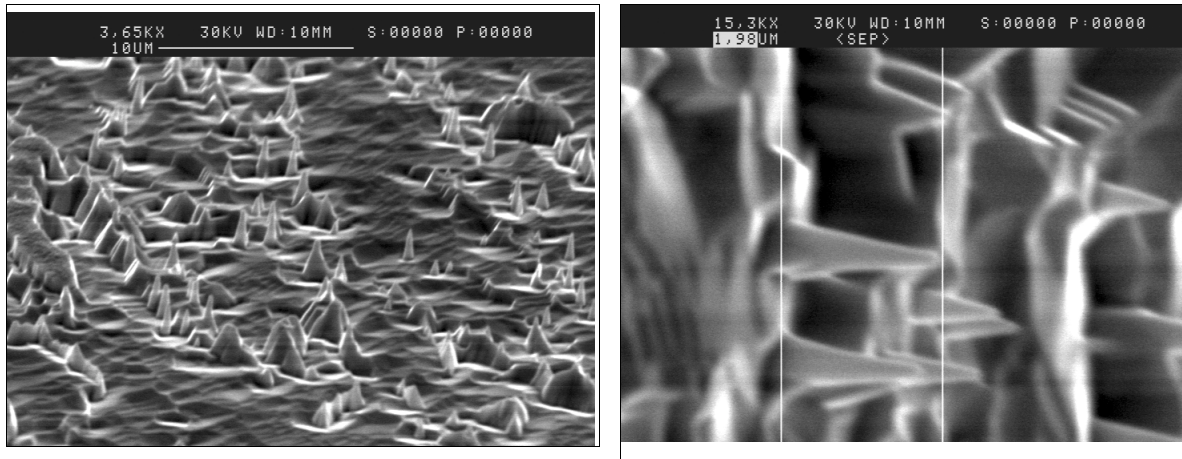


Abbildung 95: Probe: 60 kV Argon, IEW = 0° , ID = $3 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$.

Wird bei den gleichen Herstellungsbedingungen (60 kV Argon und senkrechter Ioneneinfall) die Ionendosis auf $5 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$ erhöht, treten keine weiteren wesentliche topographische Veränderungen auf (Abbildung 96). Man erhält ähnliche Oberflächenbilder, wie der Vergleich der beiden REM-Aufnahmen von Abbildung 96 ($5 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$) mit den beiden REM-Aufnahmen von Abbildung 95 ($3 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$) zeigt. Die Oberfläche ist in beiden Fällen ungleichmäßig mit einer Spitzenstruktur überzogen. Durch die erhöhte Ionendosis sind lediglich die Aufschlagkrater zwischen den Spitzen deutlicher ausgebildet.

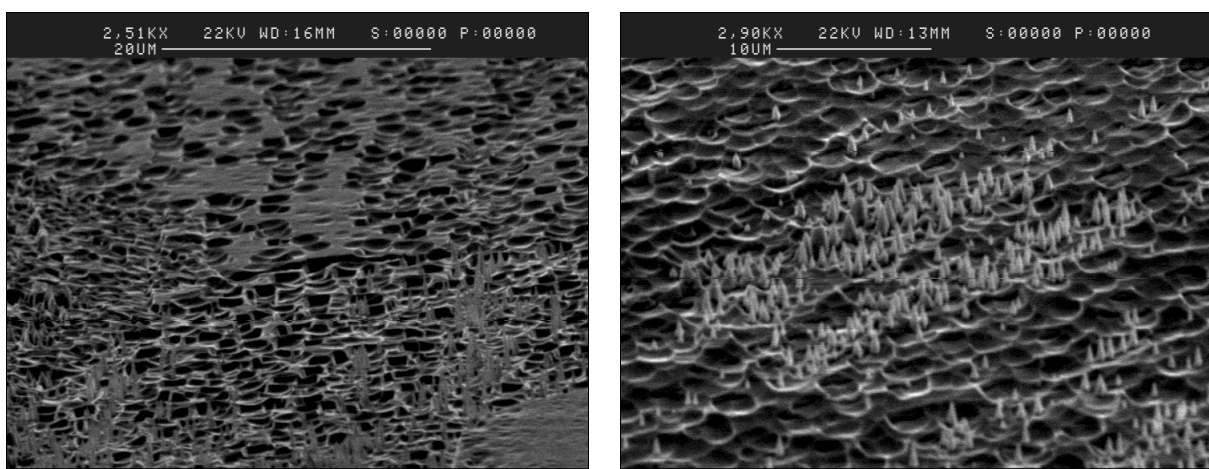


Abbildung 96: Probe: 60 kV Argon, IEW = 0° , ID = $5 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$.

Bei den mit 15 kV Ionenenergie in der institutseigenen IBAD-Anlage hergestellten Platinblechen wurde außer dem Einfluß der Ionendosis noch der Einfluß des Ioneneinfallswinkels auf die Ausbildung einer Oberflächenstruktur untersucht. Hierbei wurde nur Argonionen gearbeitet (Tabelle 9 Kapitel 3.3.2).

Für die mittlere Ionendosis 3×10^{18} T/cm² wurden drei Ioneneinfallswinkel untersucht:

IEW = 0° (senkrechten Ioneneinfall) (Abbildung 98)

IEW = 23° (apparativ vorgegebener Winkel) (Abbildung 97)

IEW = 46° (flacher Ioneneinfall) (Abbildung 97).

Bei der Ionendosis 1×10^{18} T/cm² und 5×10^{18} T/cm² wurde nur der apparativ vorgegebene Winkel 23° betrachtet.

Allgemein ist bei einer Ionenenergie von 15 kV Argon die Ionendosis 3×10^{18} T/cm² für die Erzeugung von Oberflächenstrukturen der entscheidende Parameter. Bei der kleineren Ionendosis 1×10^{18} T/cm² (IEW = 23°) wird das gleiche Oberflächenbild mit beginnendem Dendritenwachstum erhalten, wie es in Abbildung 94 dargestellt ist. Für die Entstehung einer Struktur ist diese Ionendosis bei 15 kV nicht ausreichend.

Bei der größeren Ionendosis 5×10^{18} T/cm² (IEW = 23°) liefert die Energie 15 kV zwar eine Oberflächenstruktur. Diese ist jedoch von abweichender Gestalt (Abbildung 99). Die entstandenen Spitzen sind pyramidal geformt und ca. 1 µm hoch. Die Pyramiden sind in großer Anzahl unregelmäßig über die ganze Oberfläche verteilt. Dazwischen ist die Oberfläche durch Aufschlagkrater aufgeraut.

Ein besonders ausgeprägtes Spitzenwachstum wird, wie bereits erwähnt, bei 15 kV mit der Ionendosis 3×10^{18} T/cm² erzielt. Hierbei unterscheidet sich das Oberflächenbild bei senkrechtem Ioneneinfall (IEW = 0°, Abbildung 98) von dem Oberflächenbild, welches mit den beiden Winkeln 23° und 46° erhalten wird (Abbildung 97). D.h., der Ioneneinfallswinkel beeinflusst die Form der entstehenden Strukturen etwas.

Bei einem Ioneneinfallswinkel von 0° (Abbildung 98) ist die Form der Dendriten nicht lang und dünn sondern eher kegelförmig. Diese Kegel sind ca. 0,5 bis 1 µm hoch und in großer Anzahl unregelmäßig über die Oberfläche verteilt. Dazwischen ist die Oberfläche durch Aufschlagkrater aufgeraut. Die optisch erkennbare Schräglage in Abbildung 98 ist aufnahmetechnisch bedingt. Die Dendrit-Kegel sind tatsächlich senkrecht zur Platinoberfläche aufgewachsen.

Die Oberflächenbilder der mit 23° hergestellten Probe und der mit 46° hergestellten Probe sind sehr ähnlich. Daher ist in Abbildung 97 nur die REM-Aufnahme der 23°-Probe dargestellt. Durch die Winkeländerung von 23° auf 46° wird bei 15 kV und 3×10^{18} T/cm² die Oberflächentopographie kaum beeinflusst.

Der Vergleich der Spitzenstruktur von Abbildung 97 (15 kV Argon, IEW = 23) mit der Oberflächenstruktur von Abbildung 95 (60 kV Argon, IEW = 0°) ergibt, daß die Anzahl der vorhandenen Spitzen bei gleicher Dosis (3×10^{18} T/cm²) bei der kleineren Ionenenergie 15 kV deutlich größer ist und die Spitzen bei der geringeren Energie mit bis zu ca. 3 µm auch etwas größer werden

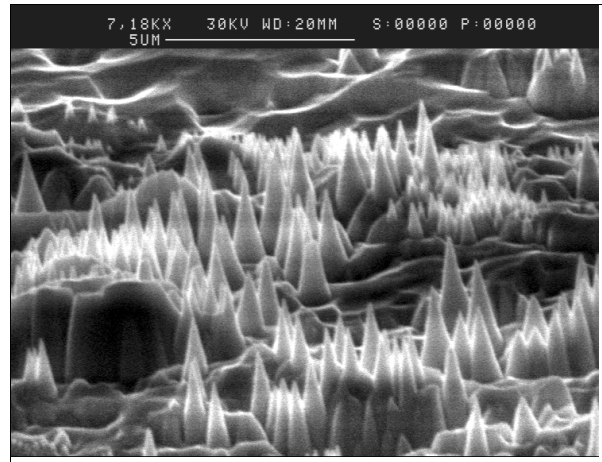
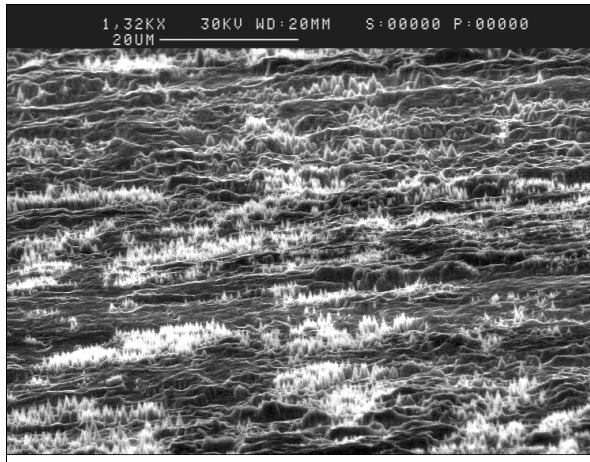


Abbildung 97: Probe: 15 kV Argon, IEW = 23°, ID = 3×10^{18} T/cm².

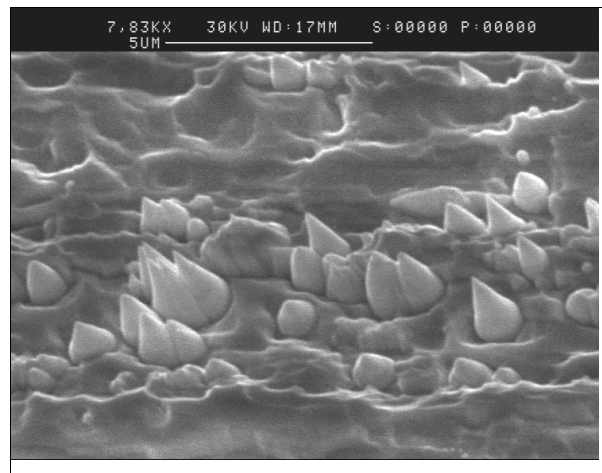
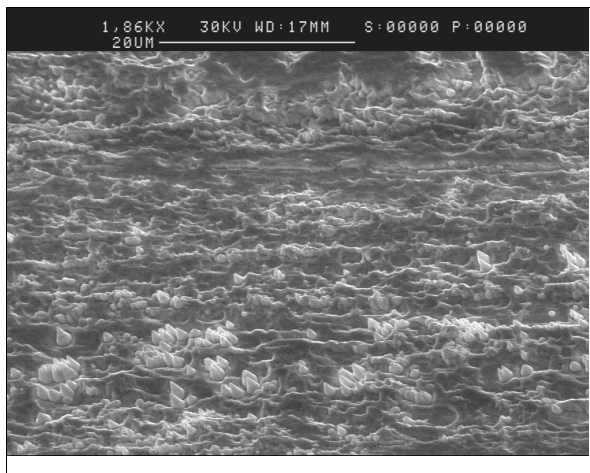


Abbildung 98: Probe: 15 kV Argon, IEW = 0°, ID = 3×10^{18} T/cm².

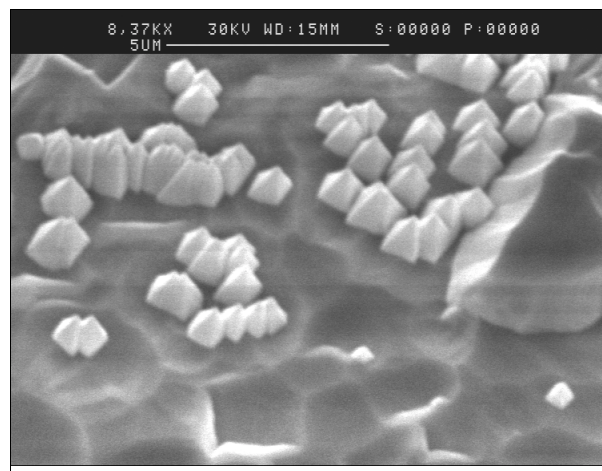
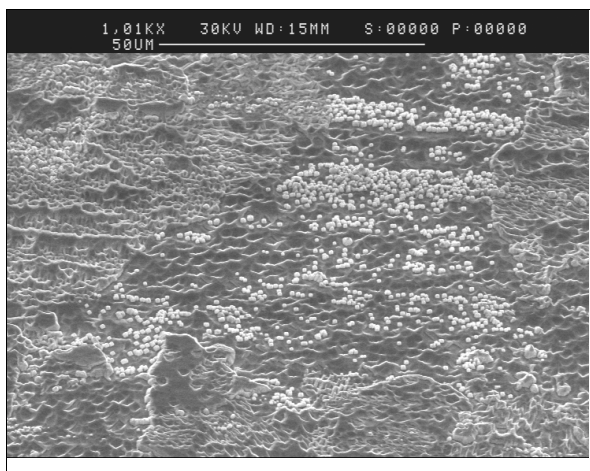


Abbildung 99: Probe: 15 kV Argon, IEW = 23°, ID = 5×10^{18} T/cm².

