

**Polymerisation und Abscheidung von
Kompositmaterialien
aus kolloidaler Lösung**

Inaugural – Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich – Heine – Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Stephan Winkels
aus Rheydt

Düsseldorf 2000

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

Erster Gutachter: Prof. Dr. J.W. Schultze

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. M. Schwuger

Tag der mündlichen Prüfung: 05.07.2000

Meiner Frau Iris
und meinen Kindern Laura und Tim.

STUFEN

Wie jede Blüte welkt und jede Jugend
Dem Alter weicht, blüht jede Lebensstufe,
Blüht jede Weisheit auch und jede Tugend
Zu ihrer Zeit und darf nicht ewig dauern.
Es muß das Herz bei jedem Lebensrufe
Bereit zum Abschied sein und Neubeginne,
Um sich in Tapferkeit und ohne Trauern
In andre, neue Bindungen zu geben.
Und jedem Anfang wohnt ein Zauber inne,
der uns beschützt und der uns hilft, zu leben.

Wir sollen heiter Raum um Raum durchschreiten,
An keinem wie an einer Heimat hängen,
Der Weltgeist will nicht fesseln uns und engen
Er will uns Stuf´ um Stufe heben, weiten.
Kaum sind wir heimisch einem Lebenskreise
Und traulich eingewohnt, so droht Erschlaffen,
Nur wer bereit zu Aufbruch ist und Reise,
Mag lähmender Gewöhnung sich entrafen.

Es wird vielleicht auch noch die Todesstunde
Uns neuen Räumen jung entgegen senden,
Des Lebens Ruf an uns wird niemals enden...
Wohlan denn, Herz, nimm Abschied und gesunde!

(Hermann Hesse, 1941)

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1996 bis Oktober 1999 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Anleitung von Prof. Dr. J. W. Schultze. Sie wurde finanziell unterstützt durch das Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Des weiteren danke ich,

Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für die interessante Themenstellung, die gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung der Arbeit, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die fruchtbaren Diskussionen,

Herrn Prof. Dr. Dr. M. Schwuger für die freundliche Übernahme des Korreferates,

Frau Dr. Vessela Tsakova für die freundschaftliche Zusammenarbeit und ihr Engagement für diese Arbeit,

Herrn Martin Schramm für Rat und Tat, ungezählte Kaffeerunden und Diskussionen über die großen und kleinen Dinge in der Wissenschaft und im Leben,

Herrn Christian Stromberg, Herrn Dirk Schattka und Herrn Thomas Morgenstern für die gute "polymere" Zusammenarbeit,

Herrn Dr. F.-H Haegel und Frau J. Schlüpen für ihre kolloidchemische Unterstützung,

allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie für die Geduld bei der Fertigstellung dieser Arbeit und ihre Unterstützung.

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorab veröffentlicht oder auf Tagungen vorgetragen:

a.) Patente:

- S. Winkels, J. W. Schultze, J. Schlüpen, F. Haegel
„Wasserkontinuierliches System, Verfahren zur Polymerisation sowie Verwendung des wasserkontinuierlichen Systems“
Internationale Patentanmeldung 199 17 569.1-44

b.) Publikationen:

- S. Winkels, M. M. Lohrengel
„Time-resolved Investigations of the Anion Intercalation in Conducting Polymers by Microelectrodes“
Electrochim. Acta 42 (1997), 3117
- D. Schattka, S. Winkels, J. W. Schultze
„Bohrlochmetallisierung mit leitfähigen Polymeren“
Metalloberfläche 51 (1997), 823
- S. Winkels, V. Tsakova, J. W. Schultze
„Elektrochemische Polymerisation von Thiophenderivaten aus kolloidaler Lösung“
GdCh-Monographie, Band 14, S. 517, Frankfurt a. M., 1998
- S. Winkels, V. Tsakova, J. W. Schultze
„Electrochemical Formation of 3,4-Polyethylenedioxithiophene in Aqueous Micellar Solution“
Electrochemical Society Meeting Abstracts, Band MA 98-2, 1998, S. 1051; Pennington
- J. W. Schultze, T. Morgenstern, D. Schattka, S. Winkels
„Review: Microstructuring of Conducting Polymers“
Electrochim. Acta 44 (1999), 1847-1864
- G. Buss, H. Ecken, S. Winkels, M. J. Schöning, H. Lüth, J. W. Schultze
„Galvanic Modifications of Multifunctional Silicon Based Microelectrode Array“
Electrochemical Society Meeting Abstracts, Autumn Meeting 1999, im Druck
- V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Schultze
„Anodic Polymerization of 3,4-Ethylenedioxithiophene from Aqueous Microemulsions“
Electrochim. Acta, im Druck
- V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Schultze
„Crystallisation Kinetics of Pd in Composite Films of PEDT“
J. Electroanal. Chem., im Druck
- I. Efimov, S. Winkels, J. W. Schultze
"EQCM study of growth and redox cycling of 3,4-polyethylenedioxithiophene in LiClO₄, LiCl and tolyensulfonateNa solutions"
J. Electroanal. Chem., im Druck

c.) eigene Vorträge:

- S. Winkels, V. Tsakova, J. W. Schultze
„Anodic Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene from Aqueous Microemulsions“
51th Meeting of the International Society of Elektrochemistry, 1999, Pavia
- S. Winkels, V. Tsakova, J. W. Schultze
„Palladiumabscheidung auf Polymer-modifizierten Elektroden“
74. Bunsenkolloquium „Elektrochemie an funktionalisierten Oberflächen“, Günzburg, 1999
- S. Winkels, V. Tsakova, J. W. Schultze
„Electrochemical Formation of Polyethelenedioxithiophene in Aqueous Micellar Solution“
194th Meeting of the Electrochemical Society, Boston, 1998
- S. Winkels, V. Tsakova, J. W. Schultze
„Elektrochemische Polymerisation von Thiophenderivaten aus kolloidaler Lösung“
Jahrestagung 1998 GDCH Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Frankfurt, 1998
- S. Winkels, T. Morgenstern, J. W. Schultze
„Laserinduzierte Polymerisation und Metallabscheidung auf Halbleiteroberflächen“
Oberflächentage 1998, 36. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e. V., Schwäbisch Gmünd, 1998
- S. Winkels, J. W. Schultze
„Formation of Conducting Polymers from Colloidal Aqueous Solution and its Technical Application“
5th Euroconference on Solid State Ionics, Malaga, 1998
- S. Winkels, D. Schattka, J. W. Schultze
„Lokalisierte chemische Polymerisation von Thiophenen aus kolloidaler Lösung“
46. AGEF e.V. Seminar, Aachen, 1997
- S. Winkels, M. M. Lohrengel
„Integrierte Mikrosystemtechnik für Fest/Flüssig-Systeme (IMST):“Verstärkergruppen für die Biologie und Elektrochemie“,
Statusseminar IMST, Jülich, 1997,
- S. Winkels, M. M. Lohrengel
„Intrinsic Conducting Polymers: Transport of Anions, Protons and Electrons“
3rd Euroconference on Solid State Ionics, Teulada, Italien, 1996

