

pH-Wert und Viskosität des Elektrolyten –, sind von großem Einfluss auf die resultierende Röhrengometrie. Erst vor kurzem gelang es bei optimierten Reaktionsbedingungen, Nanoröhren mit einem sehr hohen Aspektverhältnis<sup>[4]</sup> oder außerordentlich homogene, glattwandige Nanoröhren mit einem Durchmesser von 40 nm und einer Länge von 7  $\mu\text{m}$ <sup>[5]</sup> zu erzeugen. Solche Aspektverhältnisse und Durchmesser können allerdings nur in einem sehr engen Parameterbereich erhalten werden.

Wir zeigen hier, dass der Längen- und Durchmesserbereich von  $\text{TiO}_2$ -basierten Nanoröhren in wässrigem Elektrolyten kontrolliert erweitert werden kann, wenn als Substrat anstelle von reinem Titan eine binäre, einphasige Titan-Niob-Legierung verwendet wird. Die Länge der resultierenden Mischoxidnanoröhren kann zwischen 0.5 und 8  $\mu\text{m}$  und der Durchmesser zwischen 30 und 120 nm eingestellt werden. Ihre Morphologie unterscheidet sich deutlich von den Strukturen, die unter den gleichen Bedingungen auf Reintitan oder Reinniob erhalten wurden: Auf Ti wachsen deutlich kürzere Nanoröhren als auf der TiNb-Legierung, während auf Nb eine unregelmäßige Porenstruktur entsteht.

In den letzten Jahren ist es gelungen, auch von anderen Übergangsmetallen wie Zr,<sup>[14]</sup> Hf,<sup>[15]</sup> Nb,<sup>[16]</sup> Ta<sup>[17]</sup> und W<sup>[18]</sup> geordnete nanoporöse Strukturen durch Anodisierung in fluoridhaltigen Elektrolyten zu erzeugen. Ganz wesentlich ist es dabei, ein stationäres Gleichgewicht zwischen anodischer Oxidbildung und lokaler Oxidauflösung einzustellen. Dies lässt sich besonders über die Fluoridkonzentration steuern, da die Oxide durch Bildung von löslichen Fluoridkomplexen chemisch aufgelöst werden.

Die verschiedenen Oxide lösen sich unterschiedlich schnell auf. So ist anodisch hergestelltes  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  deutlich resistenter gegen Fluoride als  $\text{TiO}_2$ .  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  löste sich in Versuchen mit 1M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  + 0.5 Gew.-% HF (pH 4.5) mit 1  $\text{nm min}^{-1}$  auf, für  $\text{TiO}_2$  wurden 20  $\text{nm min}^{-1}$  gemessen.<sup>[20]</sup> Da die Geschwindigkeit der Oxidauflösung im Porenwachstumsmedium von zentraler Bedeutung für die erreichbare Röhrenlänge ist,<sup>[4]</sup> konnte erwartet werden, dass sich das Oxidwachstum auf TiNb-Legierungen deutlich von dem auf Ti unterscheiden würde.

Für unsere Untersuchungen zum Wachstumsverhalten anodischer Oxidnanoröhren wurde eine kommerzielle einphasige  $\beta$ - $\text{Ti45Nb}$ -Legierung (30 Atom-% Nb) gewählt und mit Reintitan und Reinniob verglichen. Abbildung 1 zeigt die Morphologie der Oxidstrukturen, die bei der Anodisierung von Ti, Nb und einphasiger  $\text{Ti45Nb}$ -Legierung in 1M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  + 0.5 Gew.-% HF erhalten wurden. Auf reinem Titan (Abbildung 1b) entsteht eine ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke Schicht aus aufrecht stehenden Nanoröhren mit ca. 100 nm Durchmesser, während auf Niob (Abbildung 1a) eine ca. 650 nm dicke Schicht aus  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  resultiert, die unregelmäßige Poren mit einem Durchmesser von ca. 15 nm enthält. Auf der TiNb-Legierung bildet sich hingegen eine 3  $\mu\text{m}$  dicke Schicht aus Nanoröhren mit einem Durchmesser von ca. 60 nm (nach 2 h Polarisierung). Dieser Unterschied wird noch deutlich größer, wenn die Polarisierungszeit verlängert wird: Die  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Schichten wachsen bei längerer Polarisierung nicht weiter, wohingegen die Schicht auf der Legierung nach 20 h Polarisierung auf 6.3  $\mu\text{m}$  angewachsen ist (Abbildung 1d).