5.1.1 Zusammenfassung der oberflächenmorphologischen Veränderungen der ionenbestrahlten Platinbleche

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der ionenbestrahlten Platinbleche zeigen, daß für die Herstellung definierter Oberflächenstrukturen bestimmte Bestrahlungsparameter beachtet werden müssen. So sind hohen Energien wie 120 kV und 100 kV für die Ausbildung von Spitzenstrukturen wenig geeignet. Bei einer mittleren und kleineren Energie wie 60 kV und 15 kV wird dann die verwendete Ionendosis zum entscheidenden Parameter.

Zusammenfassend läßt sich für die gezielte Herstellung definierter Oberflächenstrukturen durch Ionenbestrahlung von Platinblechen folgendes feststellen:

*Rauhe Oberflächen ohne Dendritenwachstum:

- bei 120 kV Ionenenergie Argon oder Neon und IEW = 0° (Abbildung 92)

*Stärkere Ausbildung von Korngrenzen und Rillen:

- bei 100 kV Ionenenergie Argon oder Neon und IEW = 0° (Abbildung 93)

*Beginnendes Dendritenwachstum:

- bei 1×10^{18} T/cm² mit 60 kV Argon und IEW = 0° (Abbildung 94)

- bei 1×10^{18} T/cm² mit 15 kV Argon und IEW = 23° (Abbildung 94)

*Erzeugung von Kegelstrukturen:

- bei 3×10^{18} T/cm² mit 15 kV Argon und IEW = 0° (Abbildung 98)

*Erzeugung von Pyramidenstrukturen:

- bei 5×10^{18} T/cm² mit 15 kV Argon und IEW = 23° (Abbildung 99)

*Erzeugung von Spitzen:

- bei 3×10^{18} T/cm² mit 15 kV Argon und IEW = 23° (Abbildung 97)

- bei 3×10^{18} T/cm² mit 15 kV Argon und IEW = 46° (Abbildung 97)

- bei 3×10^{18} T/cm² mit 60 kV Argon und IEW = 0° (Abbildung 95)

- bei 5×10^{18} T/cm² mit 60 kV Argon und IEW = 0° (Abbildung 96)

5.2 Untersuchung der elektrokatalytischen Eigenschaften der ionenbestrahlten Platinbleche

5.2.1 Charakterisierung der Platinblech-Referenz

Die modifizierten Oberflächen der ionenbestrahlten Platinbleche wurden mit Hilfe der Zyklovoltammetrie auf Abweichungen im elektrokatalytischen Verhalten gegenüber unbehandeltem Platinblech untersucht.

Hierbei wurde wiederum die Ameisensäureoxidationsreaktion herangezogen (Kapitel 3.3.3). Zur Erfassung der elektrochemischen Veränderungen werden die Meßergebnisse auf die Werte einer unbehandelten Platinmetall-Referenz bezogen. Diese Referenz wurde, in Kapitel 4.4.1 bereits vorgestellt und in Kapitel 4.3.1 Abbildung 52 als REM-Aufnahme gezeigt.

An dieser Stelle soll jedoch noch einmal auf die elektrochemischen Eigenschaften dieser Bezugselektrode in Bezug auf den Einfluß der verwendeten Vorschubgeschwindigkeit eingegangen werden.

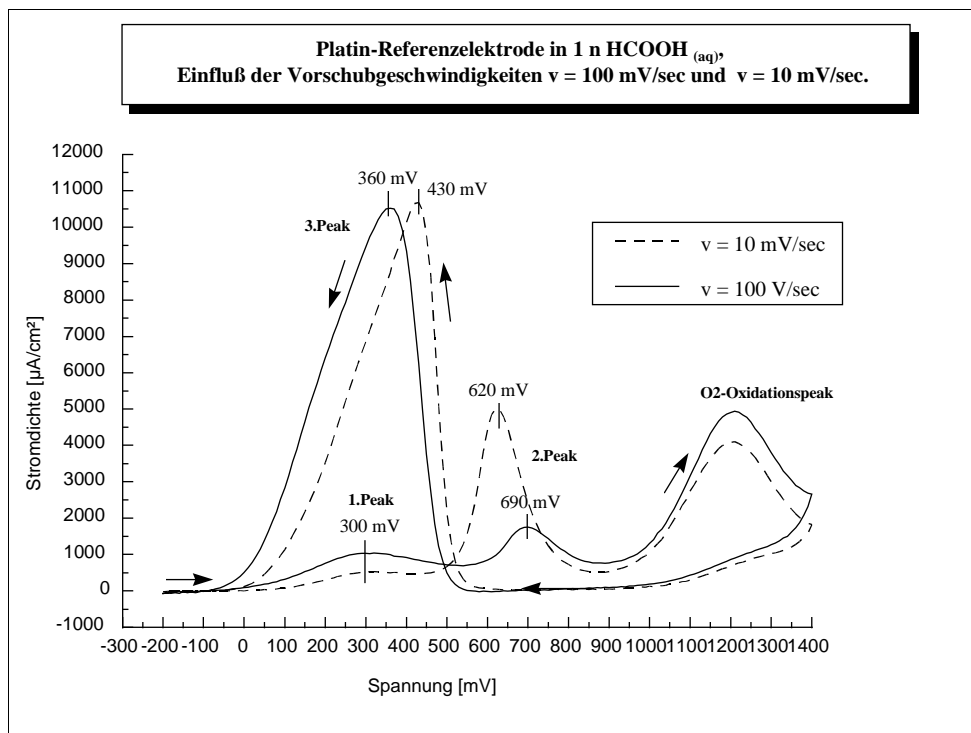


Abbildung 100: Zyklovoltammogramme der Platinmetall-Referenz im Ameisensäure-Elektrolyten bei langsamer und schneller Vorschubgeschwindigkeit.

In Abbildung 100 sind die Kurvenbilder der Referenzelektrode im Ameisensäure-Elektrolyten bei den beiden verwendeten Vorschubgeschwindigkeiten $v = 10 \text{ mV/sec}$ und $v = 100 \text{ mV/sec}$ im Vergleich dargestellt.

Man erkennt, daß die Kurvenform erhalten bleibt. Die Potentiallagen der Peakmaxima sind jedoch verschoben. Der 3. Peak wird von 360 mV ($v = 100 \text{ mV/sec}$) nach 430 mV ($v = 10 \text{ mV/sec}$) verschoben und der 2. Peak wird von 690 mV ($v = 100 \text{ mV/sec}$) nach 620 mV ($v =$

10 mV/sec) verschoben. Bei einer geringeren Vorschubgeschwindigkeit rücken die Peakspitzen der Platinmetall-Referenz somit näher zusammen (vgl. hierzu Tabelle 35).

Durch die verwendete Vorschubgeschwindigkeit wird bei der Platinmetall-Referenz außerdem das Größenverhältnis 1.Peak zu 2.Peak beeinflusst. Der 2.Peak zeigt bei der kleineren Vorschubgeschwindigkeit deutlich erhöhte Stromdichtewerte. Umgekehrt wird der 1.Peak bei ca. 300 mV im Hinlauf bei $v = 10$ mV/sec in Größe und Höhe reduziert.

Als Ursache für diese Peakreduzierung bei ca. 300 mV SCE kann angenommen werden, daß aufgrund der geringeren Meßgeschwindigkeit die Belegung der reaktiven Platin-Ebenen (220) und (200) (vgl. hierzu die Erläuterungen in Kapitel 2.1.5) mit blockierenden Intermediaten erheblich zugenommen hat. Für diese Tatsache spricht, daß der 2.Peak überproportional erhöht ist. Dieser Peak bei ca. 690 mV SCE ($v = 100$ mV/sec) bzw. 620 mV SCE ($v = 10$ mV/sec) im Potentialhinlauf entspricht Oberflächenreaktionen, bei denen an der Platinoberfläche adsorbierte Intermediate oxidativ entfernt werden.

Der Vergleich dieses Peak mit dem O₂-Oxidationspeak in Abbildung 100 bestätigt ebenfalls, daß der 2.Peak durch die verringerte Geschwindigkeit überproportional erhöht wird. Bei der schnellen Vorschubgeschwindigkeit ($v = 100$ mV/sec) erreicht der 2.Peak ca. ein Drittel der Peakhöhe des O₂-Oxidationspeak, wohingegen bei der langsamen Vorschubgeschwindigkeit ($v = 10$ mV/sec) beide Peaks ca. die gleiche Höhe erreichen.

Durch die verringerten Vorschubgeschwindigkeit wird jedoch nicht nur im Potentialhinlauf die Platinoberfläche stärker mit blockierenden Intermediaten belegt.

Das Fehlen der Schulter bei ca. 200 mV SCE im Rücklauf des 3.Peaks bei $v = 10$ mV/sec, deutet darauf hin, daß nach Durchlaufen des Sauerstoffbereiches die Oberfläche im Potentialrücklauf wieder mit Intermediaten belegt wird. Diese Schulter kann aufgrund von Einkristallmessungen (Abbildung 7 Kapitel 2.1.5) der Platin(200)-Ebene zugeschrieben. Sie ist im verwendeten polykristallinen Platinmetallblech die reaktivste Ebene und wird daher von blockierenden Intermediaten am stärksten gehemmt.

Die Platin(111)-Ebene, als die eigentliche Hauptreaktionsebene des 3.Peaks, weist, im Gegensatz hierzu, die geringste Reaktivität auf, da sie von blockierenden Intermediaten kaum belegt wird. Als Konsequenz hieraus werden Integralwert und Höhe des 3.Peaks von der verwendeten Vorschubgeschwindigkeit nur wenig beeinflusst.

	Potentiallage $v = 100$ mV/sec	Potentiallage $v = 10$ mV/sec	Peak-Verschiebung
3.Peak	360 mV	430 mV	Erhöhung um 70 mV
2.Peak	690 mV	620 mV	Erniedrigung um 70 mV
1.Peak	300 mV	300 mV	unverändert

Tabelle 35: Einfluß der Vorschubgeschwindigkeit auf die Potentiallagen der Reaktionspeaks der Platin-Referenzelektrode im Ameisensäure-Elektrolyten.

Bei Zyklovoltammogrammen tritt allgemein der Effekt auf, daß die Stromdichtewerte der Reaktionspeaks beginnend bei 1. Zyklus zunächst langsam zunehmen und dann ab einer bestimmten Zyklenzahl konstant bleiben. Grund hierfür ist ein Reinigungseffekt durch die ablaufenden Oberflächenreaktionen. Oberflächenbelegungen aller Art werden reaktiv entfernt. Bei deckungsgleichen Zyklen ist die Oberfläche von unerwünschten Belegungen gereinigt und es laufen nur noch die elektrolytbedingten Oxidations- und Reduktionsreaktionen ab.

Bei der Vorschubgeschwindigkeit $v = 100$ mV waren die Zyklen bei allen Beschleuniger-Proben ab dem 4. Zyklus deckungsgleich. Für die Auswertungen wurde daher immer der 5. Zyklus herangezogen (Kapitel 5.2.3 und 5.2.4).

Bei der geringen Vorschubgeschwindigkeit $v = 10$ mV/sec wurden die Stromdichtewerte der Platin-Referenzelektrode noch bis zum 9. Zyklus größer. Erst dann waren die Zyklen deckungsgleich.

Die ionenbestrahlten Platinblech-Proben zeigten bei $v = 10$ mV/sec ein abweichendes Verhalten (Kapitel 5.2.3). Beginnend beim 1. Zyklus wurden die Stromdichtewerte stetig kleiner und erst ab dem 18. Zyklus waren die Zyklen deckungsgleich. Für die Auswertungen bei $v = 10$ mV/sec wurden daher immer die Werte des 18. Zyklus sowohl den ionenbestrahlten Platinblech-Proben als auch bei der Referenz-Elektrode verwendet (Kapitel 5.2.3).

5.2.2 Ergebnisse der katalytischen Messungen der ionenbestrahlten Platinblech-Proben

Die Untersuchung der relativen katalytischen Aktivität der ionenbestrahlten Platinblech-Proben erfolgte, wie bereits erwähnt, an Hand der Ameisensäureoxidationsreaktion bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100 \text{ mV/sec}$ (vgl. Kapitel 3.3.3). Meßtechnik und Auswertungsprinzip sind identisch mit den elektrokatalytischen Untersuchungen der IBAD-Proben (Kapitel 4.4), so daß die Integralwerte des Hauptreaktionspeaks (3.Peak) und die Kurvenbilder beider Probenarten direkt miteinander verglichen werden können.

Für die Erfassung der Vergrößerung der bestrahlten Platinoberflächen werden, wie bei den IBAD-Proben auch (Kapitel 4.4.2- 4.4.4) die Platinoxiddesorptionspeakintegrale PtO verwendet, bzw. die auf den 3. Peak bezogenen prozentualen PtO-Werte (vgl. hierzu auch die Erläuterungen von Kapitel 3.1.3. und 4.4.1).

Die Bewertung der elektrochemischen Meßergebnisse erfolgt durch Vergleich mit den Daten einer unbestrahlten Platinmetall-Elektrode.

Die Ergebnisse werden im folgenden, geordnet nach der Ionenenergie mit der sie hergestellt wurden, erläutert. Zuerst werden die Ergebnisse der Proben von 120 kV bzw. 100 kV vorgestellt (Abbildung 101 und Tabelle 36). Dann folgen die Ergebnisse der 60 kV-Proben (Abbildung 102 und Tabelle 37) und zuletzt werden die Ergebnisse der 15 kV-Proben (Abbildung 103 und Tabelle 38) dargelegt.