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
1.1	PROBLEMSTELLUNG	1
1.2	LEITENDE POLYMERE	3
1.2.1	<i>Allgemeines</i>	3
1.2.2	<i>Polythiophene</i>	4
1.2.3	<i>Anwendung von leitenden Polymeren</i>	6
1.3	KOLLOIDE UND DISPERSIONEN	12
1.4	ELEKTROCHEMISCHE METALLABSCHIEDUNG.....	15
2	EXPERIMENTELLES	18
2.1	CHEMIKALIEN.....	18
2.1.1	<i>Chemikalien und Arbeitssicherheit</i>	18
2.1.2	<i>3,4 Ethylendioxi-thiophen</i>	19
2.1.3	<i>Verwendete Elektrolytlösungen und Mikroemulsionen</i>	19
2.2	MEBAUFBAU	21
2.2.1	<i>Grundausrüstung des elektrochemischen Meßplatzes</i>	21
2.2.2	<i>UV/VIS-Spektroskopie</i>	22
2.2.3	<i>Oberflächenanalytik (XPS und REM/EDX)</i>	22
2.3	ELEKTRODEN	23
2.3.1	<i>Bezugs- und Gegenelektroden</i>	23
2.3.2	<i>Arbeitselektroden</i>	23
3	ELEKTROPOLYMERISATION AUS KOLLOIDALER LÖSUNG	24
3.1	AUSWAHL DER TENSIDE UND STABILITÄT DER MIKROEMULSION	24
3.2	POTENTIALABHÄNGIGKEIT DER PEDT BILDUNG	26
3.2.1	<i>Potentio-statische Bildung</i>	26
3.2.2	<i>Redoxaktivität der PEDT Schichten</i>	30
3.3	EINFLUß DES TENSIDS AUF DIE POLYMERISATION	42
3.4	KINETIK DER POLYMERISATION – TRANSPORT UND DURCHTRITT	49
3.5	POLYMERISATION AUS ÖLREICHEN KOLLOIDALEN LÖSUNGEN	55
3.5.1	<i>Mikroskopische Struktur der Mikroemulsionen</i>	55
3.5.2	<i>Elektropolymerisation</i>	60
3.6	MODELLVORSTELLUNG.....	62
4	BILDUNG VON POLYMER/METALL-STRUKTUREN	64
4.1	PALLADIUMABSCHIEDUNG AUF PEDT.....	64
4.1.1	<i>Der Keimbildungs- und Wachstumsprozeß</i>	66
4.1.2	<i>Abhängigkeit von der Polymerschichtdicke</i>	70
4.1.3	<i>Einfluß der Aktivität und der Morphologie der PEDT-Schichten</i>	73
4.1.4	<i>Induktionszeit des Keimbildungsprozeß</i>	74
4.1.5	<i>Elektrokatalytisches Verhalten der Metall/Polymer-Komposite</i>	76
4.1.6	<i>Zusammenfassung</i>	78
4.2	ABSCHIEDUNG VON METALLNANOPARTIKELN IN PEDT	79
5	ZUSAMMENFASSUNG	84
6	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN GLEICHUNGEN	87
7	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN	89
8	LITERATUR	92

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Problemstellung

Für leitende Polymere, eine seit Mitte der 80er Jahre intensiv erforschte Substanzklasse, eröffnen sich aufgrund ihrer potentialabhängigen veränderlichen Eigenschaften (Farbe, Leitfähigkeit, Dichte, Permeabilität) vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Gerade die Polythiophene besitzen aufgrund ihrer exzellenten Eigenschaften ein vielversprechendes Potential. Arbeiten der letzten Zeit über leitende Polymere beschäftigten sich überwiegend mit den ionischen und elektronischen Eigenschaften dieser Materialien [Inz99]. Auch die Arbeiten am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie stellen die Charakterisierung in den Vordergrund [Pfei90] [Kess90] [Stöck93a] [Genz94] [Genz95]. Hier wird nun der Schwerpunkt auf neue Konzepte für die Abscheidung von leitenden Polymeren und die Darstellung von Komposit-Materialien auf Basis leitender Polymere gelegt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Abscheidung von Thiophenen untersucht. Wie schon erwähnt sind diese aufgrund ihrer Eigenschaften von besonderer technischer Bedeutung. Allerdings erfolgt die elektrochemische Abscheidung normalerweise aus organischen Lösemitteln, wie z. B. Acetonitril, mit zum Teil erheblichen Nachteilen und Problemen (Giftigkeit, Dampfdruck, Leitfähigkeit etc.). Im Falle des Acetonitrils führen schon geringe Spuren Wasser zu wenig aktiven Polymerschichten [Ronc92], sodaß der experimentelle Aufwand bei der Präparation erheblich ist.

In dieser Arbeit soll nun die elektrochemische Polymerisation von 3,4-Ethylendioxi-thiophen, einem technisch eingesetzten, aber wenig untersuchten Monomer, aus wässrigen Mikroemulsionen als Ersatz für organische Lösemittel untersucht werden. Ziel ist es, eine Methode zu entwickeln, qualitativ hochwertige Polymerschichten ohne Verwendung organischer Lösemittel herstellen zu können. Neben der Charakterisierung der Mikroemulsion als Reaktionsmedium sollen die erhaltenen Polymerschichten hinsichtlich ihrer Aktivität (Redoxverhalten und optische Eigenschaften) untersucht werden.

Es gibt keine Untersuchungen, die sich detailliert mit der Abscheidung von leitenden Polymeren aus Mikroemulsionen befassen. Der Einfluß der Mikroemulsion und ihrer Komponenten auf die Polymerisationskinetik ist unbekannt und soll hier näher untersucht

werden. Im Vordergrund stehen dabei die Vorgänge an der Phasengrenze Elektrode/Mikroemulsion und die Transportvorgänge innerhalb der Mikroemulsion. Unterschiede zu bekannten monomerhaltigen Lösungen sollten sich aus dem Tensidgehalt der Mikroemulsion ergeben, der zu Adsorptionsphänomenen an der Phasengrenze bzw. zu Aggregatbildung innerhalb der Mikroemulsion führt.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Metall/Polymer-Kompositen auf Basis leitender Polymere. Die Abscheidung von Kompositmaterialien ist ein lange untersuchtes Forschungsgebiet. Allerdings beschränkte es sich überwiegend auf die (Co-)Abscheidung von Metallen in einer metallischen Matrix (Legierungen oder metallische Werkstoffe) für den Korrosionsschutz, für selbstschmierende Schichten oder Verschleißschutzschichten. Erst später wurden andere Matrixmaterialien als Metalle für die Abscheidung verwendet, wie z. B. elektronisch oder ionisch leitende Polymere, Oxide oder Keramiken [Musi00]. Bei der elektrochemischen Kompositabscheidung handelt es sich um die Einlagerung von Partikeln im Mikro- oder Submikro-Maßstab in eine elektrochemisch abgeschiedene feste Phase, um spezielle Eigenschaften in diesem Material zu erzeugen, wobei die einzulagernden Partikel im entsprechenden Abscheidungselektrolyten suspendiert werden. Je nach System können Komposite jedoch auch sukzessive abgeschieden werden, so daß diese strenge Definition nur eingeschränkte Gültigkeit besitzt.

Hier sollen zur der Komposit-Herstellung verschiedene Methoden und Strategien aufgegriffen werden: zum einen die elektrochemische Metallabscheidung in vorher gebildete Schichten des Polymers, zum anderen die Abscheidung vorkonfektionierter Metallpartikel simultan zur Elektropolymerisation.

Für die Abscheidung aus Metallsalzlösung steht dabei die Untersuchung der Abscheidungskinetik im Vordergrund. Es soll untersucht werden, nach welchem Mechanismus die Keimbildung und das Wachstum der Metallcluster erfolgt und wie unterschiedliche Schichteigenschaften wie Redoxaktivität oder Schichtdicke die Metallisierung beeinflussen. Ferner soll eine Zuordnung des Reaktionsortes zu den Phasengrenzen oder dem Bulk getroffen werden.

Des weiteren soll untersucht werden, ob die Co-Abscheidung von speziellen tensidstabilisierten Metallnanoclustern und leitenden Polymeren möglich ist. Auf die Ergebnisse des ersten Teils aufbauend soll die Eignung von kolloidalen Lösungen, in denen sowohl das Monomer als auch die Metallnanopartikel stabilisiert sind, für die simultane Abscheidung von Metall und Polymer geprüft werden.