## Maßgeschneiderte Nanoröhren

DOI: 10.1002/ange.200601957

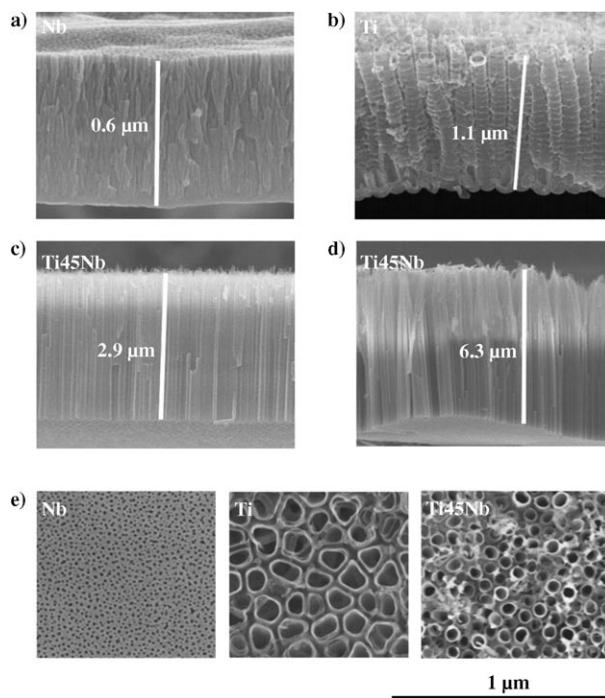
### **$\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Nanoröhren mit elektrochemisch einstellbaren Morphologien\*\***

*Andrei Ghicov, Saule Aldabergenova, Hiroaki Tsuchiya und Patrik Schmuki\**

Aufgrund des weit gefächerten Anwendungsspektrums von  $\text{TiO}_2$  haben Berichte über die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren ein reges wissenschaftliches Interesse hervorgerufen.<sup>[1–5]</sup> Unter anderem findet  $\text{TiO}_2$  in der Fertigung von Solarzellen Anwendung,<sup>[6]</sup> es zeigt ein stark variables und einstellbares Benetzungsverhalten,<sup>[7]</sup> und es kann als Photokatalysator<sup>[8]</sup> oder in Lithiumionenbatterien<sup>[9]</sup> verwendet werden. Eine besonders bemerkenswerte Methode zur Herstellung von porösen  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen ist die kontrollierte Anodisierung von Ti in fluoridhaltigen Elektrolyten, da auf diese Weise selbstorganisierte und hoch geordnete Schichten aus Nanoröhren erzeugt werden können.<sup>[10]</sup> Einige außergewöhnliche Eigenschaften dieser Röhren sind in jüngster Zeit beschrieben worden, darunter die Steuerung des Benetzungsverhaltens von superhydrophil zu superhydrophob,<sup>[11]</sup> photoelektrochemische Eigenschaften<sup>[12]</sup> oder das ausgeprägte elektrochrome Verhalten.<sup>[13]</sup> Die elektrochemischen Bedingungen, unter denen die Nanoröhren hergestellt werden – wie Anodisierungszeit, Anodisierungspotential,

[\*] A. Ghicov, Dr. S. Aldabergenova, Dr. H. Tsuchiya, Prof. Dr. P. Schmuki  
Institut für Werkstoffwissenschaften, WW4-LKO  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Martensstraße 7, 91058 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-85-27582  
E-Mail: schmuki@ww.uni-erlangen.de

[\*\*] Wir danken Anja Friedrich und Helga Hildebrand für REM- und XPS-Untersuchungen sowie Ulrike Marten-Jahns für XRD-Messungen. Des Weiteren danken wir der DFG für finanzielle Unterstützung und Robert Houser von ATI Wah Chang für die Bereitstellung der TiNb-Legierung.