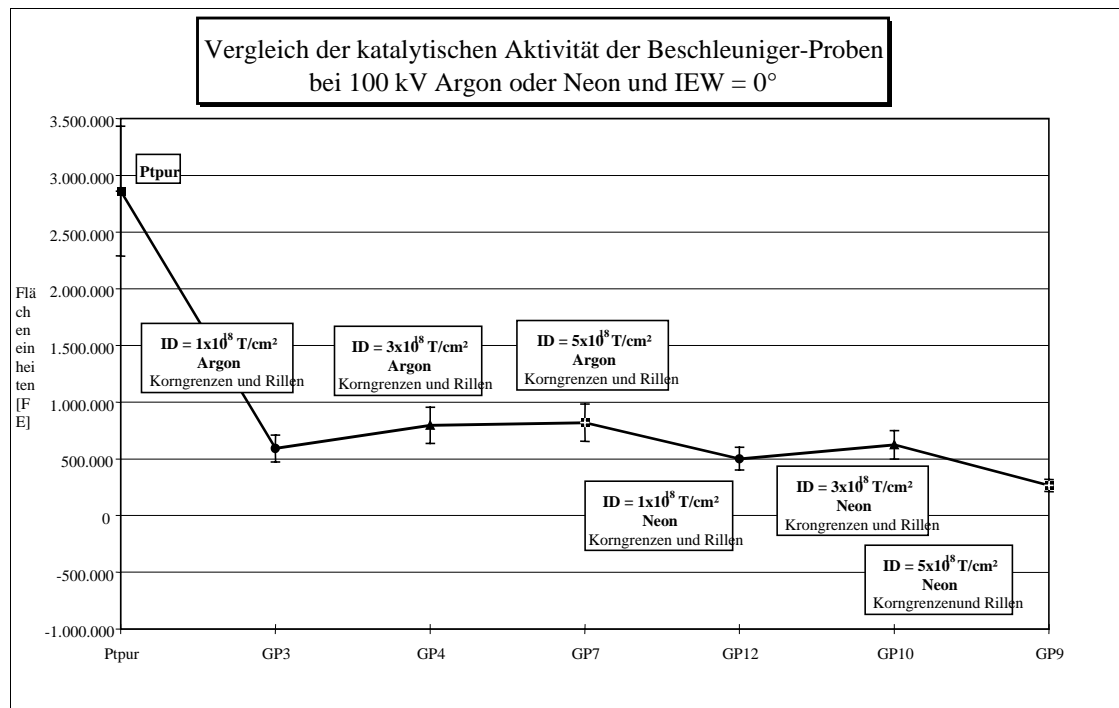


Abbildung 101: Vergleich der Oxidationsintegralwerte der 3.Peaks der mit 100 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben.

Die elektrochemischen Meßergebnisse der mit 120 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlte Platinblech-Proben (Abbildung 92) sind fast identisch mit den Ergebnissen der mit 100 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben. Sie werden daher nicht gesondert erläutert. In Abbildung 101 sind die Integralwerte der ionenbestrahlten Platinblech-Proben der Ionenenergie 100 kV graphisch dargestellt.

In einer nachfolgenden Übersicht sind die Zahlenwerte der 3.Peaks zusammen mit den Werten der entsprechenden Platinoxidationspeakintegrale aufgeführt (Tabelle 36). Außerdem ist der prozentuale Wert des PtO-Integralwertes bezogen auf den Integralwert des jeweiligen 3.Peaks angegeben. Diese prozentualen Angaben erleichtern den Vergleich der PtO-Werte untereinander.

<u>Übersicht</u>							
<u>Katalytische Aktivität - Oberflächenvergrößerung</u>							
FE = Flächeneinheiten; Flächenfehler = +/- 10 %							
	Ptpur (Abbildung 91)	GP3 (Abbildung 93)	GP4 (Abbildung 93)	GP7 (Abbildung 93)	GP12 (Abbildung 93)	GP10 (Abbildung 93)	GP9 (Abbildung 93)
3.Peak	2.870.000FE	592.000 FE	796.000 FE	820.000 FE	502.000 FE	624.000 FE	266.000 FE
PtO-Peak	59.000 FE (PtO ist 2,0% des 3.Peaks)	14.000 FE (PtO ist 2,3% des 3.Peaks)	19.000 FE (PtO ist 2,4 % des 3.Peaks)	21.000 FE (PtO ist 2,5 % des 3.Peaks)	13.000 FE (PtO ist 2,3 % des 3.Peaks)	17.000 FE (PtO ist 2,3 % des 3.Peaks)	8.000 FE (PtO ist 2,4 % des 3.Peaks)

Tabelle 36: Zusammenstellung der Werte von Abbildung 101 der mit 100 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben.

Das für diese Proben typische Oberflächenbild (Kapitel 4.5.1 Abbildung 93) zeigt ausschließlich scharfe Korngrenzen und Rillen. Die PtO-Werte der mit 100 kV hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben von Tabelle 36 liegen alle zwischen 2,3 % und 2,5 %. Sie sind gegenüber der Platinmetall-Referenz (PtO-Wert = 2,0 %) aufgrund der entstandenen Oberflächentopographie leicht erhöht und weisen auf eine Aktivitätserhöhung durch Oberflächenvergrößerung hin.

Die Werte des Hauptoxidationspeaks (3.Peak) bewegen sich zwischen 270.000 FE und 820.000 FE und liegen damit zwischen 10 % und 30 % des Wertes der Platinreferenzelektrode. D.h., die Oxidationsströme sind deutlich reduziert gegenüber einer unbestrahlten Platinoberfläche (Abbildung 91). Die mit Argon hergestellten Proben zeigen hierbei geringfügig größere Werte, als die mit Neon hergestellten Proben.

Die einzelnen in Tabelle 36 angeführten Messungen zeigen also deutlich unterschiedliche Stromdichtewerte, obwohl die Oberflächenvergrößerung und Topographie der einzelnen Proben sehr ähnlich ist. Es müssen somit noch weitere Einflußparameter vorhanden sein, die die Reaktionsumsätze entscheidend beeinflussen. Diese Einflußparameter überkompensieren den Effekt der Oberflächenvergrößerung durch Aufrauung, den alle Integralwerte von Tabelle 36 sind gegenüber der Platinmetall-Referenz deutlich reduziert.

Das gleiche Ergebnis wird für die ionenbestrahlten Platinblech-Proben der Ionenenergie 60 kV erhalten (Tabelle 37 und Abbildung 102).

Die Integralwerte der 3.Peaks liegen zwischen 14 % und 18 % bezogen auf den Platinreferenzwert. Im Rahmen der Fehlergrenzen (+/- 10 %) sind die elektrochemischen Umsätze an den drei mit 60kV hergestellten Proben gleich groß. Sie sind jedoch ebenfalls deutlich reduziert gegenüber dem Platinmetall-Referenzwert.

Im Gegensatz zu den mit 100 kV Ionenenergie hergestellten Beschleuniger-Proben (Abbildung 87) unterscheiden sich die Oberflächentopographien der mit 60 kV Ionenenergie hergestellten Proben je nach verwendeter Ionendosis deutlich voneinander (Kapitel 4.5.1).

Bei den beiden Proben BP3 ($ID = 3 \cdot 10^{18}$ T/cm², 60 kV Argon, Abbildung 95) und BP5 ($ID = 5 \cdot 10^{18}$ T/cm², 60 kV Argon, Abbildung 96) ist eine Spitzenstruktur vorhanden. Durch diese geometrische Oberflächenvergrößerung sind auch die PtO-Werte der beiden Proben deutlich erhöht (PtO-Werte von 4,7 % bzw. 4,9 % gegenüber 2,0 % von Pt_{pur}). Das Vorhandensein

von Spitzen macht sich bezüglich der Größe der Integralwerte (3.Peak) jedoch nur unwesentlich bemerkbar.

Die Ionendosis $1 \cdot 10^{18}$ T/cm² der Probe BP1 ist, bei einer Energie von 60 kV, nicht ausreichend für die Erzeugung einer Oberflächenstruktur aus Spitzen und Kegeln (vgl. Abbildung 94). Der PtO-Wert dieser Probe ist daher nur sehr gering erhöht gegenüber einer unbestrahlten Platinoberfläche (2,2 % gegenüber 2,0 %). Trotz einer fehlenden Oberflächenvergrößerung ist der elektrochemische Umsatz an dieser Platinoberfläche im Rahmen der Fehlergrenzen jedoch nicht geringer, als bei den beiden anderen 60 kV-Proben höherer Ionendosis.

Die Aktivitätserhöhung durch geometrische Oberflächenvergrößerung ist somit anscheinend von untergeordneter Bedeutung für die Größe der auftretenden Oxidationsströme.

Der elektrochemischen Umsätze muß auch bei diesen Proben durch weitere Parameter beeinflusst sein, die den Gesamtreaktionsumsatz dominieren.

Übersicht Katalytische Aktivität - Oberflächenvergrößerung FE = Flächeneinheiten; Flächenfehler = +/- 10 %				
	Pt_pur (Abbildung 91)	BP1 (Abbildung 94)	BP3 (Abbildung 95)	BP5 (Abbildung 96)
3.Peak	2.870.000 FE	398.000 FE	442.000 FE	508.000 FE
PtO-Peak	58.000 FE (PtO ist 2,0% des 3.Peaks)	9.000 FE (PtO ist 2,2 % des 3.Peaks)	21.000 FE (PtO ist 4,7 % des 3.Peaks)	25.000 FE (PtO ist 4,9 % des 3.Peaks)

Tabelle 37: Zusammenstellung der Werte von Abbildung 102 der mit 60kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben.

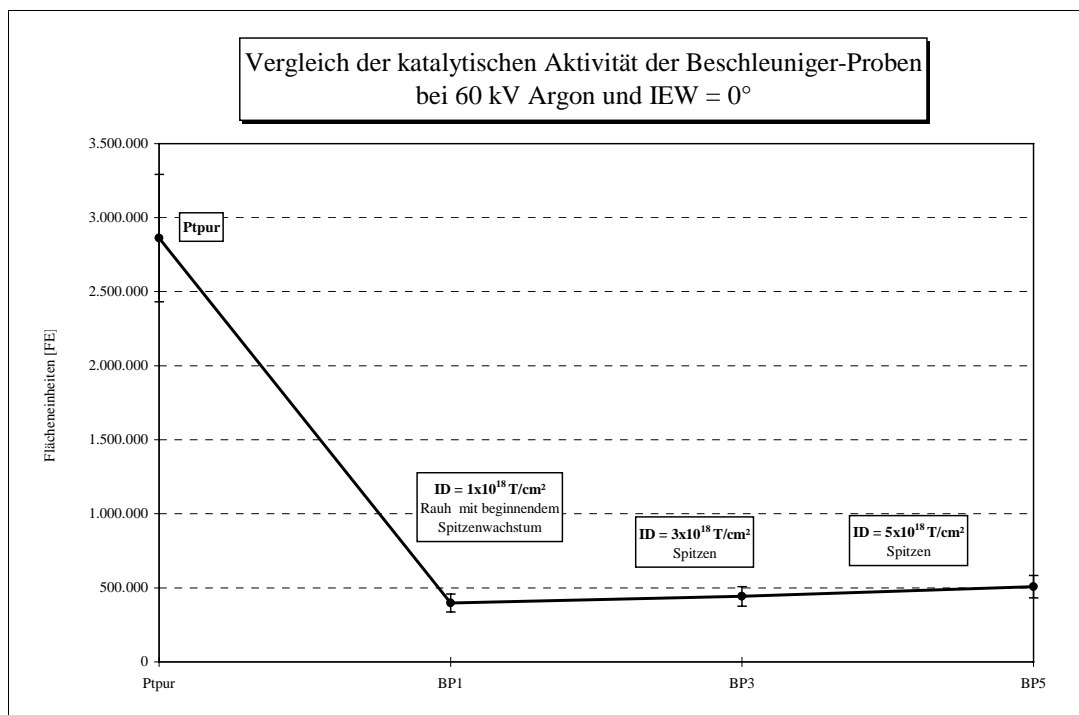


Abbildung 102: Vergleich der Oxidationsintegralewerte der 3.Peaks der mit 60 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben.

Die in der institutseigenen IBAD-Anlage mit Argonionen und 15 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben zeigen ebenfalls ausschließlich reduzierte Oxidationstromdichtewerte (Tabelle 38 und Abbildung 103).

Sie liegen zwischen 8 % und 30 % bezogen auf die Werte der Platinreferenzelektrode und damit in der gleichen Größenordnung, wie die mit 100 kV Ionenenergie (10 % bis 30 % bezogen auf Pt_{pur}) und die mit 60 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben (14 % bis 18 % bezogen auf Pt_{pur}).

Die beiden Proben IP16 (ID = $3 \cdot 10^{18}$ T/cm², IEW = 23°) und IP20 (ID = $3 \cdot 10^{18}$ T/cm², IEW = 46°) besitzen eine ähnliche Oberflächenbeschaffenheit (Abbildung 97) und gleiche PtO-Werte (PtO = 5,1 %). Im Rahmen der Fehlergrenzen besitzen sie auch gleiche elektrochemische Aktivitäten (Integralwerte des 3.Peaks).

Interessanterweise zeigt auch die Probe IP18 (ID = $1 \cdot 10^{18}$ T/cm², IEW = 23°) den gleichen elektrokatalytischen Umsatz, wie die beiden Proben IP16 und IP20, obwohl bei dieser Probe keine ausgeprägte Oberflächenstruktur vorhanden ist (vgl. hierzu Abbildung 94). Der PtO-Wert, als Maß für die Oberflächenvergrößerung, ist daher bei dieser Probe auch deutlich geringer (PtO = 2,2 %), als bei den beiden Proben IP16 und IP20 (PtO = 5,1 %) mit Spitzenstrukturen.

Der Integralwert des 3.Peaks der Probe IP19 (ID = $3 \cdot 10^{18}$ T/cm², IEW = 0°) mit einer kegelförmigen Struktur (Abbildung 98) ist nur halb so groß, wie die Integralwerte von IP16, IP18 und IP20.

<u>Übersicht</u>						
<u>Katalytische Aktivität - Oberflächenvergrößerung</u>						
FE = Flächeneinheiten; Flächenfehler = +/- 10 %						
	Ptpur (Abbildung 91)	IP16 (Abbildung 97)	IP17 (Abbildung 99)	IP18 (Abbildung 94)	IP19 (Abbildung 98)	IP 20 (Abbildung 97)
3.Peak	2.870.000 FE	845.000 FE	228.000 FE	869.000 FE	476.000 FE	829.000 FE
PtO-Peak	58.000 FE (PtO ist 2,0% des 3.Peaks)	43.000 (PtO ist 5,1 % des 3.Peaks)	11.000 FE (PtO ist 4,7 % des 3.Peaks)	30.000 FE (PtO ist 2,2 % des 3.Peaks)	20.000 FE (PtO ist 4,3 % des 3.Peaks)	42.000 FE (PtO ist 5,1 % des 3.Peaks)

Tabelle 38: Zusammenstellung der Werte von Abbildung 103 der mit 15 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben.

Der Integralwert der pyramidalen Strukturen (Abbildung 99) von Probe IP17 (ID = $5 \cdot 10^{18}$ T/cm², IEW = 23°) beträgt nur noch ein Viertel und liefert die kleinsten Werte der betrachteten Probenreihe, obwohl der PtO-Wert dieser Probe recht hoch ist (PtO = 4,7 %).