1.2 Leitende Polymere

1.2.1 Allgemeines

Kunststoffe galten lange Zeit als Inbegriff des Isolators. Eine elektronische Leitfähigkeit ohne Zusatz von leitenden Materialien wie Ruß galt als ausgeschlossen. Mit der Entdeckung einer intrinsisch leitenden Form des Polyacetylens durch Heeger und McDiarmid [MacD80] begann die Erforschung neuer intrinsisch-leitender polymerer Materialien. Allen gemein ist die reversible Änderung der elektronischen Eigenschaften von einem neutralen, schlecht leitenden hin zu einem geladenen, gut leitenden Zustand mit zunehmender Oxidation. Dabei werden zur Aufrechterhaltung der Elektroneutralität Anionen in das Polymer eingelagert (Dotierung). Neben der potentialabhängigen Änderung der elektronischen Eigenschaften ändern sich durch die Einlagerung von Anionen (und Lösemitteln) und durch strukturelle Änderung der Polymerkette auch andere chemische, ionische und physikalische Eigenschaften (siehe Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1 Qualitative Eigenschaften leitender Polymere abhängig von ihrem Redoxzustand

Redoxzustand	reduziert	oxidiert
Stöchiometrie	mit Kationen (oder ohne Anionen)	mit Anionen (oder ohne Kationen)
Lösemittelgehalt	gering	hoch
Volumen	zunehmend mit dem Oxidationsgrad	
Farbe	transparent oder hell	dunkel
elektronische Leitfähigkeit	halbleitend	metallisch
ionische Leitfähigkeit	gering	hoch
Diffusion von Molekülen	abhängig von der Struktur	
Oberflächenspannung	hydrophob	hydrophil

Grundsätzlich erfolgt der Ladungstransport innerhalb der Polymerkette über delokalisierte Elektronen entlang des konjugierten Systems, zwischen verschiedenen Ketten erfolgt die Leitung durch Elektronentransfer zwischen benachbarten Redoxzentren in unterschiedlichen Polymerketten (Hopping). Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Modelle und Ansätze gibt [Roth95].

Häufig untersuchte leitende Polymere sind benzoide und nichtbenzoide Aromaten (meist Amine, wie Aniline und o-Phenylendiamin) und Heterocyclen (wie Pyrrole, Thiophene, Indole und Azine). Einen guten Überblick gibt [Skot98].

1.2.2 Polythiophene

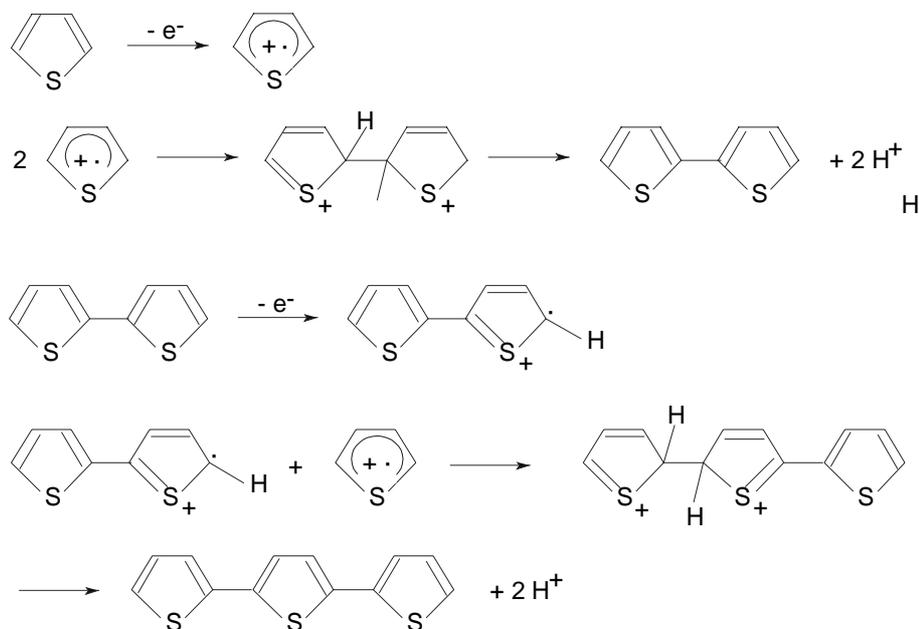
Polythiophene (PT) gehören wie auch Polyaniline (PANI) und Polypyrrole (PPy) zu den intrinsisch leitenden Polymeren mit Heterostruktur, wobei sie von ihrer elektronischen Struktur her einem Heteroatom-stabilisierten $\text{cis}-(\text{CH})_x$ mit sp^2p^x -Hybridisierung entsprechen [Ronc92]. Die Bildung von Polythiophenen kann sowohl chemisch als auch elektrochemisch erfolgen. Die chemische Synthese erfolgt meist durch Zugabe von Oxidationsmitteln zu den entsprechenden Monomerlösungen. Zahlreiche gezielte Kupplungsreaktionen sind möglich, spielen aber zum Aufbau längerer Ketten keine Rolle. Während die chemische Synthese zur Herstellung größerer Mengen an Material geeignet ist, lassen sich durch eine elektrochemische Polymerisation dünne Schichten auf leitenden Substraten präparieren. Die anodische Route bietet den Vorteil, daß Thiophene in einer Einstufenpolymerisation unter gleichzeitiger Dotierung hergestellt werden können. Die Darstellung unter Potential- oder Stromkontrolle ist eine Grundvoraussetzung, qualitativ hochwertige, dünne Schichten, wie sie in der Mikrotechnik oder Sensorik gebraucht werden, zu erhalten. Als Mechanismus wird von [Geni83] ein Kupplungs-/Ausfällungsmechanismus vorgeschlagen. Dabei wird in einem ersten elektrochemischen Schritt durch Oxidation ein Radikalkation gebildet. Solange die Reaktion schnell gegenüber einer Wegdiffusion der Spezies in die Lösung ist, bleibt die Konzentration an Radikalen vor der Elektrode hoch, so daß eine Kupplung von Radikalen möglich wird. Das entstehende dimere Radikalkation wird durch Abspaltung von 2 Protonen re-aromatisiert und stabilisiert. Da das Dimere ein geringeres Oxidationspotential im Vergleich zum Monomeren besitzt, erfolgt die Kettenpropagation durch weitere Oxidation und Kupplung mit Monomerradikalkationen.

Untersuchungen zu Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen bei Thiophenen finden sich bei [Hill87], [Hill88], [Stöck93], [Lukk93] und für den Fall der laserinduzierten Polymerisation von Bithiophen bei [Morg98].

Die Bildung von Thiophenen erfolgt üblicherweise in organischen Lösemitteln wie Acetonitril [Stöck93a] oder Propylencarbonat [Sato85] mit Lithium- oder

Tetraalkylammoniumsalzen von starken Säuren als Leitsalz bzw. Gegenanion für den Ladungsausgleich [Tour82].

Reaktionsschema 1.1 Reaktionsschema der elektrochemischen Polymerisation von Thiophen nach [Ronc92].



Ein in der letzten Zeit ins Blickfeld gerücktes Polythiophenderivat ist das Poly-3,4-Ethylendioxythiophen (PEDT). Durch die überkappte 3,4-Position werden Ketten ohne Verzweigungen erzeugt und die Konjugationslänge steigt durch die höhere Linearität und die sterische Stabilisierung der Dietherfunktion an [Diet94]. Durch den $-I$ -Effekt des Sauerstoffs erhöht sich die Reaktivität des Monomeren und somit sinkt das Abscheidungspotential des PEDT. PEDT zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus [Yam97]. Im oxidierten Zustand ist es dunkelblau, im reduzierten schwach blau gefärbt. Die Bandlücke ist mit 1,6 eV sehr klein [Gust94], was es zusammen mit seiner Stabilität attraktiv für Elektrochromie und LED-Anwendung macht [Chen96] [Xing97] [Yoha97] [Bant97] [Ales97] [Pett98]. In diesen Studien wird Acetonitril als Abscheidungsmedium benutzt, weil es trotz seines stark polaren Charakters nur eine so geringe Löslichkeit in Wasser aufweist, daß eine Polymerisation in diesem Medium nicht möglich ist.

1.2.3 Anwendung von leitenden Polymeren

1.2.3.1 Überblick

Seit ihrer Entdeckung werden mannigfaltige Einsatzmöglichkeiten für leitende Polymere diskutiert. Dabei ist auf den ersten Blick die hohe, fast schon metallische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger guter Korrosionsstabilität die wichtigste Eigenschaft. Dies ist sicherlich zutreffend für den trockenen Zustand. Jedoch ergeben sich viele Anwendungen aus der Möglichkeit leitende Polymere aus der flüssigen Phase abscheiden zu können, so daß sich auch komplexe Strukturen, so fern sie benetzbar sind, beschichten lassen. Im Kontakt mit einer flüssigen Phase werden nun die Redoxeigenschaften und damit einhergehend die Einlagerung von Anionen respektive von Kationen dominant. Dadurch lassen sich die chemischen, optischen und elektronischen Eigenschaften der leitenden Polymere abhängig vom angelegten Potential gezielt und reversibel verändern (schalten).