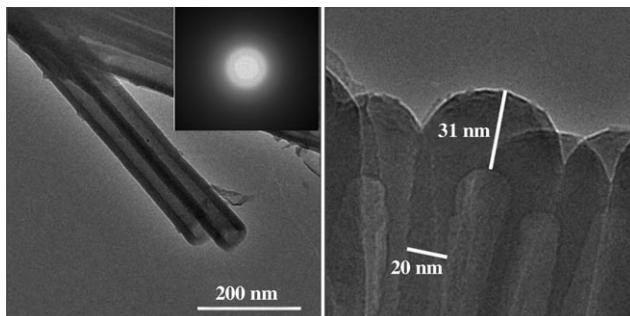


**Abbildung 1.** Rasterelektronenmikroskopie(REM)-Aufnahmen von Nb-, Ti- und TiNb-Proben, die mit  $1 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 + 0.5 \text{ Gew.-% HF}$  als Elektrolyt anodisiert wurden, im Querschnitt (a-d) und als Aufsicht (e). Das Anodisierungspotential wurde vom Ruhepotential in Schritten von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  auf  $20 \text{ V}$  erhöht und dann  $2 \text{ h}$  (a-c) oder  $20 \text{ h}$  (d) konstant gehalten.

Der Porendurchmesser bleibt auch bei verlängerter Polarisation konstant.

Damit wird bestätigt, dass sich Legierungen nicht wie eine Mischung ihrer Komponenten verhalten, sondern dass durch Synergieeffekte deutlich größere Porendurchmesser und -längen resultieren können. Des Weiteren fällt auf, dass die Röhren auf der Legierung glattwandig sind, während die Wände der  $\text{TiO}_2$ -Röhren und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Poren eine ausgeprägte Reliefstruktur aufweisen. Ähnlich glatte  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren können nur unter speziellen experimentellen Bedingungen erzeugt werden.<sup>[5]</sup>

Abbildung 2 zeigt Transmissionselektronenmikroskop-(TEM)-Aufnahmen der auf der TiNb-Legierung gewachse-

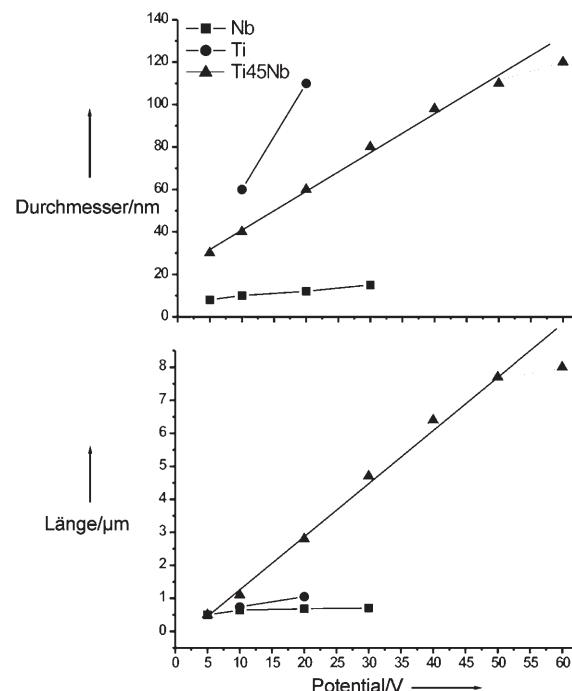


**Abbildung 2.** TEM- und HRTEM-Aufnahmen von  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Nanoröhren, die mit  $1 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 + 0.5 \text{ Gew.-% HF}$  (pH 4.5) als Elektrolyt bei  $20 \text{ V}$  und  $2 \text{ h}$  Polarisierung hergestellt wurden (Einschub links: Beugungsmuster einer Nanoröhre).

nen Nanoröhren. Der Röhrenboden hat eine Dicke von etwa  $30 \text{ nm}$ . Die Wandstärke beträgt etwa  $20 \text{ nm}$  und ist über die gesamte Länge der Röhre sehr homogen. Aus dem Beugungsmuster einer oxidischen Ti45Nb-Nanoröhre (Einschub in Abbildung 2) lässt sich schließen, dass die nicht wärmebehandelten Röhren eine amorphe Struktur haben.