Es ergibt sich für die ionenbestrahlten Platinblech-Proben der Ionenenergie 15 kV somit ebenfalls die Vermutung, daß weitere Einflußparameter für die Erfassung der elektrokatalytischen Aktivität der modifizierten Platinoberflächen in Betracht gezogen werden müssen.

Ein direkter Zusammenhang zwischen Oberflächentopographie und auftretenden Oxidationsströmen, ist bei allen untersuchten Beschleuniger-Proben nicht zu erkennen.

Eine geometrische Oberflächenvergrößerung (erhöhter PtO-Wert), ist nicht, wie es zu erwarten wäre, verbunden mit einem erhöhten elektrochemischen Umsatz, sondern die Aktivitätserhöhung durch Oberflächenvergrößerung wird überkompensiert.

Hinweise auf die möglichen Einflußparameter liefert die Detailauswertung der Zyklovoltammogramme der ionenbestrahlten Platinblech-Proben im nachfolgenden Kapitel 5.2.3.

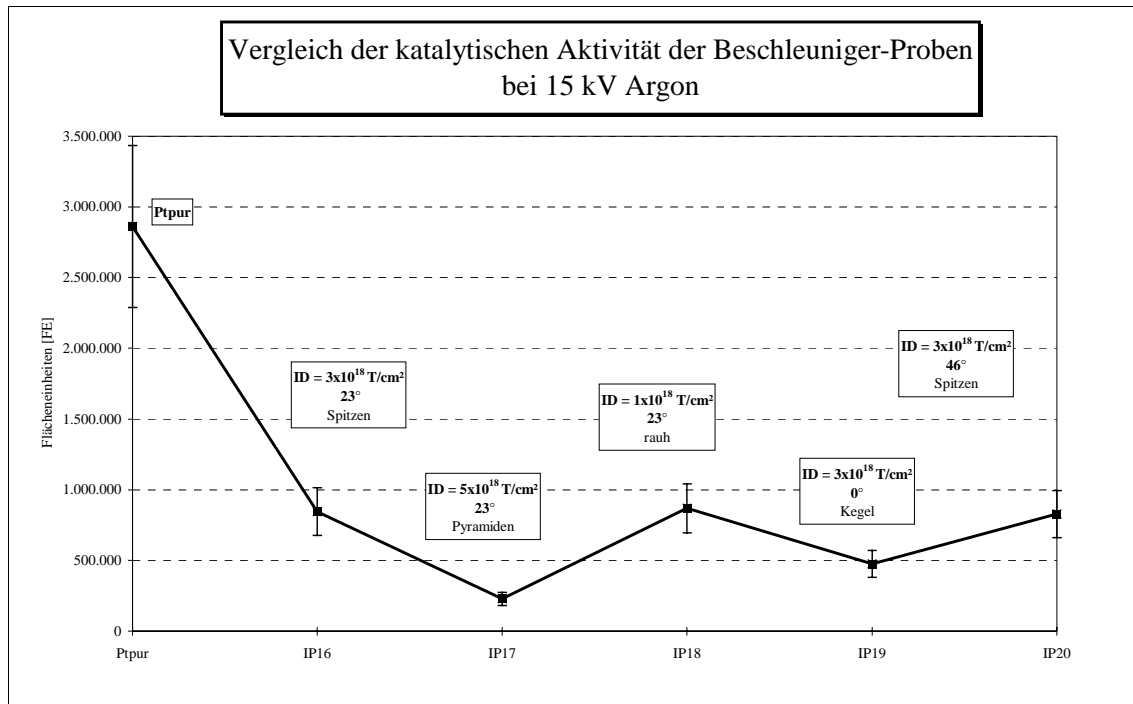


Abbildung 103: Vergleich der Oxidationsintegralewerte der 3.Peaks der mit 15 kV Ionenenergie hergestellten ionenbestrahlten Platinblech-Proben

5.2.3 Ergebnisse der detaillierten Cyclovoltammogramm-Auswertungen der ionenbestrahlten Platinbleche

Im folgenden Kapitel werden die erhaltenen Zyklovoltammogramme in Bezug auf Potentiallage und Flächenverhältnisse der Reaktionspeaks ausgewertet. Hierdurch werden Veränderungen der chemischen Teilreaktionen an den Platinoberflächen erfasst. Es können Aussagen darüber getroffen werden, ob sich die Beiträge der einzelnen Kristallebenen am Reaktionsverlauf verändert haben (vgl. hierzu die Erläuterungen von Kapitel 2.1.5)

In Abbildung 104 sind exemplarisch die Kurvenbilder von drei ionenbestrahlten Platinblech-Proben dargestellt. Die drei Proben wurden mit gleicher Ionendosis und Energie ($ID = 3 \times 10^{18}$ T/cm², 15 kV Argon) aber unterschiedlichem Ioneneinfallswinkel hergestellt. Die Integralwerte der 3.Peaks dieser Proben wurden in Abbildung 103 bereits dargestellt.

Zur Veranschaulichung ist nachfolgend in Abbildung 105 der Kurvenausschnitt des Potentialhinlaufs von Abbildung 104 zusammen mit dem Kurvenausschnitt der Platinmetall-Referenz vergrößert dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß der 1.Peak deutlich zurückgedrängt und der 2.Peak stark überhöht ist. Das Peak-Größenverhältnis von ca. 1 : 1 der Platinmetall-Referenz ist nicht mehr vorhanden. Die Kurvenbilder aller ionenbestrahlten Platinblech-Proben bei $v = 100$ mV/sec zeigen diese charakteristische Veränderung des Größenverhältnisses 1.Peak zu 2.Peak im Potentialhinlauf.

Darüber hinaus verändert sich auch das Peak-Größenverhältnis 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak. Mit abnehmenden Reaktionsumsätzen wird das Flächenverhältnis des 3.Peaks im Vergleich zum O₂-Oxidationspeak immer geringer. Das Verhältnis 3:1 der Referenz (Abbildung 100 in Kapitel 5.2.1) wird von keiner ionenbestrahlten Platinblech-Probe erreicht

Die ionenbestrahlten Platinblech-Proben zeigen in diesem Punkt analoges Verhalten zu den IBAD-Proben, bei denen die Größenverhältnis-Änderung von 3:1 nach 1:1 als charakteristisches Merkmal für eine Platin(111)-Abreicherung in den aufgetragenen Schichten erkannt worden ist (Ergebnis von Kapitel 4.4.7).

Der Vergleich von Abbildung 104 (ionenbestrahlte Platinblech-Proben) mit Abbildung 83 (IBAD-Graphit-Proben, Kapitel 4.4.6.1) bzw. Abbildung 85 (IBAD-Gold-Proben, Kapitel 4.4.6.2) zeigt jedoch, daß bei den ionenbestrahlten Platinblech-Proben die Veränderung dieses Größenverhältnisses in weitaus geringerem Umfang stattfindet. Umgekehrt ist die Überhöhung des 2.Peaks gegenüber dem 1.Peak bei den ionenbestrahlten Platinblech-Proben deutlich ausgeprägter, als bei den IBAD-Proben. (Vergleiche hierzu auch die vergrößerten Kurvenausschnitte in Abbildung 84 und 87 der Graphit-bzw. der Gold-Proben im Vergleich zu Abbildung 105 der ionenbestrahlten Platinblech-Proben).

In diesem Zusammenhang ergibt der Vergleich von Abbildung 104 mit dem Kurvenbild einer unbehandelten Platinmetall-Elektrode (Abbildung 100 in Kapitel 5.2.1) bei $v = 100$ mV/sec, daß bei den ionenbestrahlten Platinblech-Proben die Form der Peaks und das Peak-Größenverhältnis 2.Peak zu O₂-Oxidationspeak mehr dem Referenz-Kurvenbild der Vorschubgeschwindigkeit $v = 10$ mV/sec entspricht, als dem Referenz-Kurvenbild von $v = 100$ mV/sec.

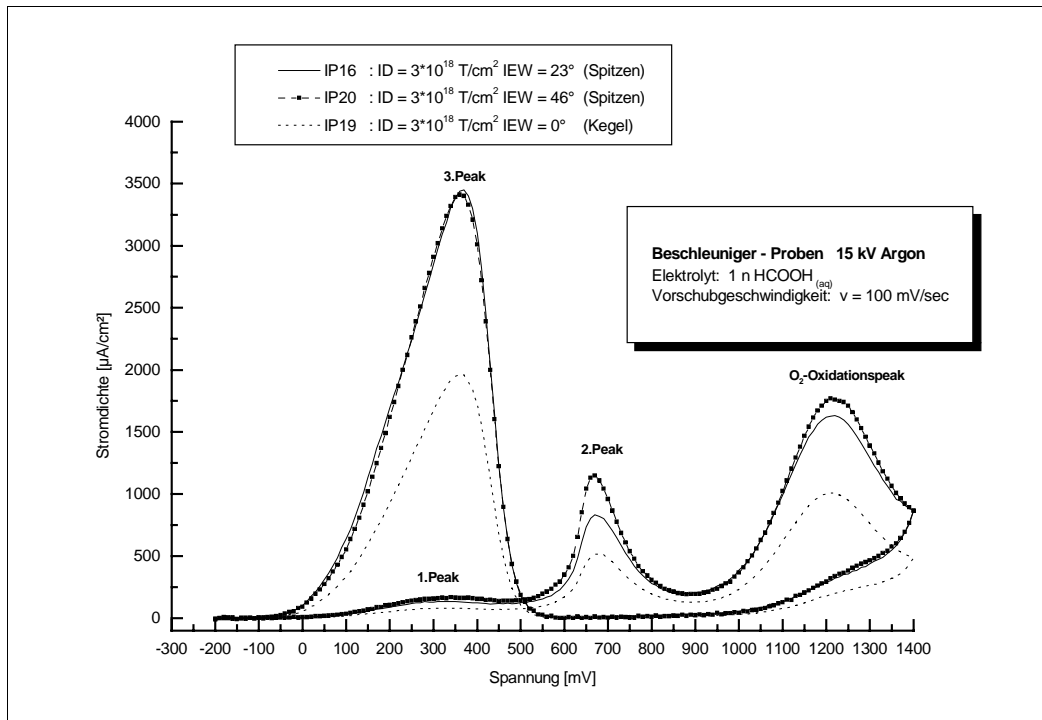


Abbildung 104: Kurvenbilder der ionenbestrahlten Platinblech-Proben von Abbildung 103 im Ameisensäure-Elektrolyten bei $v = 100 \text{ mV/sec}$.

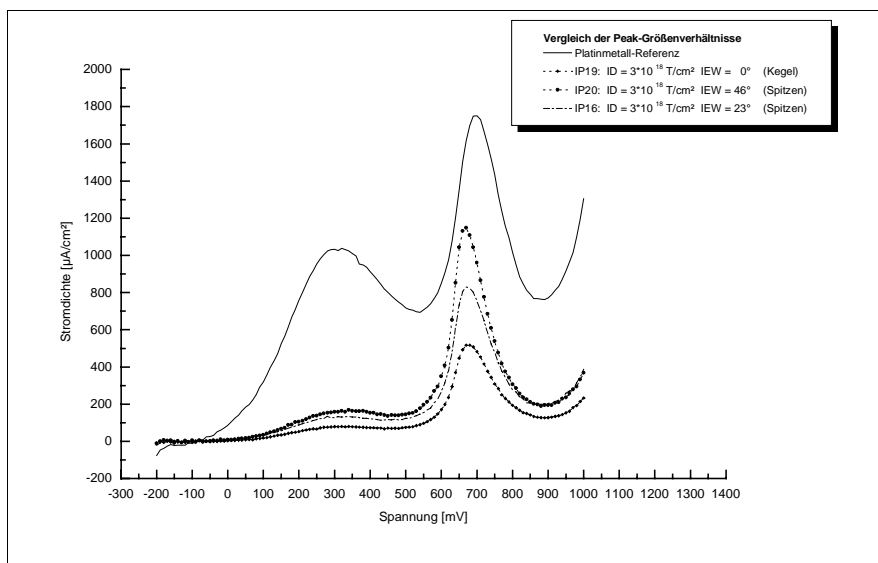


Abbildung 105: Vergrößerter Kurvenausschnitt von Abbildung 104 zusammen mit der Platinmetall-Referenz-Kurve.

Bezogen auf den O_2 -Oxidationspeak ist der 2. Peak bei den ionenbestrahlten Platinblech-Proben überproportional erhöht. Das Verhältnis 2.Peak zu O_2 -Oxidationspeak beträgt ca. 50 % bis 70 %. Dies ist bei der Referenz-Elektrode nur bei $v = 10 \text{ mV/sec}$ der Fall. Bei $v = 100 \text{ mV/sec}$ beträgt es lediglich ca. 30 %.

Bei den ionenbestrahlten Platinblech-Proben treten somit Teilreaktionen bzw. Reaktionsmechanismen der Ameisensäureoxidationsreaktion in den Vordergrund, die bei einer unbehandelten Platinoberfläche erst durch eine verlangsamte Vorschubgeschwindigkeit in Erscheinung treten.

Die Reduzierung des 1.Peaks und die Erhöhung des 2.Peaks deuteten darauf hin, daß sich die Oberflächen der Ionenbestrahlten Platinblech-Proben bereits bei der schnelleren Vorschubgeschwindigkeit im Potentialhinlauf stärker mit blockierenden Intermediaten belegen.

Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen wurden die Proben zusätzlich mit der langsamen Vorschubgeschwindigkeit $v = 10 \text{ mV/sec}$ im Ameisensäure-Elektolyten vermessen.

Hierbei stellte sich eine starke Abhängigkeit der zykovoltammetrischen Kurvenbilder von der verwendeten Vorschubgeschwindigkeit heraus.

Der Kurvenverlauf der Beschleuniger-Proben veränderte sich bei $v = 10 \text{ mV/sec}$ vom 1.Zyklus bis zur Deckungsgleichheit der Zyklen (18.Zyklus) stetig.

Der 1.Zyklus entsprach in Form und Gestalt dem Kurvenbild bei $v = 100 \text{ mV/sec}$ in Abbildung 98, jedoch bei deutlich geringeren Stromdichtewerten. Danach näherten sich die Zyklovoltammogramme von Zyklus zu Zyklus langsam den in Abbildung 106 bis 109 gezeigten Kurvenbildern an. Die Stromdichtewerte nahmen noch weiter ab.