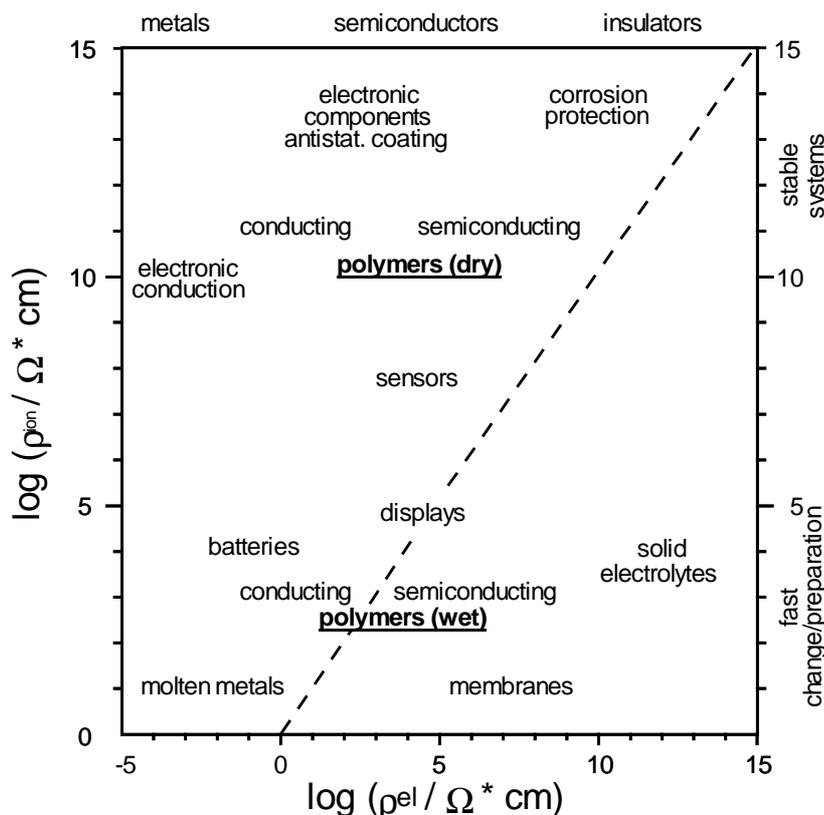


Abbildung 1.1 Doppeltlogarithmische Auftragung von ionischen und elektronischen Widerständen für verschiedene Applikationen, in denen leitende Polymere eingesetzt werden. [Inz00].

Abbildung 1.1 zeigt typische Bereiche, in denen sich ionische und elektronische Widerstände leitender Polymere bei den verschiedenen Anwendungen bewegen. Zur Orientierung sind die Positionen für ideale Metalle, Halbleiter und Isolatoren angegeben. Im Bereich hoher ionischer Widerstände liegen Anwendungen im trockenen Zustand, bei denen es auch auf die Stabilität des Materials ankommt. Der Kontakt zum Elektrolyten führt zu vom Umladungsgrad abhängigen elektronischen und ionischen Widerständen. Im Bereich der erhöhten ionischen Widerstände liegen Anwendungen von leitenden Polymeren in Batterien, Displays und Sensorik. Da die Anwendungsmöglichkeiten leitender Polymere mittlerweile recht groß und zahlreich geworden sind, gibt die Tabelle 1.2 nur ausgewählte charakteristische Anwendung nach allgemeinen und speziellen Funktionskriterien geordnet an. Für eine detaillierte Beschreibung siehe [Inz00] und die dort zitierte Literatur. Hier soll nur auf den speziellen Bereich der Durchkontaktierung von Leiterplatten mittels leitender Polymere ausführlicher eingegangen werden.

Tabelle 1.2 Anwendung leitender Polymere.

Funktion	spezielle Funktion	Anwendung	System/Literatur
Dünnschichttechnik in makros- und mikroskopischen Systemen	e ⁻ -leitende Schicht	antistatische Ausrüstung	PEDT [Hey91], [Jon97]
	e ⁻ -leitende Schicht in Mikrostrukturen	gedruckte Schaltungen, Bohrlochmetallisierung	PEDT/Epoxid-Harz [Scha97]
	e ⁻ -leitende Schicht	Kondensatoren	Metall/Dielek./PEDT [Bay95], [Mor98]
	Bandstruktur, optische Übergänge	LED's	Metall/PPV/ITO [Kraf98]
Füllmaterial, poröse Membranen, Komposite	Matrix/Membran für funktionale Moleküle	Sensoren	PANI/Glucoseoxidase [Cont94]
	Membran	Membran, Trennung	PANI [Conk94], Py [Schmi95]
Redoxprozeß	Benetzbarkeit	Offsetdruck	PT [Koß91]
	optische Eigenschaften	intelligente Fenster/Spiegel	PEDT [Bay95]
	Intercalation	aktive Masse in Batterien	PT/Li [Koß91]
	Längen- und Volumenänderung	Aktuatoren (künstlicher Muskel)	P3MT [Stöck93], PPy [Oter93]
andere	Inhibition	Korrosionsschutz	PANI/Fe [Debe85]

1.2.3.2 Bohrlochmetallisierung mittels leitender Polymere

Das in diesem Kapitel beschriebene Verfahren zur Leiterplattenmetallisierung mittels leitender Polymere steht in engem Zusammenhang mit den Untersuchungen in den Kapiteln 3 und 4. So wird hier ebenfalls PEDT als leitendes Polymer aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften verwendet. Die Polymerisation, die hier zwar chemisch erfolgt, wird erstmals aus einer wässrigen Mikroemulsion, die das Monomer enthält, durchgeführt. Als Stabilisator dient ein Tensid. Da die später vorgestellten Untersuchungen die Idee der Mikroemulsion als Medium nun für die Elektropolymerisation aufgreifen und da Aspekte wie die Ladungsneutralisation des Polymers durch Anioneneinlagerung und die Solubilisierung entstehender Protonen sowohl für die chemische als auch die elektrochemische Polymerisation von großer Bedeutung sind, soll ein kurzer Überblick über den Ablauf des Verfahrens und über die mechanistischen Vorstellungen der Polymerisation gegeben werden.

Der derzeitige Entwicklungsstand der Leiterplattentechnologie läßt eine hohe Anzahl funktioneller Baugruppen auf minimalem Raum und damit eine hohe Dichte von Leiterbahnzügen zu (Bi- und Multilayersysteme). Bi- und Multilayer bedürfen jedoch der Durchkontaktierung zur elektrischen Verbindung der einzelnen Schichten. Als isolierendes Leiterplattenbasismaterial (Bulk) finden Phenolharze, Epoxidharz-Glashartgewebe (FR 4), Polyester- oder auch Polyimidfolien Anwendung.

Bis vor einigen Jahren wurden Kunststoffsubstrate, wie Leiterplatten, standardmäßig ausschließlich außenstromlos chemisch vormetallisiert und anschließend elektrochemisch weiterbehandelt. Dies hat jedoch große Nachteile in Bezug auf die Umweltverträglichkeit der eingesetzten Chemikalien und die sich daraus ergebenden Aufwendungen der Anlagen- und Entsorgungstechnik. Eine wesentliche verfahrenstechnische Vereinfachung, hinsichtlich Prozeßzeit, Umweltverträglichkeit der Chemikalien und Qualität der Kupferschicht stellt die Anwendung metallisch leitfähiger Polymere zur Durchkontaktierung von Leiterplatten dar [Hupe95] [Meye94].

Abbildung 1.2 zeigt das Verfahrensdiagramm der Durchkontaktierung nach dem DMS-E Prozeß (Enthone OMI Blasberg, Solingen). Als leitendes Polymer wird Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDT) verwendet. Der Verlauf von Temperatur (T) und pH sind vorgegebene Prozeßparameter. Reaktionspotential (U), Geschwindigkeit des Epoxidabtrags (v), Schichtdicke Braunstein ($d(\text{MnO}_x)$), Schichtdicke leitfähiges Polymer ($d(\text{PEDT})$) und Schichtdicke Kupfer ($d(\text{Cu})$) sind die schematisch dargestellten Ergebnisse aus

oberflächenanalytischen und elektrochemischen Messungen, die im Rahmen eines Projekts mit der Enthone OMI Blasberg durchgeführt worden sind. Die zu erreichenden Schichtdicken sind durch die Erfordernisse des Prozesses vorgegeben.