Untersuchungen mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie (XPS) ergaben, dass das auf der Ti45Nb-Legierung gebildete Oxid kein Mischoxid wie z.B. Titaniumat ist, sondern eine Mischung aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Aus dem  $\text{Ti}2\text{p}$ -Signal bei einer Bindungsenergie von  $458.7 \text{ eV}$  und dem  $\text{Nb}3\text{d}$ -Signal bei  $207.2 \text{ eV}$  ergibt sich ein Atomverhältnis  $\text{Ti}/\text{Nb}/\text{O}$  im Oxid von  $26:13:61$ . Damit entspricht das Verhältnis von Titan zu Niob der Zusammensetzung der Legierung. Energiedispersiv Röntgenspektroskopie (EDX) (die eine deutlich größere Eindringtiefe hat als XPS) ergab innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Zusammensetzung. Aus diesem Befund folgt, dass die Zusammensetzung des Oxids über die gesamte Röhrenlänge weitestgehend konstant ist.

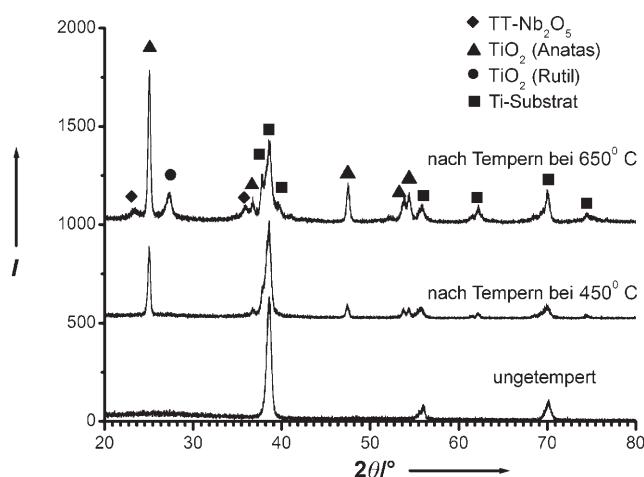
Ein weiteres Merkmal der auf der TiNb-Legierung erzeugten Nanoröhren ist, dass sie sich über einen sehr weiten Potentialbereich geordnet herstellen lassen. Abbildung 3 zeigt die Durchmesser und Längen der hier untersuchten Nanoröhren in Abhängigkeit vom Anodisierungspotential. Auf Niob können in einem Potentialbereich von ca.  $5$  bis  $30 \text{ V}$  nur nanoporöse Strukturen erzeugt werden, die sehr unregelmäßig sind und lediglich Längen von ca.  $1 \text{ µm}$  erreichen. Auf Titan werden bei Potentialen von maximal  $25 \text{ V}$  zwar regelmäßige Nanoröhren erhalten, die allerdings Längen von etwa  $1 \text{ µm}$  nicht wesentlich überschreiten. Die Titan-Niob-Legierung ermöglicht dagegen die kontrollierte Synthese von



**Abbildung 3.** Durchmesser und Längen von  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - und  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Nanoröhren in Abhängigkeit vom Anodisierungspotential. Die Proben wurden mit  $1 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 + 0.5 \text{ Gew.-% HF}$  als Elektrolyt anodisiert und  $2 \text{ h}$  beim jeweiligen Potential gehalten.

Nanoröhren mit Durchmessern von 30 bis 120 nm und Längen von 0.5 bis 8  $\mu\text{m}$  in einem Potentialbereich von 5 bis 60 V. Sowohl Röhrenlänge als auch -durchmesser hängen bis ca. 50 V linear vom angelegten Potential ab, darüber hinaus ist keine lineare Längenzunahme mehr erreichbar, und die Poren entwickeln eine zunehmend unregelmäßige Form.