Die in Abbildung 106 bis 109 dargestellten Zyklovoltammogramme entsprechen den beiden Arten von Kurvenbildern, die bei allen Ionenbestrahlten Platinblech-Proben bei $v = 10 \text{ mV/sec}$ im Ameisensäureelektolyten bei deckungsgleichen Zyklen (18. Zyklus) erhalten wurden.

Bezogen auf die Werte einer unbestrahlten Platinmetall-Referenz (Abbildung 100) sind die Stromdichtewerte dieser Proben erheblich reduziert.

In den Kurvenbildern ist das Peakmaximum zu einem höheren Potentialwert verschoben. Der 3.Peak ist stark zurückgedrängt und der 1.Peak bei 300 mV SCE im Hinlauf ist nicht mehr zu erkennen. Diese Kurvenbilder deuten darauf hin, daß die Belegung der Oberfläche mit festadsorbierenden Intermediaten stark in den Vordergrund getreten ist und der Reinigungsreaktionspeak (2.Peak) die Reaktion dominiert. Nach dem Durchlaufen des Sauerstoffbereiches belegt sich die Oberfläche im Rücklauf erneut mit blockierenden Intermediaten, wodurch der Hauptoxidationsreaktionspeak bei 410 bzw. 430 mV SCE (3.Peak) erheblich reduziert wird.

Interpretiert man das Meßergebnis in Richtung einer kristallographischen Veränderung wie bei den IBAD-Proben, so müssen an den Oberflächen der Ionenbestrahlten Platinblech-Proben die reaktiven Ebenen Platin(220) und Platin(200) angereichert sein und die Platin(111)-Ebene muß stark reduziert vorliegen.

In den Abbildungen 108 und 109 zeigt das Kurvenbild der Ionenbestrahlten Platinblech-Proben den 2.Peak und den 3.Peak als fast gleichhohe Peaks. Hierbei ist das Potentialmaximum des 2.Peaks mit 640 mV bzw. 680 mV (statt 620 mV bei Pt_{pur}) weniger verschoben, als bei den beiden anderen Kurvenbildern von Abbildung 100 und 101 (2.Peak bei 820 mV). Der 3.Peak liegt im gleichen Potentialbereich wie bei der Referenz-Elektrode (ca. 430 mV , vgl. Abbildung 100), und der 1.Peak bei 300 mV SCE im Hinlauf ist wiederum nicht zu erkennen.

Dieses Kurvenbild deutet darauf hin, daß sich die Platinoberfläche ebenfalls stark mit Intermediaten belegt, jedoch nicht im gleichen Umfang wie bei den Kurven in Abbildung 106 und 107. Daher ist auch der Hauptreaktionspeak im Rücklauf nicht so stark reduziert. Generell sind die Stromdichtewerte in Abbildung 108 und 109 bedeutend größer, als die Werte von Abbildung 106 und 107 (vgl. hierzu die Maßstäbe der Ordinaten).

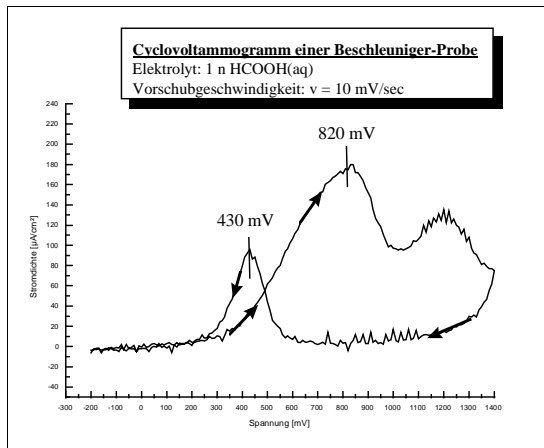


Abbildung 106:

BP1-Probe aus Abbildung 102.

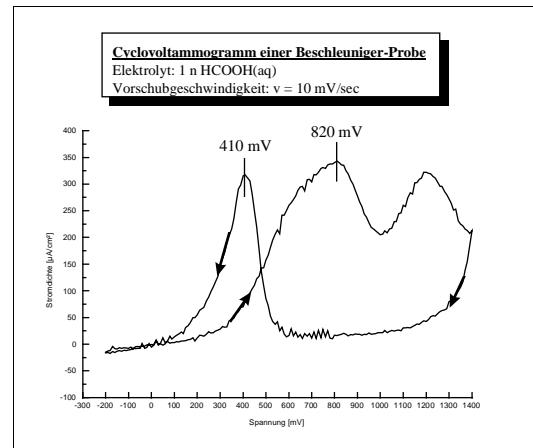
Ar, 60 kV, IEW = 0° , $ID = 1 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$ 

Abbildung 107:

GP3-Probe aus Abbildung 101.

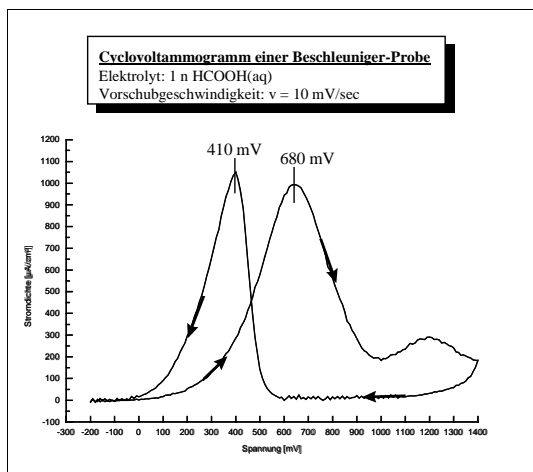
Ar, 100 kV, IEW = 0° , $ID = 1 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$ 

Abbildung 108:

IP16-Probe aus Abbildung 103.

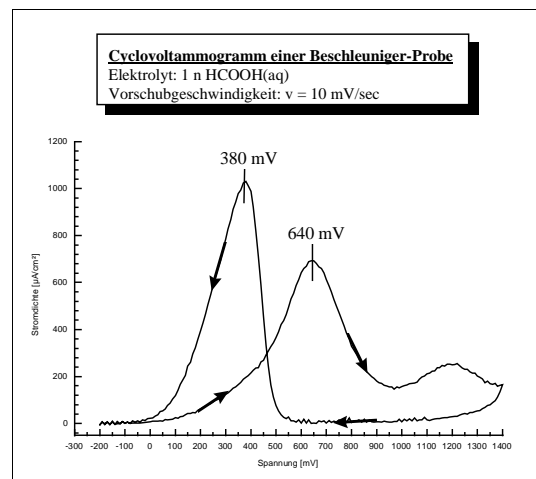
Ar, 15 kV, IEW = 23° , $ID = 3 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$ 

Abbildung 109:

IP18-Probe aus Abbildung 103.

Ar, 15 kV, IEW = 23° , $ID = 5 \times 10^{18} \text{ T/cm}^2$

Wird für die Interpretation der Kurvenbilder von Abbildung 106 bis 109 wiederum eine Veränderung der Kristallebenenverteilung an den Platinoberflächen angenommen, dann sollte sich auch bei diesen Proben der Anteil zu Gunsten der reaktiven Platin(220)-Ebene und der Platin(200)-Ebene verschoben bzw. die statistische Hauptaufwachsrichtung Platin(111) durch den Ionenbeschuss abgereichert haben.

Zusammenfassend kann für die Untersuchung mit geringer Vorschubgeschwindigkeit ($v = 10 \text{ mV/sec}$) für die ionenbestrahlten Platinblech-Proben festgestellt werden:

*** Kurvenbilder entsprechend Abbildungen 106 und 107 werden erhalten bei:**

GP12: Ne, 100 kV ID = 1×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 93, Korngrenzen und Rillen)

GP10: Ne, 100 kV ID = 3×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 93, Korngrenzen und Rillen)

GP 9: Ne, 100 kV ID = 5×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 93, Korngrenzen und Rillen)

GP 3: Ar, 100 kV ID = 1×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 93, Korngrenzen und Rillen)

BP 1: Ar, 60 kV ID = 1×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 94, beginnendes Dendritenwachstum)

BP 3: Ar, 60 kV ID = 3×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 95, Spitzenstruktur)

BP 5: Ar, 60 kV ID = 5×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 96, Spitzenstruktur)

*** Kurvenbilder in der Art von Abbildung 108 und 109 werden erhalten bei:**

GP 4 : Ar, 100 kV ID = 3×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 93, Korngrenzen und Rillen)

GP 7 : Ar, 100 kV ID = 5×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 93, Korngrenzen und Rillen)

IP18 : Ar, 15 kV ID = 1×10^{18} T/cm², IEW = 23° (Abbildung 94, beginnendes Dendritenwachstum)

IP16 : Ar, 15 kV ID = 3×10^{18} T/cm², IEW = 23° (Abbildung 97, Spitzenstruktur)

IP17 : Ar, 15 kV ID = 5×10^{18} T/cm², IEW = 23° (Abbildung 99, Pyramidenstruktur)

IP20 : Ar, 15 kV ID = 3×10^{18} T/cm², IEW = 46° (Abbildung 97, Spitzenstruktur)

IP19 : Ar, 15 kV ID = 3×10^{18} T/cm², IEW = 0° (Abbildung 98, Kegelstruktur)

Die Untersuchung der ionenbestrahlten Platinblech-Proben mit einer geringen Vorschubgeschwindigkeit ($v = 10$ mV/sec) bestätigt somit die Feststellung, die schon aufgrund der Überhöhung des 2.Peaks im Kurvenbild bei $v = 100$ mV/sec getroffen wurde: die modifizierten Platinmetalloberflächen belegen sich verstärkt mit festadsorbierenden Intermediaten.

Die Ursachen für diese verstärkte Belegung ergeben sich aus dem Vergleich der Kurvenbilder ionenbestrahlten Platinblech-Proben / IBAD-Proben:

So kann zum einen eine Anreicherung der beiden reaktiven Ebenen Platin(220) und (200) an den Oberflächen der ionenbestrahlten Platinblech-Proben eine mögliche Ursache sein. Die kristallographische Beschaffenheit der Oberflächen kann sich durch den Ionenbeschuß in der Art verändert haben, daß die am leichtesten aus dem Gitterverband zu entfernende Kristallebene Platin(111) abgereichert worden ist. Für diese Tatsache spricht der reduzierte Hauptreaktionspeak (3.Peak) in den Kurvenbildern bei $v = 100$ mV/sec. Der Vergleich der Kurvenbilder der beiden Probenarten bei $v = 10$ mV/sec bestätigt dies.

Die Messungen bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit weisen jedoch auch auf eine andere Ursache für die reduzierten Reaktionsumsätze und die Veränderungen der Kurvenform hin: an den modifizierten Oberflächen der ionenbestrahlten Platinblech-Proben findet ein Vergiftungsprozess durch starke Belegung statt

Diese Belegung wird durch einen behinderten An- und Abtransport der Reaktanten und Intermediate von der strukturierten Oberfläche bedingt. Durch die entstandenen

Oberflächenstrukturen (Kapitel 5.1) treten Diffusionshemmungen in den Vordergrund. Es tritt ein abweichender Verlauf der Ameisensäureoxidationsreaktionsschritte auf. Die ablaufenden Reaktionen werden von der Blockierung der aktiven Oberflächenzentren mit Intermediaten bestimmt.

Eine verstärkte Belegung der Oberflächen mit adsorbierenden Intermediaten aufgrund von kristallographischen Veränderungen dürfte diesen Vergiftungsprozess noch beschleunigen. Die gemessenen Stromdichtewerte der ionenbestrahlten Platinblech-Proben betragen ab dem 18. Zyklus nur noch ca. 10 % (bei Abbildung 108 und 109) bzw. nur noch ca. 3 % (bei Abbildung 106 und 107) bezogen auf den Wert der Platinmetall-Referenz (Abbildung 100).

Das Ergebnis aus den Messungen mit schneller ($v = 100$ mV/sec) und langsamer Vorschubgeschwindigkeit ($v = 10$ mV/sec) ist somit die Tatsache, daß neben einer verstärkten Oberflächenbelegung mit festadsorbierenden Intermediaten auch Diffusionshemmungen beim An- und Abtransport der Reaktanten eine entscheidene Rolle bei den ionenbestrahlten Platinmetalloberflächen einnehmen. Eine mögliche kristallographische Oberflächenveränderung durch den Ionenbeschuß kann den Reaktionsumsatz zusätzlich negativ beeinflussen und der Umsatzerhöhung durch Oberflächenvergrößerung (Kapitel 5.1) entgegen wirken.

Als Ergebnis der Kurvenanalyse der Zyklovoltammogramme der ionenbestrahlten Platinblech-Proben kann somit festgestellt werden, daß sich die Reaktionsbeiträge der drei Hauptkristallebenen Platin (111), (220) und (200) am Reaktionsverlauf verändert haben. Durch den Ionenbeschuß hat eine kristallographische Oberflächenveränderung stattgefunden, die den Reaktionsumsatz negativ beeinflusst und der Umsatzerhöhung durch Oberflächenvergrößerung (Kapitel 5.1) entgegen wirkt.

5.2.4 Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen der ionenbestrahlten Platinbleche

Das Hauptergebnis der elektrochemischen Untersuchung der ionenbestrahlten Platinblech-Proben ist die Tatsache, daß alle Proben, gleich welcher Herstellungsparameter und entstandener Oberflächentopographie, reduzierte Reaktionsumsätze bei der Ameisensäureoxidationsreaktion im Vergleich zu einer unbestrahlten Platinmetalloberfläche zeigen.

Dies steht zunächst im Widerspruch zu der erzeugten Oberflächenvergrößerung durch Aufrauung, die einerseits durch die REM-Untersuchungen (Kapitel 5.1) und andererseits durch die Bestimmung der PtO-Werte (Maß für die geometrische Oberflächenvergrößerung) festgestellt wurde.

Die zum Teil sehr unterschiedlichen entstandenen Oberflächentopographien (Kapitel 5.1) zeigen keinen direkten Zusammenhang mit den gemessenen Oxidationsströmen. Ein tendenzieller Zusammenhang zwischen den eingesetzten Herstellungsparametern und den gemessenen Stromdichtewerten kann ebenfalls nicht klar erkannt werden (Kapitel 5.2.2 und 5.2.3).