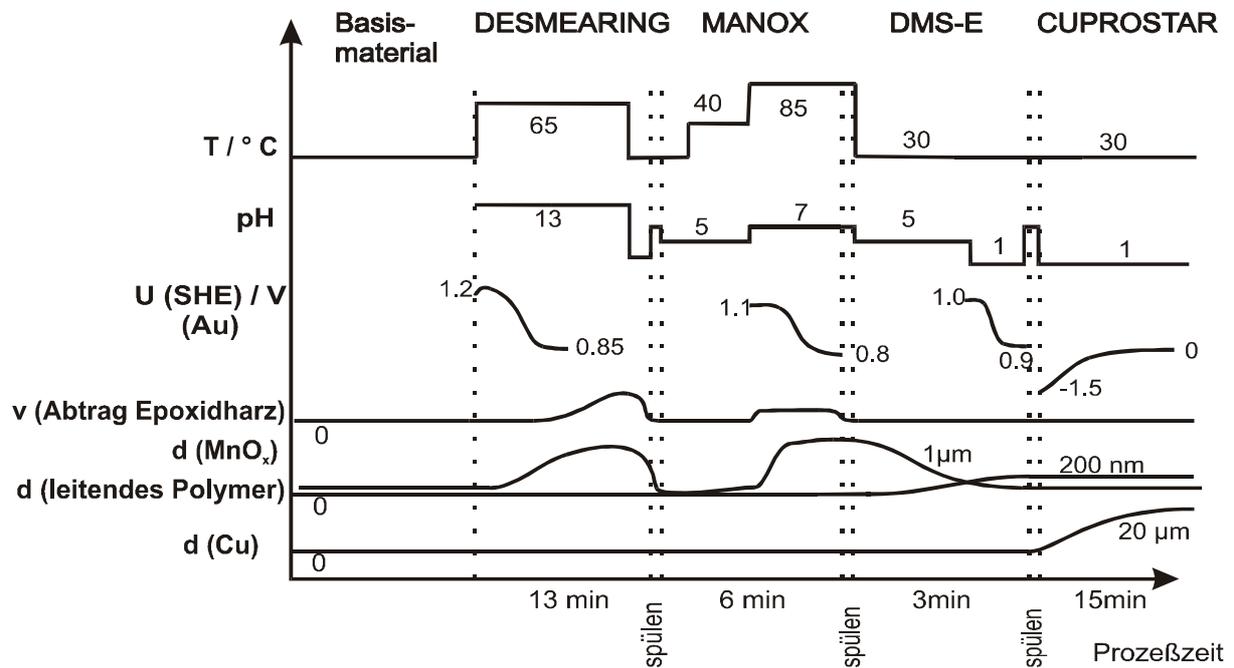
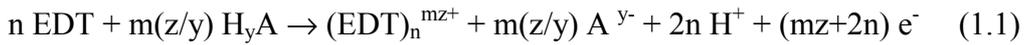


Abbildung 1.2 Verfahrensdiagramm der Durchkontaktierung nach dem DMS-E Prozeß [Scha97].

Der Prozeß DESMEAR ist durch einen Abtrag von Epoxid zur Reinigung und Aktivierung der Oberfläche charakterisiert. Dies wird über das Aufbringen einer Braunsteinschicht und nachfolgendes reduktives Reinigen, bei dem es ebenfalls zu einem Abtrag des FR4-Materials kommt, erreicht.

Der folgende Prozeß MANOX dient der Aktivierung der Isolatoroberfläche für die sich anschließende oxidative Polymerisation. Dabei wird eine homogene Braunsteinschicht lokalisiert aufgebracht. Es stellt sich das Redoxpotential einer entsprechenden Braunsteinelektrode ein. Für die nachfolgende chemische Polymerisation des EDT (DMS-E Fixierung) muß das Potential der Braunsteinelektrode durch Absenkung des pH-Werts auf 1 soweit angehoben werden, daß das Bildungspotential des leitenden Polymers erreicht wird (siehe Pourbaixdiagramm in Abbildung 1.3). Ferner wird in diesem Potentialbereich der Braunstein zu löslichem Mn^{2+} reduziert.



Das leitfähige Material kann nun elektrochemisch verkupfert werden. Dabei wird das leitfähige PEDT nur teilweise reduziert, so daß über den gesamten Prozeß eine ausreichende Leitfähigkeit des Polymers gewährleistet ist.

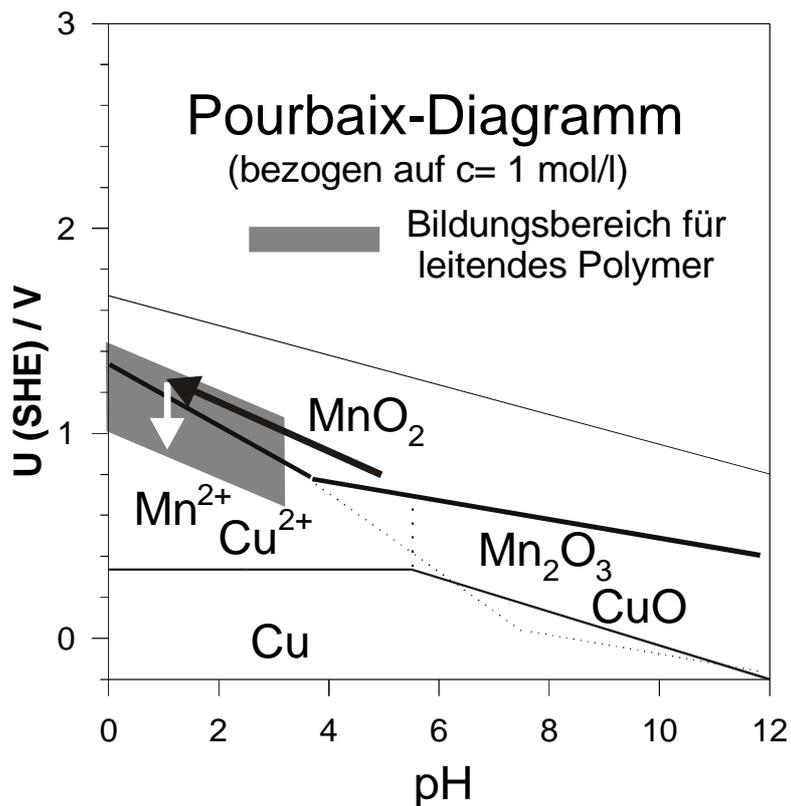


Abbildung 1.3 Pourbaixdiagramm für die Polymerisation unter Einbeziehung der wichtigsten Spezies

Abbildung 1.4 zeigt schematisch den Mechanismus der oxidativen Polymerisation von EDT innerhalb des Bohrlochs. Nach erfolgter selektiver Braunsteinbelegung des Epoxidharzes und Eintauchen in die Monomerlösung haftet innerhalb des Bohrloches ein dünner Monomerfilm. Das anschließende Einbringen in die Fixiersäure führt zum Start der Polymerisation des EDT. Dabei fungiert die Säure nicht als Katalysator, da zusätzlich auch noch Protonen während der Reaktion verbraucht werden. Zu Beginn der Polymerisationsreaktion müssen an der Phasengrenze EDT/Braunstein Elektronen und Protonen übertreten. Weitere Protonen werden

durch die wachsende EDT-Schicht nachtransportiert. Die Polymerisationsreaktion startet an der Phasengrenze EDT/Braunstein. Ihre Geschwindigkeit ist stark abhängig von den Festkörpereigenschaften der Braunsteinschicht und des sich bildenden Polymerfilms. In der wachsenden Polymerschicht muß ein Transport von Wasser und Mangan-II-Ionen aus der Schicht heraus stattfinden. Da der sich bildende oxidierte Polymerfilm zum Ladungsausgleich Anionen enthält, müssen diese in die Polymerschicht eingelagert werden. Dazu ist der Transport und die oberflächliche Anlagerung an die sich bildende Polymerschicht ausreichend. Als Anionen kommen je nach Art der Fixiersäure Sulfat oder Polyanionen wie Polystyrenulfonat oder Polyphosphat zum Einsatz. Die Anionen verbleiben innerhalb der Polymerschicht. Der Transport von gebildeten Mangan-II-Ionen durch den Polymerfilm und von Protonen an die PEDT/Braunstein Phasengrenze kann geschwindigkeitsbestimmend werden. Mit zunehmender Schichtdicke und Verdichtung des PEDT-Films wird der Transport behindert. Trotzdem kann aus der Bildung einer Schicht mit $d = 200 \text{ nm}$ in 60 s eine durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit von bis zu $v = 10 \text{ nm/s}$ abgeschätzt werden. Lokale Unterschiede der Geschwindigkeit sind dabei aufgrund der festgestellten Schichtdickenvariationen der Polymerschicht mit berücksichtigt.