Viele Anwendungen von  $\text{TiO}_2$  benötigen kristallines Substrat, sodass die anodisch gebildete, amorphe Oxidschicht durch Wärmebehandlung kristallisiert werden muss. Die in Abbildung 4 gezeigten Röntgendiffraktogramme geben Auf-



**Abbildung 4.** Röntgendiffraktogramme von Schichten aus  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Nanoröhren, direkt nach der anodischen Herstellung und nach 1 h Wärmebehandlung bei 450°C oder 650°C an der Luft.

schluss über die Kristallinität von nicht wärmebehandelten, porösen  $\text{TiNb}$ -Oxidschichten und von Proben, die bei 450 oder 650°C 1 h wärmebehandelt wurden. Die nicht wärmebehandelte Probe zeigte nur Substratreflexe, was bedeutet, dass die Schicht in Übereinstimmung mit den TEM-Ergebnissen eine amorphe Struktur aufweist. Für die bei 450°C behandelte Probe ist bei  $2\theta = 25^\circ$  ein deutlicher Reflex zu erkennen, der einer Anatasstruktur zugeordnet werden kann. Nach Wärmebehandlung bei 650°C wird zusätzlich ein kleines Rutil-Signal erkennbar, allerdings weist der größte Teil des Ti-Oxides noch immer Anatasstruktur auf. Dies deutet darauf hin, dass der Anatas-Rutil-Übergang in dem polykristallinen, gemischten Oxid bei höheren Temperaturen liegt als bei reinem  $\text{TiO}_2$ . Dieser Befund ist in Einklang mit früheren Arbeiten zum Sinterverhalten von  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Mischungen.<sup>[21]</sup> Aus der Scherrer-Gleichung<sup>[22]</sup> ergibt sich eine Kristallitgröße von 25 nm für die Anatas-Kristallite sowohl nach der Wärmebehandlung bei 450°C als auch bei 650°C. Nach Wärmebehandlung bei 650°C treten in den Röntgendiffraktogrammen schwache Signale von kristallinem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  auf (bei  $2\theta = 22.6^\circ$  und  $36.8^\circ$ ), die pseudo-hexagonalem  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zugeordnet werden können. Abgesehen davon, dass  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  den Anatas-Rutil-Übergang verzögert, ist auffällig, dass die Nanoröhren aus gemischem Oxid auch bei einer Wärmebehandlung bei 650°C formstabil bleiben. Frühere Untersuchungen zeigten, dass Nanoröhren aus reinem  $\text{TiO}_2$  bei dieser Temperatur ihre Form verlieren und kollabieren.<sup>[23]</sup>

Zusammenfassend ist es gelungen, durch Verwendung einer  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ -Mischung die Form und Abmessung anodisch gewachsener Oxidnanoröhren in einem breiten Parameterbereich zu steuern. Entscheidend für die Bildung langer Nanoröhren ist die deutlich langsamere chemische Auflösung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in fluoridhaltigen Elektrolyten. Mithilfe dieser „Oxidstabilisierung“ können  $\text{TiO}_2$ -basierte Nanoröhren für Anwendungen hergestellt werden, die maßgeschneiderte Röhrenlängen (z.B. Photoneneabsorption) oder -durchmesser (z.B. Zelladhäsion) erfordern. Ein weiterer wichtiger Befund ist, dass die  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Nanoröhren deutlich widerstandsfähiger gegen thermischen Abbau sind als reine  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhren, sodass sowohl Wärmebehandlungen als auch Anwendungen bei höheren Temperaturen möglich sind. Hinzu kommt, dass dieses System ein breites Spektrum nützlicher Eigenschaften bietet. Nach Cui et al.<sup>[24]</sup> zeigen  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Mischoxide eine höhere photokatalytische Aktivität als reines  $\text{TiO}_2$  (bei der Zersetzung von 1,4-Dichlorbenzol), und Da Costa et al.<sup>[25]</sup> berichten über verbesserte elektrochrome Eigenschaften. Darüber hinaus wurde vor kurzem berichtet, dass gemischte  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Schichten metallisches Verhalten aufweisen können,<sup>[26]</sup> was Perspektiven für Anwendungen als transparente leitfähige Materialien bietet. Schließlich soll erwähnt werden, dass die hier verwendete  $\beta$ -Ti45Nb-Legierung in biomechanischen Anwendungen erprobt wird, da sie einen niedrigen Elastizitätsmodul mit hoher Korrosionsbeständigkeit kombiniert.<sup>[27]</sup>