All diese Punkte legen die Vermutung nahe, daß neben den morphologischen Oberflächenveränderungen weitere Einflußparameter die auftretenden oxidativen Umsätze maßgebend bestimmen. Den entscheidenden Hinweis auf diese Einflußparameter liefert hierbei die detaillierte Kurvenanalyse der ionenbestrahlten Platinblech-Zyklovoltammogramme (Kapitel 5.2.3). Die vergleichende Analyse der Kurvenverläufe der ionenbestrahlten Platinblech-Proben und der IBAD-Proben (Kapitel 4.4.6) zeigt hierbei charakteristische Parallelen auf.

Bei beiden Probenarten ist (bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 100$ mV/sec) ein verändertes Größenverhältnis 1.Peak zu 2.Peak im Potentialhinlauf zu erkennen. Auch die Veränderung des Peakverhältnisses 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak bei Proben mit deutlich reduzierten elektrokatalytischen Umsätzen ist identisch. Bei den IBAD-Proben konnte als Ursache für diese zykovoltammetrischen Abweichungen, bezogen auf eine Platinmetall-Referenz, die Entstehung von Vorzugsorientierungen festgestellt werden (Kapitel 4.4).

Das analoge Verhalten der IBAD-Proben und der ionenbestrahlten Platinblech-Proben in diesen Punkten läßt die Annahme zu, daß die Modifizierung der Platinoberflächen durch Ionenbestrahlung die Beiträge der einzelnen Platinkristallebenen an der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidationsreaktion auch bei den ionenbestrahlten Platinblech-Proben verändert hat. Die Reduzierung des 1.Peaks mit einer gleichzeitigen Erhöhung des 2.Peaks ist hierbei das charakteristische Merkmal für eine Zunahme des Beitrags der beiden Ebenen Platin (220) und (200) am elektrokatalytischen Reaktionsgeschehen. Die Veränderung des Peakgrößenverhältnisses 3.Peak zu O₂-Oxidationspeak ist ein Indiz für den abnehmenden Einfluß der Platin(111)-Ebene.

Im Rahmen der zykovoltammetrischen Ergebnisse dieser Arbeit wird daher angenommen, daß die elektrokatalytische Aktivität der ionenbestrahlten Platinblech-Proben auch durch eine veränderte Kristallebenenverteilung an der Platinmetalloberfläche beeinflusst wird. Durch den Ionenbeschuß des Platins werden Oberflächenstrukturen gebildet, bei deren Ausbildung Oberflächengebiete mit Vorzugsorientierungen entstanden sein könnten (z.B. an den Spitzen und Kegeln oder den freigelegten Korngrenzen).

Die experimentelle Bestätigung einer Vorzugsorientierung auf den Platinoberflächen der Beschleuniger-Proben durch Glanzwinkel-Röntgenbeugung war jedoch nicht möglich, da die entsprechende Apparatur im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand.

Die Annahme gründet sich aus dem Vergleich der zykovoltammetrischen Messergebnisse der ionenbestrahlten Platinblech-Proben (Kapitel 5.2.3) mit den IBAD-Proben (Kapitel 4.4.6).

Die vergleichende Analyse der Kurvenbilder der beiden Probenarten zeigt jedoch auch einen charakteristischen Unterschied zwischen den ionenbestrahlten Platinblech-Proben und den IBAD-Proben auf.

Für die IBAD-Proben ist als Ursache für die reduzierten Reaktionsumsätze die Entstehung von Vorzugsorientierungen festgestellt worden (Kapitel 4.4), welche durch Messungen mit verlangsamter Vorschubgeschwindigkeit ($v = 10 \text{ mV/sec}$) bestätigt worden sind. Anzeichen für eine Diffusionshemmung aufgrund der morphologischen Veränderungen auf den IBAD-Probenoberflächen konnten nicht festgestellt werden (Kapitel 4.4.7).

Genau diese Diffusionshemmung sind jedoch ein charakteristisches Merkmal des Ameisensäureoxidationsverlaufes bei langsamer Messgeschwindigkeit an ionenstrahlmodifizierten Platinblechoberflächen (Kapitel 5.2.3).

Eine Oberflächenvergiftung durch behinderten An- und Abtransport der Reaktanden führt zu Veränderungen von Form und Potentiallage der Reaktionspeaks im Cyclovoltammogramm. Die Anzahl der aktiven Oberflächenzentren wird durch Blockierung mit festadsorbierten Intermediaten erniedrigt, wodurch der Reaktionsumsatz stetig abnimmt.

Bei beiden Probenarten wird somit durch die entstandenen kristallographischen Veränderungen an den Probenoberflächen der aktivitätserhöhende Effekt der Oberflächenvergrößerung überkompensiert. Der Einfluß durch Texturveränderungen ist stets größer, als der Einfluß der geometrischen Oberflächenvergrößerung. Er dominiert die elektrokatalytische Ameisensäureoxidationsreaktion und bestimmt Umfang und Größe des Reaktionsumsatzes. Für die ionenbestrahlten Platinblech-Proben muß jedoch zusätzlich noch eine Beeinträchtigung die elektrokatalytische Aktivität durch Diffusionshemmungen berücksichtigt werden

6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

6.1 Modifizierte Platinschichten durch die IBAD-Technik

Mit Hilfe des Ionenstrahlgestützten Beschichtungsprozesses IBAD können auf den Trägermaterialien Gold, Graphit und Titan Platinschichten mit Vorzugsorientierungen den Kristallgittern hergestellt werden.

Grundlage für diese Methode ist die unterschiedliche Abtragung der einzelnen Kristallebenen aus dem Kristallgitter durch die auftreffenden Ionen (präferentielle Zerstäubung, 70, 82, 84). Hierdurch reichern sich bestimmte Aufwachsrichtungen an und andere werden kontinuierlich aus dem Gitter entfernt. Es entstehen von der statistischen Verteilung abweichende Kristallebenenverteilungen.

Welche Kristallebenenverteilungen sich im Einzelnen in den aufwachsenden Platinschichten ausbilden, hängt von den verwendeten Herstellungsparametern und dem verwendeten Trägermaterial ab.

Der Einfluß des Trägermaterials wird im besonderen durch dessen Zerstäubungsverhalten bestimmt. Stark sputternde (zerstäubende) Materialien beeinflussen die Kristallstruktur und aufwachsende Kristallebenenverteilung sowie die entstehende Oberflächenmorphologie durch zerstäubte Trägermaterialatome erheblich (61, 87). Bei den IBAD-Proben mit Gold als Trägermaterial macht sich diese Tatsache besonders bemerkbar.

Wird das Trägermaterial durch auftreffende Ionen nur unwesentlich zerstäubt, spielt es bei der Ausbildung der aufwachsenden Gitterstruktur und der entstehenden Oberflächenmorphologien keine entscheidende Rolle. Dies ist bei den IBAD-Proben mit Graphit als Trägermaterial der Fall.

Das Metall Titan nimmt in Bezug auf sein Zerstäubungsverhalten eine Position zwischen Gold und Graphit ein (61). Die Beeinflussung der Kristallebenenverteilung und der Oberflächenmorphologie durch zerstäubte Trägermaterialatome spielt daher erst oberhalb eines bestimmten Impulseintrags eine Rolle. Wesentlich größeren Einfluß hat die TiO_2 -Schicht zwischen Titanmetall und Platinschicht, welche aufgrund der großen Affinität von Titan zu Sauerstoff immer vorhanden ist. Sie konnte auch durch intensive Reinigungsprozesse vor dem Beschichtungsprozess nicht vollständig entfernt werden. Durch diese nichtmetallische Zwischenschicht wurde die entstehenden Vorzugsorientierungen beeinflusst. Es traten dadurch erhebliche Abweichungen in der entstandenen Kristallstruktur gegenüber anderen Systemen auf.

Der Einfluß der verwendeten Herstellungsparameter auf die Kristallebenenverteilung der aufwachsenden Platinschichten wirkte bei den Parametern Energie, I/A-Verhältnis und Masse des Ionengases über die Größe des resultierenden Energie- und Impulseintrages.

Bei allen IBAD-Proben wurde, unabhängig vom verwendeten Trägermaterial, die Tendenz beobachtet, daß mit steigendem Energieeintrag die geschlossene Platin(111)-Kristallebene zunehmend aus dem Gitterverband entfernt wird.

In diesem Punkt stimmen die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen der IBAD-Proben mit den Angaben aus der Literatur (82) überein, wonach geschlossene Kristallebenen von auftreffenden Ionen stärker beeinträchtigt werden, als offene Strukturen.

Ein eher unerwartetes Ergebnis stellt die Tatsache da, daß mit fortschreitendem Energieeintrag die offene Platin(200)-Ebene an Stelle der verdrängten Platin(111)-Ebene als Hauptreflex gemessen wird.

Aus früheren Arbeiten (82, 84, 88) ist eine Abhängigkeit der Entstehung von Vorzugsorientierungen vom verwendeten Ioneneinfallswinkel bekannt. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß die Kristallebenen dem Einfallswinkel des Ionenstrahls folgen und ihm entgegen wachsen können. Hierdurch nehmen die Kristallebenen relativ zur Trägermaterialoberfläche eine veränderte räumliche Lage ein. Weiterhin ist bekannt (82, 85), daß sich aufgrund von induziertem Stress bei bestimmten Ioneneinfallswinkeln die Aufwachsrichtungen schlagartig verändern können, und eine andere Aufwachsrichtung, bezogen auf die Trägermaterialnormale, in den Vordergrund tritt.

Der quantitativen Interpretation der XRD-Ergebnisse bezogen auf den Einfluß der IBAD-Parameter Energie, I/A-Verhältnis, Masse der Ionen und des Ioneneinfallswinkel auf die Ausbildung der Vorzugsorientierungen in den Platinschichten stellten sich die vorhandenen meßtechnischen Möglichkeiten entgegen. Der Vermessungswinkel der Röntgenbeugungsanalyse bezogen auf die Trägermaterialnormale war immer der gleiche, wodurch Veränderungen der Kristallebenenausrichtung relativ zu der Substratnormalen nicht erfasst wurden. Dies wäre nur mit Hilfe der Aufnahme von Polfiguren möglich gewesen, die im Rahmen dieser Arbeit wegen des großen Aufwandes nicht möglich waren.

Bei den untersuchten Parametern Ionenenergie, I/A-Verhältnis und Masse des auftreffenden Ions kann daher das detektierte quantitative Auftreten beiden Kristallebenen Platin(220) und Platin(200) lediglich als einheitliches Meßergebnis für alle mit 23° Ioneneinfallswinkel und hohem Energieeintrag hergestellten IBAD-Proben festgestellt werden.

Die Ursache für den Platzwechsel muß durch weiterführende Untersuchungen gefunden werden, es kann aufgrund von Literaturangaben aber ein stressinduziertes Umklappen der Aufwachsrichtung ins Auge gefasst werden.

Bei den XRD-Ergebnissen der Proben mit variiertem Ioneneinfallswinkeln (0° , 10° , 23° , 36° , 46°) traten unsystematische Veränderungen innerhalb der Meßreihen auf (Kapitel 4.1.3). Die Summe der zu berücksichtigenden Einflußparameter für eine Interpretation waren zu komplex, um die Vielzahl der Veränderungen ohne weiteres zu deuten. Wie erwartet, war es daher auch kaum möglich, die zykovoltammetrischen Meßergebnisse der mit verschiedenen Winkeln hergestellten IBAD-Proben, mit den XRD-Daten dieser Proben zu korrelieren (Kapitel 4.4.2.2, 4.4.3.2, 4.4.4.2)

Durch die auftreffenden Ionen des IBAD-Prozesses wird jedoch nicht nur eine Vorzugsorientierung in die aufwachsende Platinschicht eingebracht, sondern sie beeinflussen auch die Oberflächenmorphologien der Proben auf charakteristische Art und Weise.

Wie bereits erwähnt, spielt das Sputterverhalten des verwendeten Trägermaterials hierbei eine entscheidende Rolle. Graphit wird von den auftreffenden Ionen nur unwesentlich zerstäubt. Die aufwachsenden Platinschichten werden daher in der Anfangsphase von zerstäubten Trägermaterialatomen nicht nachhaltig beeinträchtigt. Es bilden sich keine feineren Strukturen aus Spitzen, Furchen und Korngrenzen aus. Alle IBAD-Proben auf Graphit-Trägermaterial zeigen unabhängig von den verwendeten Herstellungsparametern ein ähnliches Oberflächenbild.

Durch die amorphe Struktur des Kohlenstoffsubstrates (es bestand aus gepresstem Kohlenstoffpulver) wächst das Platinkristallgitter feinkristallin auf. Die aufgedampften Schichten sind von eher pulverartigem Charakter, was sich in den XRD-Spektren durch Vergrößerung der Halbwertsbreiten bemerkbar macht. Erst durch Kompaktierung durch den gleichzeitigen Ionenstrahlprozess entsteht auf Graphit-Trägermaterial eine haftende

Platinschicht. Die weitere Oberflächentopographie der Graphit-Proben wird durch den Ionenstrahlprozess jedoch nicht weiter beeinflusst.

Bei dem Trägermaterial Gold wird die aufwachsende Platinschicht wegen des großen Zerstäubungskoeffizienten des Trägermaterials stark beeinflusst (61). Alle IBAD-Proben auf Gold als Trägermaterial zeigen oberhalb eines bestimmten Impulseintrages eine definierte Struktur aus Spitzen, Furchen und Korngrenzen. Die entstandenen Mikrostrukturen bewegen sich zwischen 0,1 und 0,5 μm Größe. Flache Ioneneinstrahlwinkel führen zu stärkerer Oberflächenaufrauung als steilere Winkel. Allgemein treten bei Argon- und Kryptonionen bei einer Ionenenergie von 6 kV die ersten morphologische Veränderungen auf. Neonionen hingegen liefern auch bei 12 kV Energie nicht ausreichenden Impulseintrag, um die Oberflächentopographie der Gold-Proben merklich zu verändern. Dasselbe gilt für Argonionen der Energie 3 kV.

Da der Sputterkoeffizient von Titan erheblich kleiner ist, als der von Gold (61), wird die entstehende Oberfläche vom Titansubstrat erst bei hohen Energien oder großen I/A-Verhältnissen beeinflusst. D.h., für die Ausbildung einer Mikrostruktur auf platinbeschichteten Titan-Proben sind deutlich höhere Impulseinträge in die Platinschicht notwendig, als dies bei Gold als Trägermaterial der Fall ist. Die entstandene Mikrostruktur bestand dann ebenfalls aus Spitzen, Korngrenzen und Furchen der Dimension 0,1 bis 0,5 μm . Auch bei den Titan-Proben war der Impulseintrag von Neonionen der Energie 12 kV und von Argonionen der Energie 3 kV nicht ausreichend, um die Oberflächentopographie merklich zu verändern.