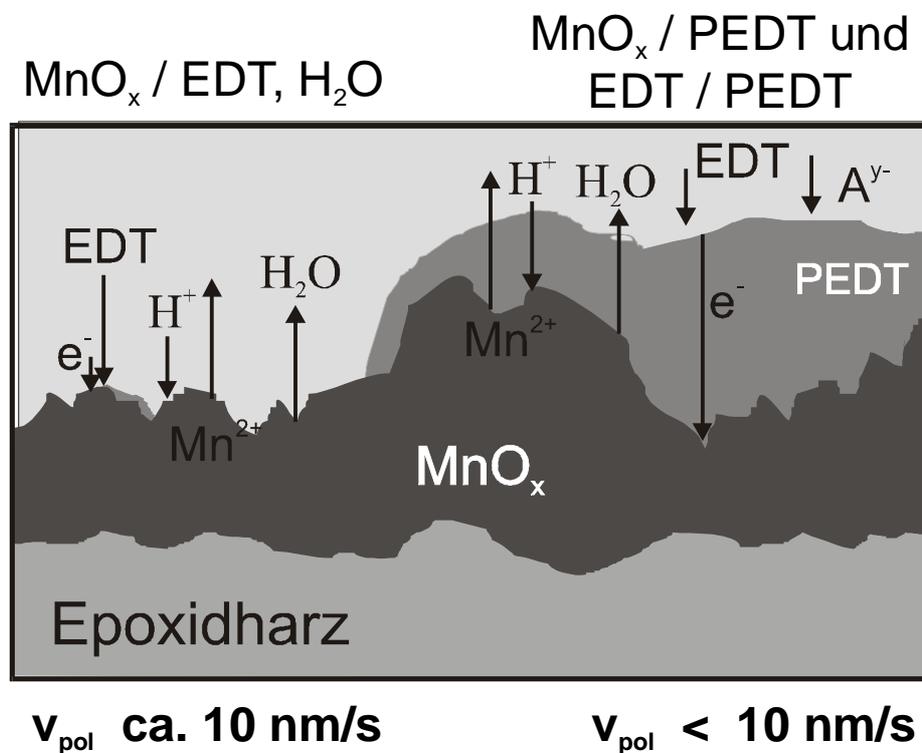


Abbildung 1.4 Schematische Darstellung der Prozesse während der Polymerisation des EDT [Scha96].

1.3 Kolloide und Dispersionen

In dieser Arbeit werden Mikroemulsionen zur Darstellung von leitenden Polymeren verwendet und deren Einfluß auf die Polymerisation wird untersucht. Bei den wasserlöslichen Metallnanopartikeln handelt es sich um Kolloide. Daher werden in diesem Abschnitt kurz einige Begriffe aus der Kolloidchemie erläutert.

Kolloidale Systeme können nach einem Vorschlag von Staudinger in Dispersionskolloide, Molekülkolloide und Assoziationskolloide (Mizellkolloide) eingeteilt werden [Falb90]. Assoziationskolloide entstehen durch reversible Aggregation bestimmter Moleküle, z.B. Tenside, oberhalb einer bestimmten Konzentration, der sog. kritischen Mizellbildungskonzentration (critical micellar concentration, *cmc*), unter dem Einfluß zwischenmolekularer Kräfte. Bei Molekülkolloiden sind die monomeren Einheiten durch Valenzbindungen miteinander verknüpft, so daß sie prinzipiell kolloidal vorliegen und daher keine *cmc* besitzen. Typische Vertreter dieser Klasse sind natürliche Polymere wie Proteine und Polysaccharide sowie synthetische Polymere. Dispersionskolloide können entweder durch Dispergieren eines heterogenen, grob dispersen Stoffes oder durch Kondensation bzw. Aggregation gelöster molekularer Substanzen entstehen.

Unter einer Emulsion versteht man die tröpfchenförmige Verteilung einer Flüssigkeit in einer anderen, wobei diese nicht miteinander mischbar sind. Eine solche ungeschützte Emulsion ist thermodynamisch instabil. Durch den Zusatz von geeigneten Tensiden lassen sich Emulsionen schützen und werden stabiler. Eine solche geschützte (Makro)-Emulsion streut das Licht, sie opalesziert. Durch geeignete Tensidwahl oder durch Verwendung von Co-Tensiden lassen sich kolloidale Lösungen herstellen, die optisch transparent sind und nicht opaleszieren, sogenannte Mikroemulsionen. Im Gegensatz zu Makroemulsionen, die nur kinetisch stabil sind, sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil. Sie sind transparent, isotrop und zeigen Newton'sches Fließverhalten. Die Partikelgröße liegt unterhalb der des sichtbaren Lichtes, im Bereich von 10 bis 200 nm.

Bei Mikroemulsionen handelt es sich um Mehrkomponentensysteme. Zur Verdeutlichung der Struktur einer Mikroemulsion kann man eine ternäre Mischung von Wasser, Öl und nichtionischem Tensid auf eine pseudobinäre Mischung reduzieren, indem man die Tensidkonzentration konstant läßt. Abbildung 1.5 zeigt einen Schnitt durch das Phasendiagramm, hier ist das binäre System Wasser/Tensid bzw. Tensid/Wasser gegen den Molenbruch des Öls aufgetragen. Man kann zwei 2-phasige Gebiete, in denen das Tensid zum einen in der wässrigen und zum anderen in der Ölphase gelöst ist, und ein 1-phasiges Gebiet

unterscheiden. Das 1-phasige Gebiet, das die 2-Phasengebiete von einander trennt, besteht aus einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion bei geringen Ölgehalten, einer schwammartigen Mikroemulsion und einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion bei hohem Ölgehalt.