## Experimentelles

Als Substrate zur Herstellung der Nanoröhren wurden Bleche aus Ti (99.6% Reinheit, Advent Research Materials), Nb (99.9% Reinheit) und Ti45Nb (einphasige  $\beta$ -Legierung, zur Verfügung gestellt von ATI Wah Chang) verwendet. Die  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  großen Proben wurden mit 0.06  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$ -Suspension als letztem Schritt poliert, anschließend im Ultraschallbad in Aceton, Isopropylalkohol und Methanol gereinigt, mit entionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Für die elektrochemischen Experimente wurden die Proben mit einem Cu-Rückkontakt versehen und dann an den O-Ring einer elektrochemischen Zelle gepresst, wobei eine Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  dem Elektrolyten ausgesetzt war. Der Versuchsaufbau bestand aus einer konventionellen Dreielektrodenanordnung mit einem Platinnetz als Gegenelektrode und einer Haber-Luggin-Kapillare mit  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode (1M KCl). Die Anodisierung wurde bei Raumtemperatur mit einem computergesteuerten Hochspannungspotentiostaten Jaissle IMP88-200 durchgeführt.

Als Elektrolyt wurde 1M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  mit einem Zusatz von 0.5 Gew.-% HF (pH 4.5) verwendet (analyserein in entionisiertem Wasser). Zur Anodisierung wurde das angelegte Potential vom Ruhepotential auf das gewünschte Endpotential mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  erhöht und die gewünschte Zeit konstant gehalten. Nach den elektrochemischen Versuchen wurden die Proben mit entionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet. Zur Wärmebehandlung bei 450°C und 650°C wurde ein Rapid Thermal Annealer (Jipelec JetFirst100) eingesetzt. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug jeweils  $30^\circ\text{C min}^{-1}$ , und die Endtemperatur wurde jeweils 1 h konstant gehalten. Zur morphologischen Untersuchung der porösen Schichten wurde ein Feldemissions-REM (Hitachi S-4800) verwendet. Die Schichtdicken wurden direkt aus Querschnittsaufnahmen erhalten. Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Philips X'pert PMD mit Panalytical-X'celerator-Detektor aufgenommen ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )). Die  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ -Nanostrukturen wurden morphologisch

und strukturell mit einem Philips CM30T/STEM und einem hochauflösenden TEM (Philips CM300UT) untersucht.

Eingegangen am 17. Mai 2006  
Online veröffentlicht am 29. September 2006

**Stichwörter:** Elektrochemie · Legierungen · Nanomaterialien · Nanoröhren · Titandioxid

- [26] a) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 252101; b) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, Y. Hirose, G. Kinoda, K. Inaba, T. Shimada, T. Hasegawa, *Thin Solid Films* **2005**, *496*, 157–159.
- [27] R. Godley, D. Starovetsky, I. Gotman, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2006**, *17*, 63–67.

- [1] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2554–2571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446–2461.
- [2] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 281–283.
- [3] M. S. Sander, M. J. Côté, W. Gu, B. M. Kile, C. P. Tripp, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2052–2057.
- [4] J. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2136–2139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2100–2102.
- [5] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7629–7632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7463–7465.
- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [7] a) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* **1997**, *388*, 431–432; b) X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5245–5248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5115–5118.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [9] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716–6723.
- [10] a) V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 629–637; b) D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331–3334; c) R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, B12–B14.
- [11] E. Balaur, J. M. Macak, L. Taveira, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1066–1070.
- [12] a) J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1133–1137; b) A. Ghicov, J. M. Macak, H. Tsuchiya, J. Kunze, V. Haeublein, L. Frey, P. Schmuki, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1080–1082.
- [13] A. Ghicov, H. Tsuchiya, R. Hahn, J. M. Macak, A. G. Munoz, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 528–532.
- [14] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *410*, 188–191.
- [15] H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 49–52.
- [16] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 97–100.
- [17] I. Sieber, B. Kannan, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, J10–J12.
- [18] H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 295–298.
- [19] H. Böhni, Dissertation, ETH Zürich, 4020, **1967**.
- [20] A. Ghicov, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] B. M. Reddy, I. Ganesh, V. R. Reddy, *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 1913–1915.
- [22] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material*, Wiley-Interscience, New York, **1974**.
- [23] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 156–165.
- [24] H. Cui, K. Dwight, S. Soled, A. Wold, *J. Solid State Chem.* **1995**, *115*, 187–191.
- [25] E. Da Costa, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1407–1410.