Für das resultierende elektrochemische Verhalten der Platinoberflächen der IBAD-Proben spielen sowohl die veränderten Oberflächenmorphologien eine Rolle, als auch die veränderten Kristallebenenverteilungen.

Entscheidend ist hierbei die Tatsache, daß der Einfluß einer Vorzugsorientierung oberhalb eines bestimmten Veränderungsgrades dominiert und die Aktivitätserhöhung aufgrund der Oberflächenvergrößerung stets überkompensiert.

Die zusammenhängende Betrachtung der XRD-Ergebnisse mit den elektrochemischen Meßergebnissen zeigt eine Korrelation zwischen dem Anteil der Kristallebene Platin(111) in der Platinschicht und der Größe des Ameisensäureoxidationsumsatzes auf.

Eine Abnahme dieser Kristallebene durch den Einfluß der Ionenbestrahlung führt bei allen untersuchten IBAD-Proben, unabhängig vom verwendeten Trägermaterial, zu reduzierten Umsätzen bzw. zu einer Veränderung des Peakgrößenverhältnisses Hauptoxidationsreaktionspeak (3.Peak) zu Sauerstoffoxidationspeak. Dieses Größenverhältnis bewegt sich zwischen ca. 3 : 1 für eine statistische Kristallebenenverteilung und ca. 1 : 1 für eine deutliche Verringerung des Anteils an Platin(111) in der Schicht.

Die Korrelation der prozentualen Anteile der beiden anderen Hauptaufwachsrichtungen in Platin, der Ebenen Platin(220) und Platin(200), mit der gemessenen elektrokatalytischen Aktivität, erfolgt an Hand einer detaillierten Cyclovoltammogramm-Interpretation. Diesen beiden Ebenen kann in polykristallinem Platin kein einzelner Reaktionspeak zugeordnet werden. Daher wird das Größenverhältnis zwischen erstem Reaktionspeak (1.Peak) und zweitem Reaktionspeak (2.Peak) im Potentialhinlauf betrachtet.

Hierbei stellt sich heraus, daß eine überproportionale Erhöhung des zweiten Reaktionspeaks (Abbau der Intermediatbedeckung!) gegenüber dem ersten Reaktionspeak das charakteristische Merkmal für eine Zunahme des Anteils an Platin(220) und Platin(200) in den aufgetragenen Platinschichten ist.

Der Vergleich des Größenverhältnisses zwischen zweitem Reaktionspeak (2.Peak) und dem Sauerstoffoxidationspeak, als Indiz für eine Zunahme der Oberflächenbelegung im

Potentialhinlauf weißt bei keiner IBAD-Probe auf eine ebenfalls mögliche Diffusionshemmung hin. Das Größenverhältnis dieser beiden Peaks ist stets das gleiche. Auch Messungen mit verlangsamter zykovoltammetrischer Meßgeschwindigkeit zeigen keine verstärkte Oberflächenbelegung auf. Es manifestieren sich nur die Auswirkungen der veränderten Kristallebenenverteilungen.

6.2 Modifizierte Platinblechoberflächen durch Ionenstrahltechnik

Durch die Ionenbestrahlung von Platinblechoberflächen ist die Herstellung von charakteristischen Oberflächenstrukturen möglich, wodurch der Einfluß der Topographie auf das elektrokatalytische Verhalten stärker herausgearbeitet werden kann.

Welche Strukturen entstehen, hängt von den verwendeten Ionenstrahlparametern ab.

Hohe Energien wie 120 kV und 100 kV sind für die Entstehung von Strukturen aus Spitzen oder Dendriten ungeeignet. Diese Energien führen entweder zu rauen Oberflächen (120 kV) oder zur Ausbildung von Korngrenzen und Rillen (100 kV), unabhängig von der Größe der Dosis im Bereich von 10^{18} T/cm² und unabhängig vom verwendeten Ionengas Argon oder Neon.

Bei einer Energie von 60 kV zeigt sich dann eine Dosisabhängigkeit der entstehenden Strukturen. Bei 3×10^{18} T/cm² und 5×10^{18} T/cm² entsteht eine ausgeprägte Spitzenstruktur. Die Dosis 1×10^{18} T/cm² ist für die Ausbildung einer Struktur nicht ausreichend.

Eine Energie von 15 kV Argonionen führt bei den beiden höheren Dosen 3×10^{18} T/cm² und 5×10^{18} T/cm² ebenfalls zu einer ausgeprägten Oberflächenstruktur aus Spitzen, Kegeln oder Pyramiden. Dies ist unabhängig vom verwendeten Ioneneinfallswinkel. Eine Ionendosis von 1×10^{18} T/cm² ist, wie bei 60 kV auch, für die Ausbildung einer Struktur nicht ausreichend.

Generell zeigt sich damit, daß für die Herstellung von Oberflächenstrukturen auf Platinmetall bei mittleren und kleineren Energien die verwendete Ionendosis der entscheidende Faktor ist. Der Ioneneinfallswinkel spielt keine wesentliche Rolle.

Bei der Frage nach der elektrokatalytischen Aktivität dieser entstandenen Oberflächen tritt neben der Oberflächenbeschaffenheit der Proben auch die Möglichkeit einer Beeinflussung der kristallographischen Zusammensetzung der Platinmetalloberflächen durch den Ionenbeschuß in Erscheinung.

Der Beschuß einer Oberfläche mit Ionen der Dosis 10^{18} T/cm² führt zwingend zu einer geometrischen Oberflächenvergrößerung. Diese Oberflächenvergrößerung sollte, bei sonst unveränderten Bedingungen, zu erhöhten elektrokatalytischen Umsätzen führen. Alle ionenbestrahlten Platinblech-Proben, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, zeigen im Gegensatz dazu, jedoch deutlich reduzierte Umsätze bei der zykovoltammetrischen Ameisensäureoxidationsreaktion bezogen auf eine Platinmetall-Referenz.

Es muß daher weitere Einflußparameter geben, die die elektrochemischen Ergebnisse maßgeblich beeinflussen und trotz Oberflächenvergrößerung die elektrokatalytischen Umsätze reduzieren.

Als Ursache hierfür kommt zum einen die veränderte Oberflächentopographie in Betracht, die zu einer Diffusionshemmung an kleineren Strukturen der Probenoberfläche führen kann. Die zykovoltammetrischen Untersuchungen der ionenbestrahlten Platinblech-Proben belegen

eindeutig eine Reaktionshemmung der Ameisensäureoxidationsreaktion durch verstärkte Bedeckung der Oberfläche mit blockierenden Intermediaten (Kapitel 5.2.3).

Zum zweiten legt der Vergleich der Zyklovoltammogramme der ionenbestrahlten Platinblech-Proben mit denen der IBAD-Proben, wie bereits erwähnt, die Vermutung nahe, daß auch eine veränderte kristallographische Beschaffenheit der Platinoberflächen der Beschleuniger-Proben bei den elektrochemischen Meßergebnissen eine Rolle spielen sollten. Diese Annahme stützt sich jedoch ausschließlich auf zykvoltammetrische Untersuchungen. Eine experimentelle Bestätigung durch Glanzwinkel- Röntgenbeugungsanalyse konnte nicht durchgeführt werden, da diese Meßtechnik im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand.

6.3 Zusammenhängende Betrachtung der elektrochemischen Meßergebnisse der ionenstrahlgestützten Beschichtungen (IBAD-Proben) und der ionenbestrahlten Platinblech-Proben

Die im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Platinoberflächen sollten durch charakteristische Topographie- und Texturveränderungen Wege zur Erhöhung der Aktivität und Selektivität bei elektrokatalytischen Oxidationsreaktionen eröffnen.

Exemplarisch wurde hierbei die zykvoltammetrische Ameisensäureoxidationsreaktion herausgeriffen, da sie von wissenschaftlichen und kommerziellen Interesse ist.

Der Einfluß der Oberflächentopographie besteht im wesentlichen in der bereits bekannten Aktivitätserhöhung durch Oberflächenvergrößerung. Alleine durch die auftretende Oberflächenaufräuhung durch den Ionenbeschuß war von einer Umsatzerhöhung bei der Oxidationsreaktion auszugehen. Weitere Effekte sollten durch die Darstellung von definierten Oberflächenstrukturen wie Spitzen oder freigelegte Korngrenzen untersucht werden.

Der Einfluß von Texturveränderungen auf den elektrokatalytischen Reaktionsumsatz von polykristallinen Platinmetalloberflächen war der Hauptgegenstand dieser Arbeit. Grundlage waren hierbei die bereits bekannten Ergebnisse aus Einkristalluntersuchungen, welche die unterschiedlichen Aktivitäten und Reaktionsbeiträge der drei Hauptkristallebenen des Platins belegen.

Das zunächst überraschende Ergebnis, bei allen Proben ausschließlich reduzierte Reaktionsumsätze zu beobachten, führte zu dem Schluß, daß der bekannte Effekt der Oberflächenvergrößerung bei den untersuchten Proben von untergeordneter Bedeutung ist. Der Einfluß der Vorzugsorientierungen ist bei der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidationsreaktion der dominierende Effekt.

Diese Tatsache wird von vier mit Hilfe der IBAD-Technik hergestellten Proben belegt, die sich durch stark erhöhte Reaktionsumsätze auszeichnen. Diese Proben weisen eine deutliche Oberflächenvergrößerung durch Aufräuhung auf. Da der Energieeintrag durch den Ionenbeschuß bei diesen Proben jedoch zu gering war, um eine merkliche Veränderung in der prozentualen Kristallebenenverteilung zu erreichen, bleibt der Einfluß durch Vorzugsorientierung aus.

Die erhöhten Reaktionsumsätze beruhen daher nur auf der erzeugten Oberflächenvergrößerung.

Durch vergleichende Betrachtung der Röntgenbeugungsanalysen und der elektrochemischen Ergebnisse konnte eine eindeutige Korrelation zwischen der Abnahme der Kristallebene Platin(111) und der Reduzierung des Reaktionsumsatzes festgestellt werden.

Die bevorzugte Abreicherung dieser Kristallebene bei gleichzeitiger Anreicherung der Ebenen Platin (220) und Platin(200) ist das charakteristische Merkmal bei Ionenbeschuß von Platinmetalloberflächen.

Als wichtiges Ergebnis dieser Arbeit kann somit herausgestellt werden, daß der Ionenbeschuß von Platinoberflächen nicht nur die Oberflächentopographie verändert. Es wird stets auch die Kristallebenenverteilung beeinflusst. Oberhalb eines bestimmten Energieeintrags entstehen veränderte Vorzugsorientierungen.

Das entscheidende Ergebnis, ist die Tatsache, daß selbst geringe Veränderungen in der Kristallebenenverteilung einen deutlichen Einfluß auf alle ablaufenden elektrokatalytischen Redoxreaktionen haben. Es wird dabei sogar der Effekt durch Oberflächenvergrößerung überkompensiert.

Vorzugsorientierungen in Platinschichten bzw. auf Platinoberflächen können daher als ein geeignetes Mittel angesehen werden, die Aktivität zu verändern. Eine gezielte Texturveränderung zu Platin(111) als dominierende Kristallebene auf polykristallinen Platinoberflächen verspricht eine erhöhte Aktivität, bezogen auf eine statistische Kristallebenenverteilung.

Die Herstellung solcher Schichten, als Gegenstand zukünftiger Arbeiten, sollte daher in Betracht gezogen werden. Wie die vorliegende Arbeit ausführlich gezeigt hat, können Ionenstrahltechniken zur prozentualen Erhöhung von Platin(220) und Platin(200) eingesetzt werden. Zur Erzielung einer Platin(111) dominierten Platinoberfläche müssen andere Wege beschritten werden.

Interessant sind jedoch auch Untersuchungen an elektrokatalytischen Umsetzungen, die nicht über schwer umsetzbare Zwischenprodukte ablaufen. Hier sollten an den modifizierten Platinschichten erhöhte Aktivitäten und Selektivitäten beobachtet werden.

7 Literatur

7.1 Allgemeine Literatur

- [1] E.G.Brundle, Encyclopedia of Material Research
- [2] C.Hamann, W.Vielstich, Elektrochemie Band I + II, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [3] J.O.Bockris et al., Modern aspects of Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1992.
- [4] G.Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4.Auflage 1997, Wiley-VCH Weinheim.
- [5] C.Gerthsen, H.O.Kneser, H.Vogel, Physik, 16.Auflage 1989, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York.
- [6] R.Jenkins, J.L.deVries, Practical X-Ray Spectrometry, Philips Technical Library, London (1979), Macmillan and Co Ltd.
- [7] R.Tertian, F.Claisse, Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, Heyden & Son Ltd.,1982.
- [8] A.Janßen, Röntgenfluoreszenzanalyse - Stand der gerätetechnischen Möglichkeiten, Journal für Labor und Praxis LaBO, 4 (1993), Seite 76 - 90.
- [9] H.-D.Tietz, "Grundlagen der Eigenspannungen", VEB Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, verlegt von Springer-Verlag Wien-New York, 1982.
- [10] H. Krischner, "Einführung in die Röntgenfeinstruktur-Analyse", Vieweg-Verlag, 4. Auflage 1990.
- [11] W. Göpel, Ch. Ziegler, "Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie", Teubner-Verlag Stuttgart, 1990.

7.2 Elektrochemie

- [12] H.Binder, A.Köhling, G.Sandstede, "Anordnung zum Messen potentiodynamischer Stromspannungskurven", Chemie.Ing.Techn. Vol. 40 (1968) 11, Seite 543-547.
- [13] B.Speiser, "Elektroanalytische Methoden I", Chemie in unserer Zeit Vol. 15 (1981) 1, Seite 21-26.
- [14] B.Speiser, "Elektroanalytische Methoden II", Chemie in unserer Zeit Vol. 15 (1981) 2, Seite 62-67.
- [15] H.Lajain, "Untersuchungen über die Einflüsse auf Stromdichte-Potential-Kurven und ihre Reproduzierbarkeit", Werkst.u.Korr. Vol. 21 (1970) 5, Seite 325-332.
- [16] S.Heinze, "Zyklovoltammetrie - Die Spektroskopie des Elektrochemikers", Angew.Chem. Vol. 96 (1984) 11, Seite 823-916.
- [17] D.R.Lowde, J.O.Williams, B.D.McNicol, "The characterisation of catalyst surfaces by cyclic voltammetry", Surface Science Vol.1 (1978), Seite 215-240.
- [18] E.Yeager, W.E.O'Grady, M.Y.C.Woo, J.Electrochem. Soc. Vol. 125 (1978) 348.