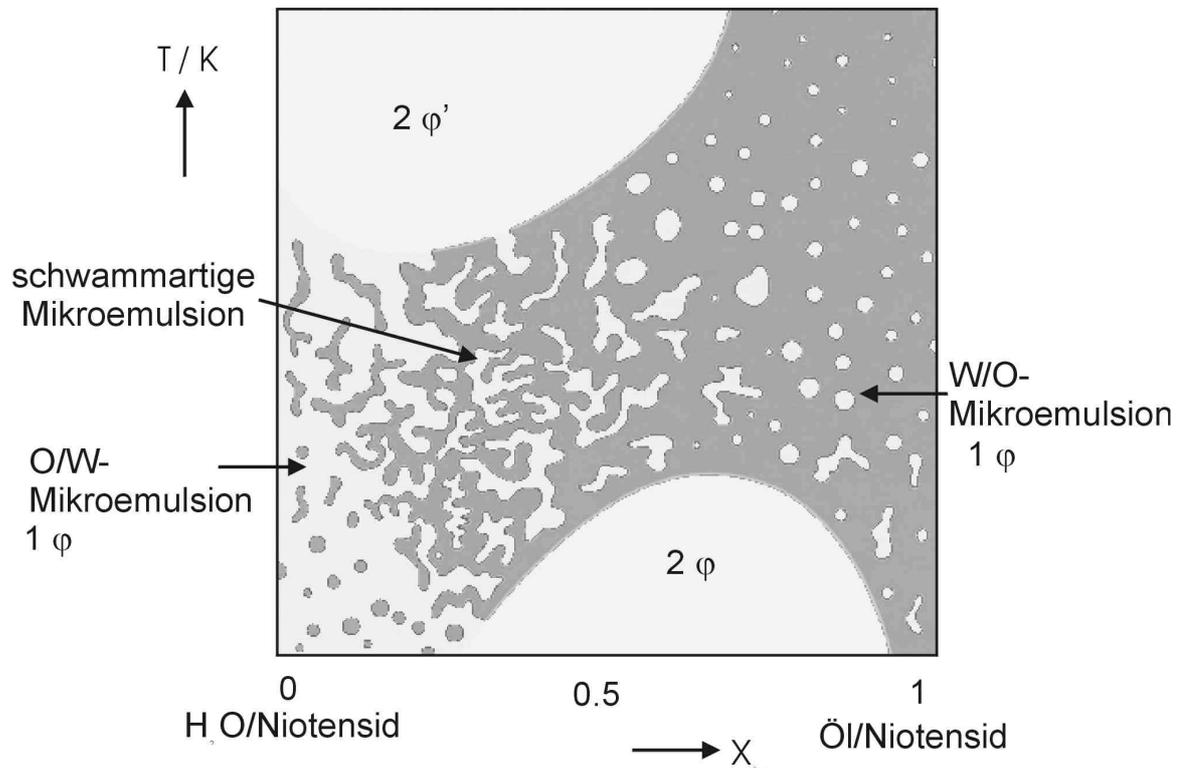


Abbildung 1.5 Schnitt durch das Zustandsdiagramm des ternären Systems Wasser/Öl/Niotensid bei konstanter Niotensidkonzentration nach [Dörf94]

Tenside zeichnen sich allgemein durch ihren amphiphilen Charakter aus, das heißt, sie besitzen sowohl hydrophile als auch hydrophobe Molekülanteile. Nach der chemischen Natur der Kopfgruppe unterscheidet man zwischen nichtionischen, anionischen, kationischen und amphoteren Tensiden. Der amphiphile Charakter bedingt die Ausbildung von Aggregaten in der Volumenphase, z. B. Mizellen in verdünnten Systemen. Bei der Herstellung von Emulsionen kommt dem Tensid die Aufgabe zu, den ungünstigen Kontakt zwischen Öl und Wasser zu verhindern, indem sich jeweils die beiden verschiedenen Molekülteile in dem Lösemittel befinden, zu dem sie die größte Affinität haben. Das Tensid bildet also eine innere Grenzfläche.

Bei den im zweiten Teil dieser Arbeit verwendeten Metallnanopartikel (Metallkolloide) handelt es sich um Dispersionskolloide. Diese sind jedoch thermodynamisch instabil und neigen aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie zu einer Agglomeration zu größeren Partikeln. Daher müssen Metallkolloide mit einer geeigneten Schutzhülle versehen werden, welche für eine ausreichende Stabilisierung sorgt, um eine Agglomeration zum Metallpulver („Bulk“) zu verhindern. Bei diesen Stabilisatoren handelt es sich zumeist um Polymere, Tenside, Liganden oder Solvensmoleküle. Prinzipiell wird zwischen sterischer und elektrostatischer Stabilisierung unterschieden.

Bei den hier verwendeten Metallnanopartikeln handelt es sich um Pt/Ru-Cluster, die von großem Interesse für die Brennstoffzellenforschung sind. Die Cluster werden vom Arbeitskreis Prof. Reetz, MPI für Kohlenforschung, Mülheim, in einem neuartigen Verfahren durch größenselektive Reduktion der entsprechenden Metallsalze mit Ammonium-Carboxylaten, die zugleich als Kolloidstabilisatoren dienen, oder durch Herstellung von Metalloxid-Kolloiden, die in einem nachgeschalteten Schritt zu Metall-Kolloiden reduziert werden, hergestellt [Reet97] [Koch99]. Diese Verfahren erlauben die einfache Herstellung von Metallkolloiden mit einer engen Größenverteilung und einer guten Dispergierbarkeit in Wasser. Für Details siehe [Koch99].

1.4 Elektrochemische Metallabscheidung

Ein Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Metall/Polymer-Kompositen. Dabei wird unter anderem zur Darstellung die Metallabscheidung auf bzw. in Polymerschichten eingesetzt. Da die theoretischen Modelle der Keimbildungs- bzw. Wachstumskinetik auf die Metallabscheidung auf leitende Polymere angewendet werden sollen, werden an dieser Stelle grundsätzliche Vorstellungen dieser Theorien erläutert.

Unter elektrochemischer Metallabscheidung versteht man die kathodische Metallphasenbildung aus einem metallionenhaltigen Elektrolyten auf einem elektronenleitenden Substrat. Der Mechanismus der Metallabscheidung hängt stark vom Substrat insbesondere von seiner Oberflächenstruktur ab. Auf einer quasiperfekten Oberfläche gibt es keine Plätze, an denen ein Kristallwachstum erfolgen könnte. Daher muß hier die Abscheidung mit der Bildung von Ad-Atomen und dann von 2- oder 3-D Keimen beginnen. Da kleine Keime hauptsächlich aus Oberflächenatomen bestehen, besitzen sie eine hohe Energie und ihre Bildung erfordert zusätzliche Energie. Der Nukleationsprozeß erfolgt nur bei genügend großer Übersättigung. Auf realen Oberflächen hingegen ist die nötige Übersättigung kleiner, da hier das Wachstum an Oberflächeninhomogenitäten, wie Halbkristalllagen, Stufen, Fehlstellen, Stapelfehlern oder Domänen mit unterschiedlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften erfolgt.

Eine makroskopische Theorie der Metallabscheidung wurde von [Harr71] entwickelt. Diese Theorie geht von einer instantanen oder progressiven Keimbildung aus. Die Anzahl der Keime ist hinreichend groß und diese sind statistisch auf einer perfekten Oberfläche verteilt. Randeffekte spielen keine Rolle.

Unter potentiostatischen Bedingungen kann die Stromdichte für das Wachstum von Keimen beschrieben werden durch:

$$I = nFkS \quad (1.3)$$

$$nFkS = \frac{\rho}{M} nF \left(\frac{dV}{dr} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad (1.4)$$

S (Fläche) und V (Volumen) ergeben sich aus der Geometrie der Abscheidung. Die Integration von 1.4 ergibt r als Funktion von t. Setzt man das daraus resultierende S(t) in

Gleichung 1.3 ein, erhält man das entsprechende Zeitgesetz für die Stromdichte. Tabelle 1.3 gibt Zeitgesetze für verschiedene Geometrien und Wachstumsmechanismen unter Berücksichtigung der Nukleation und der Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts für die Abscheidungskinetik an.

Table 1.3 Stromdichte, $|i_{\text{free}}|$, als Funktion der Zeit, t , für verschiedene Wachstumsarten, geschwindigkeitsbestimmende Schritte und Keimbildungstypen [Stai97]. Die Abkürzungen werden im Anhang erläutert.

Wachstumsmechanismus	Form der Kristallite	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt	Nukleationstyp	$ i_{\text{free}}(t) $
1D	Nadeln	Ladungsdurchtritt	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} r_n^2 Z_o v_n$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} r_n^2 J v_n t$
2D	Scheiben	Ladungsdurchtritt	instantan	$2\pi \frac{zF}{V_m} h Z_o v_1^2 t$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} h J v_1^2 t^2$
		zylindrische Diffusion	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} h \Theta_1^2 D Z_o$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} h \Theta_1^2 D J t$
3D	Kegel	Ladungsdurchtritt	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} Z_o v_n v_1^2 t^2$
			progressiv	$\frac{\pi}{3} \frac{zF}{V_m} J v_n v_1^2 t^3$
	Hemisphären	Ladungsdurchtritt	instantan	$2\pi \frac{zF}{V_m} Z_o v^3 t^2$
			progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} J v^3 t^3$
		Diffusion	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} \Theta_2^3 D^{3/2} Z_o t^{1/2}$
			progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} \Theta_2^3 D^{3/2} J t^{3/2}$
Migration	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} \Theta_3^3 \kappa^{3/2} Z_o t^{1/2}$		
	progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} \Theta_3^3 \kappa^{3/2} J t^{3/2}$		

Die Literatur zur Metallabscheidung auf den verschiedensten Substraten ist sehr umfangreich, einen guten Überblick über das Gebiet geben [Stai95] [Stai97]. Ebenfalls ein Gebiet mit wachsender Bedeutung ist die Abscheidung von Komposit-Materialien und die Co-Abscheidung von Partikeln zusammen mit Metallen. Einen guten Überblick über ausgewählte Aspekte der elektrochemischen Abscheidung von Kompositen innerhalb der elektrochemischen Materialwissenschaften gibt [Musi00].