- [19] P.N.Ross, J.Electrochem. Soc. Vol. 126 (1979) 67.
- [20] C.L.Sortichini, C.N.Reilley, J.Electroanal. Chem. Vol. 152 (1983) 225.
- [21] R.W.Ishikawa, A.T.Hubbard, J.Electroanal. Chem. Vol. 76 (1977) 139.
- [22] K.Yamamoto, D.M.Kolb, R.Kotz, G.Lehmpfuhl, J.Electroanal. Chem. Vol. 96 (1979) 33.
- [23] F.G.Will, J.Electrochem. Soc. Vol. 122 (1965) 451.
- [24] V.S.Bagatzky, L.A.Fokina, J.Electroanal. Chem. Vol. 98 (1979) 159.
- [25] V.S.Bagatzky, B.Vassiliev, O.A.Khazova, J.Electroanal. Chem. Vol. 81 (1977) 239.
- [26] A.Capon, R.Parsons, J.Electroanal. Chem. Vol. 44 (1973) 239.
- [27] R.R.Adzic, D.N.Simic, A.R.Despic, J.Electroanal. Chem. Vol. 65 (1975) 587.
- [28] R.R.Adzic, D.N.Simic, A.R.Despic, J.Electroanal. Chem. Vol. 80 (1977) 81.
- [29] J.Grand, G.A. Somorjai, Surface Sci. Vol.71 (1978) 327.
- [30] G.A.Somorjai, H.H. Farrell, Adv.Chem.Phys. Vol. 20 (1971) 213.
- [31] B.E.Conway, W.B.Sharp, J.Electroanal. Chem. Vol. 43 (1973) 9.
- [32] R.Adzic, E.Yaeger, B.Cahan, J.Electrochem. Soc. Vol. 121 (1974) 474.
- [33] B.E.Nieuwenhuys, Surface Sci. Vol. 58, (1976) 430.
- [34] R.W.McCabe, L.D.Schmidt, Surface Sci. Vol. 66 (1977), 101.
- [35] J.Clavilier, R.Faure, G.Giunet, R.Durand, J.Electroanal. Chem. Vol. 107 (1980) 205.
- [36] V.S.Bagotskij, B.Vassiliev, Electrochim.Acta Vol. 11 (1966) 1439 - 1448.
- [37] A.Capon, R.Parsons, J.Electroanal. Chem. Vol. 45 (1973) 205.
- [38] J.Willson, O.Wolter,, J.Heitbaum, J.Electroanal. Chem. Vol. 185 (1985) 163.
- [39] J.Willson, O.Wolter,, J.Heitbaum, J.Electrochem. Soc. Vol. 132 (1985) 1635.
- [40] A.Beden, A.Bewick, C.Lamy, J.Electroanal. Chem. Vol. 148 (1983) 147.
- [41] R.R.Adzic, A.V.Tripkovice, W.E. O'Grady, "Structural effects in electrocatalysis", Nature, Vol. 296 (1982) 137.
- [42] R.R.Adzic, A.V.Tripkovice, V.B.Vesovic, "Structural effects in electrocatalysis. Oxidation on platinum single-crystal stepped surfaces", J.Electroanal. Chem. Vol. 204 (1986) 329
- [43] R.R.Adzic, A.V.Tripkovice, W.E. O'Grady, " Oxidation of formic acid and methanol on single crystal platinum electrodes", Electrocatalysis, The Electrochemical Society, Pennington, N.J. 1982, Seite 254 ff.
- [44] R.R.Adzic, W.E. O'Grady, S.S.Srinivasan, "Oxidation of HCOOH on (100), (110) and (111) single crystal platinum electrodes", Surface science Vol. 94 (1980) L191.
- [45] J.Clavilier, R.Parsons, R.Durand, C.Lamy, J.M.Leger, "Formic acid oxidation on single crystal platinum electrodes in comparison with polycrystalline platinum", Vol. 124 (1981) 321.
- [46] J.P. Bellier, "Strucural effect on adsobtion at solid electrodes", J.Electroanal. Chem. Vol. 140 (1982) 391.

- [47] J.Clavilier, R.Durand, R.Faure, G.Guinet, "Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and the electrochemical study", *J.Electroanal. Chem.* Vol. 107 (1980) 205.
- [48] J.Clavilier, "The role of anion on the electrochemical behaviour of a (111) platinum surface - an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region", *J.Electroanal. Chem.* Vol. 107 (1980) 211.
- [49] B.D.McNicol, Proceedings of the workshop on electrocatalysis of fuel cell reactions, (1978) 93-115.
- [50] J.M.Leger, C.Lamy, F.Hahn, B.Beden, P.Olivi, L.O. Bulhoes, "The electrooxidation of formaldehyde on Pt(111) and Pt(110) electrodes in perchloric acid solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 41 (1996) 927-932.
- [51] J.M.Leger, C.Lamy, W.T.Napporn, H.Laborde, "Electrooxidation of C1-molecules at Pt-based catalysts highly dispersed into a polymer matrix", *J.Electroanal. Chem.*, Vol. 404 (1996) 153.
- [52] J.B.Goodenough, A.Hamnett, B.J.Kennedy, R.Manoharan, "Methanol oxidation on unsupported and carbon supported Pt and Ru anodes", *J.Electroanal.Chem.*, Vol. 240 (1988) 133-145.

7.3 Ionenstrahltechnik

- [53] S.Namba, "Ion Implantation in Semiconductors", Plenum Press, New York - London, 1974.
- [54] J.P.Donnely, *Nucl. Instrum. Methods*, Vol. 182/183 (1981) 553.
- [55] G.Stengl, P.Wolf, R.Kaitna, H.Löschner, R.Sacher, Proc.Third International Conference on Ion Implantation Equipment and Techniques, Kinkston, Canada, Juli 1980.
- [56] E.H.Taylor, *Adv.Catal.*, Vol. 18 (1968) 111.
- [57] F.Heil, Dissertation, Institut für Radiochemie, Universität Heidelberg 1977.
- [58] G.K.Wolf, *Nucl. Instrum. Methods*, Vol. 182/183 (1981) 875.
- [59] G.K.Wolf, H.Kasten, *Electrochim. Acta*, Vol. 25 (1980) 1581.
- [60] M.Voinov, D.Buhler, H.Tannenberger, Proc. Electrochem. Soc., San Francisco 1974, 268.
- [61] W.H.Gries, H.J.Strydom, "Tables of Normalized Sputter Yields for Monoelemental Polycrystalline Targets", Report SMAT 3 (1984), NIMR /CSIR, Pretoria, South Africa.
- [62] W.H.Gries, H.J.Strydom, "A Comparison of Three Versions of Sigmund's Model of Sputtering using Experimental Results", *Radiation Effects Letters*, Vol. 86 (1984) 145.
- [63] P.Sigmund, *Phys. Rev.* Vol. 184 (1969) 383.
- [64] J.Bohdansky, Proc. Symp. Surface Science, Obertraun, Österreich (1983) 127.
- [65] N.Matsunami, Y.Yamamura, N.Itoh, *Rad. Eff.Lett.*, Vol. 68 (1982) 83.
- [66] J.Lindhard, M.Scharff, H.E.Schiott, *Dan. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, Vol. 33 Bd. 14 (1963).
- [67] W.H.Gries, "Ion Implantation in the Surface Analysis of Solid Materials", *Mikrochimica Acta*, Suppl. 11 (1985) 33-47, Springer Verlag.

- [68] J.F.Gibbons, W.S.Johnson, S.W.Mylroie, "Projected Range Statistics - Semiconductors and Related Materials", 2 nd Edition 1975, Halstead Press.
- [69] G.Carter, J.S.Colligan, "Ion Bombardment of Solids", Heinemann Educational Books Ltd., London 1968.
- [70] N.Matsunami, Y.Yamamura, N.Itoh, "Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields of Monoatomic Solids", Atomic Data and Nucler Data Tables, Vol. 31 (1984) 1-80.
- [71] G.K.Wolf, "Erzeugung verschleißmindernder Randschichten durch Ionenstrahlverfahren", Mat.-wiss. u. Werkstofftechnik, Vol. 24 (1993) 109.
- [72] G.K.Wolf, "Ion Beam Assisted Deposition of Insulating Layers", Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, Vol. 65 (1992) 107.
- [73] G.K.Wolf, "Modification of chemical properties of materials by ion beam mixing and ion beam assisted deposition", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 10 (1992) 1757.
- [74] S.M.Rossnagel, J.R.Sites, J.Vac. Sci. Technol. A, Vol 2 (1984) 376.
- [75] H.Wituscheck, M.Barth, W.Ensinger, G.Frech, D.Rück, K.Leible, G.K.Wolf, "ALLIGATOR- an apparatus for ion beam assisted deposition with a broad beam ion source", Rev. Sci. Instr., Vol. 63 / 4 (1992) 2411.
- [76] G.K.Wolf, "Die Anwendung von Ionenstrahlen zur Veränderung von Metalloberflächen", Metalloberfläche, Vol. 40 (1986) 101.
- [77] G.K.Wolf, "Metallvergütung durch Ionenstrahlen", Chem.-Ing.-Tech., Vol. 54 (1982) 23-32.
- [78] G.K.Wolf, "Ion implantation and catalysis: Electrochemical application of ion implantation", Nucl. Instr. Meth. B, Vol. 182 (1981) 875.
- [79] G.K.Wolf, G.Frech, W.Ensinger, H.Müller, M.Hans, "A multipuse implanter with various target chambers for basic studies on the influence of ion bombardment on material properties", Nucl.Instr.Meth. B, (1992) 402-407.
- [80] D.Muck, "Untersuchung an durch Gasphasenabscheidung hergestellten katalytisch aktiven Oberflächen", Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Universität Heidelberg, 1995.
- [81] B. Enders, Dissertation, Institut für Radiochemie, Universität Heidelberg, 1995.
- [82] L.Albers, "Évolution de la Microstruture et des Propriétés Mécaniques avec L'incidence et L'intensité du Bomdardement de Films Minces de TiN", Dissertation, Institut für Radiochemie, Universität Heidelberg, 1995.
- [83] G.K.Wolf, L.Alberts, R.Hübler, "The dependence of hardness and corrossion protection power of ion-beam-assisted deposition TiN coatings on the ionbeam impact angle", Surface and Coatings Technologie, Vol. 60 (1993) 549.
- [84] W.Ensinger, "Growth of thin films with preferential crystallographic orientation by ion bombardment during deposition", Surface and Coatings Technologie, Vol. 65 (1994) 90.
- [85] G.K.Wolf, H.Martin, M.Hans, H.Ollendorf, D.Boos, "The interdependency of microstructure, stress and wear for ion beam modified tool steels", Surface and Coatings Technologie, Vol. 51 (1992) 93.
- [86] R.A.Roy, D.S.Yee, J.J. Cuomo, " Processing and Characterization of Materials using Ion Beams", Materials Research Society Symp Proc, Vol. 128 page 23, Materials Research Society Pittsburgh (1989), PA.

-
- [87] R.A.Roy, R.Petzkie, D.S.Yee, J. Karasinski, A.Boulding, " Processing and Characterization of Materials using Ion Beams", Materials Research Society Symp. Proc, Vol. 128 page 17, Materials Research Society Pittsburgh (1989), PA.
- [88]C.V.Thompson, "Grain growth in thin films", Annu.Rev.Mater.Sci., Vol. 20 (1990) 245.
- [89] R.M.Bradley, J.M.Harper, D.A.Smith, "Theory of thin-film orientation by ion bombardment during deposition", J.Appl. Phys., Vol 60 (1986) 4160.
- [90] I.H.Wilson, "The topography of ion bombarded surfaces", Surface Topography, Vol. 2 (1989) 289-335.
- [91] W.Garske, "Röntgenrefraktometrie an ionenimplantierten Schichten", Diplomarbeit, Institut für Kernphysik, Münster, 1991
- .

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Gerhard Wolf, für die gewährte Freiheit und seine Geduld während der Entstehung dieser Doktorarbeit, die es mir ermöglichte, parallel zu meiner wissenschaftlichen Arbeit meine berufliche Zukunft aufzubauen und zu sichern.

Herrn Dr. Hennrichs und Frau Dipl.-Ing. Elke Horn, Firma Henkel-Teroson in Heidelberg, für Ihre Unterstützung bei der Ausführung der ED-XRF-Messungen. Und natürlich meiner Mutter, die diese Messungen überhaupt erst möglich gemacht hat.

Herrn Dieter Schultheiß und Herrn Dipl.-Phys. Klaus Beck, AK Prof. Hunklinger Angewandte Physik, für Ihre Unterstützung bei der Durchführung der zahlreichen REM-Messungen und das zur Verfügungstellen des Taly-Surf-Schichtdicken-Meßgerätes.

Herrn Dipl.-Mineral. Michael Tovar und Frau Glas, AK Prof. Eisel Mineralogie, für die Mithilfe bei der Durchführung der XRD-Messungen.

Verschiedenen Mitarbeitern und Doktoranten der GSI in Darmstadt besonders Herrn Dipl.-Phys. Gerd Frech, AK Wolf Radiochemie, für Ihre tatkräftige Unterstützung bei der Ausführung der Beschleuniger-Experimente.

Mein besonderer Dank gilt meinen beiden Arbeitskreiskollegen Herrn Dipl.-Chem. Dietmar Muck, dem "Meister des feinsinnigen Humors", und Herrn Dr. Dipl.-Phys. Hans-Jörg Kersten, dem "Meister der IBAD-Anlage", deren Kollegialität und Hilfsbereitschaft ich viel zu verdanken habe.

Und außerdem hatten wir extrem viel Spaß miteinander.

Die XRD-Werte der IBAD-Titan-Proben in Tabelle 12 wurden von Herrn Dipl.-Chem. Dietmar Muck hergestellt und sind dessen Diplomarbeit (80) entnommen. Ich danke ihm an dieser Stelle für sein Einverständnis, seine Meßergebnisse im Rahmen dieser Doktorarbeit verwenden zu können.

All meinen Arbeitskreiskollegen für das schöne Arbeitsklima.

Meinem Mann Michael Fried - er weiß wofür.