Die Abscheidung von Metallen oder Metallpartikeln auf leitenden Polymeren ist weniger umfangreich. Untersuchungen wurden hauptsächlich unter dem Gesichtspunkt möglicher Anwendungen durchgeführt. Dabei wurden die hergestellten Metall/Polymer-Komposite auf ihre Eignung als katalytisch aktives Material, als aktive Schicht in Mikrosystemen oder in chemischen Sensoren untersucht [Yass88] [Chen93] [Pick98] [Kost88] [Ulma92] [Lang92] [Mout95] [Lai97] [Croi98] [Fici98] [Hepe98] [Vork90] [Hold88] [Li95] [Croi98]. Es werden hauptsächlich zwei Strategien zur Abscheidung verfolgt: die Metallabscheidung sowohl durch elektrochemische als auch durch chemische Reduktion von Metallsalzen auf vorher gebildete Polymerschichten.

Da die Metallphasenbildung sehr empfindlich gegenüber den Oberflächeneigenschaften des Substrates ist, sollte eine polymermodifizierte Oberfläche die Kinetik der Metallabscheidung stark beeinflussen. Detaillierte kinetische Untersuchungen existieren hierfür nur für die Palladiumabscheidung auf Polypyrrol [Leon92] und für die Silberabscheidung auf Polyanilin [Tsak92].

2 Experimentelles

2.1 Chemikalien

2.1.1 Chemikalien und Arbeitssicherheit

Tabelle 2.1 In dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und die entsprechenden Arbeitshinweise.

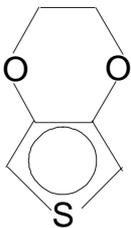
Chemikalien	Reinheit	Hersteller	Gefahrensymbol	Gefahrenhinweis	Sicherheitsratschlag
3,4-Ethylendioxiithiophen	p.a.	Bayer	Xn, F	R:11-20/21/22	S:16-33-36-3/7/9
t.-Butylammoniumchlorid	p.a.	Aldrich	C	R: 35	S: 2-26-30
Natriumsulfat	p.a.	Merck			
Natriumtoluensulfon-säure	p.a.	Merck	Xi	R:36/37/38	S:26-27
Lithiumperchlorat	p.a.	Merck	O, Xn	R:9-22	S:2-13-22-27
Quecksilber	p.a.	Merck	T	R: 23-33	S: 7-44
Quecksilber(II)sulfat	p.a.	Riedel de Haen	T+	R: 26/27/28-33	S: 12-13-28-45
Schwefelsäure	95%, p.a.	Fluka	C	R: 35	S: 2-26-30
Stickstoff	99,999%	Messer Griesheim	-	-	-
Polystyrensulfonsäure-Natriumsalz	98%	Aldrich	Xi	R:36/37/38	S:26-27
Platin	99,99%	Heraeus	-	-	-
Gold	99,99%	Heraeus	-	-	-
Palladiumsulfat	p.a.	Aldrich	-	-	-
Polyethylenoxid-10-laurylether	p.a.	Sigma	-	-	-
Polyvinylpyrrolidon	p.a.	ISP	-	-	-
Lutensol ON 110	tech.	BASF			

Die Entsorgung der Chemikalien erfolgte gemäß den geltenden Richtlinien [Merc99]. Verdünnte saure und alkalische Elektrolyte wurden nach der Neutralisation kanalisiert. Organische Lösemittel wurden in die dafür vorgesehenen Behälter überführt und der zentralen Entsorgung zugeleitet.

2.1.2 3,4 Ethylendioxithiophen

Das 3,4 Ethylendioxithiophen (EDT) wurde vor dem Gebrauch im Vakuum destilliert. Die Tabelle 2.2 gibt die Struktur des EDT an und faßt die physikalisch-chemischen Daten zusammen.

Tabelle 2.2 Struktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von 3,4-Ethylendioxithiophen



Zustand	flüssig (9 – 225°C), farblos
Dichte	1,33 g/cm ⁻³
Molgewicht	142 g/mol
Dampfdruck	10 mbar bei 90°C

2.1.2 Verwendete Elektrolytlösungen und Mikroemulsionen

Alle in dieser Arbeit verwendeten wäßrigen Elektrolytlösungen wurden mit deionisiertem Wasser aus einer Filteranlage der Firma Millipore angesetzt. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers beträgt $\rho < 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Die Mikroemulsionen aus EDT, Elektrolyt und Tensid wurden durch Vorlage von Monomer und Tensid und dann durch Auffüllung mit der entsprechenden Elektrolytlösung hergestellt. Zur schnelleren Auflösung des Tensids wurden die Lösungen zum Teil kurz in ein Ultraschallbad gegeben. Dabei ist zu beachten, daß die Temperatur nicht über 40° C ansteigt, weil sonst eine merkliche Polymerisation des EDT einsetzt und sich die Mikroemulsionen verfärben. Die Zusammensetzungen der Mikroemulsionen, die bei den Experimenten in Kapitel 3 verwendet worden sind, sind an den jeweiligen Stellen angegeben.

Die in Kapitel 3.4 verwendeten Mikroemulsionen bestehen aus jeweils unterschiedlichen Verhältnissen an EDT, Lutensol ON 110 und 0,5 M LiClO₄. Nach Zugabe der Komponenten bilden sich die Mikroemulsionen spontan.

Alle verwendeten Mikroemulsionen zeigen nach einigen Tagen an der Luft braun-blaue Verfärbungen, die auf beginnende Polymerisation schließen lassen.

Tabelle 2.3 Zusammensetzung der verwendeten Mikroemulsionen für die Untersuchungen in Kapitel 3.4

Probe	EDT / %	Lutensol / %	0,5 M LiClO₄ / %
1a	50	35	15
1	43	34	23
2	30	35	35
3	18	32	50
4	10	25	65
5	3	17	80
5d	1	6	93
6	5	35	60
6a	4	23	73
7	5	50	45
8	5	65	30

2.2 Meßaufbau

2.2.1 Grundausrüstung des elektrochemischen Meßplatzes

Als Meßzelle diente eine doppelwandige, thermostatisierbare elektrochemische Meßzelle mit sechs seitlich angebrachten Normschliffen der Größe NS 14,5 und einem mittig angebrachten Schliff der Größe NS 29/32 für die Aufnahme der Arbeits-, Gegen- und Bezugselektroden, sowie der Schutzgasein- und -ableitung und der Elektrolytzufuhr. Die Zelle wurde über den Mantel mittels eines Umlaufthermostaten HAAKE D4 thermostatisiert. Falls nicht anders vermerkt wurden alle Messungen bei 25° C durchgeführt.

Die elektrochemische Meßapparatur bestand aus einem Potentiostaten (SCHILLER, FU Berlin), einem Dreiecksgenerator (SCHRAMM, HHU Düsseldorf), einem Rechteckgenerator (SCHRAMM, HHU Düsseldorf) und einem Strom-Spannungswandler FACCON (SCHRAMM, HHU Düsseldorf). Das Signal an der Bezugselektrode wurde mit einer Impedanzwandlersonde direkt an der Referenzelektrode impedanzgewandelt, um äußere Störsignale zu minimieren. Der verwendete Strom-Spannungswandler erlaubte die Detektierung von Strömen von 2 A/10 V bis 328 pA/10 V mit einer maximalen Auflösung von 20 pA über schaltbare Meßwiderstände (fünf Meßwiderstände von 5 Ω , 620 Ω , 77,5 k Ω , 9,7 M Ω und 244 M Ω mit Nachverstärkungen von 5-, 25- und 125-fach). Die Umschaltzeiten betragen bis zu 1 μ s. Die Filterung bzw. die Einstellzeiten der einzelnen Meßbereiche lassen sich über wählbare Kondensatoren parallel zu den Meßwiderständen auf das jeweilige Meßproblem anpassen. Die Meßdatenerfassung erfolgte über einen IBM-kompatiblen Computer mit einer Meßdatenerfassungskarte MEILHAUS ME 30.

Kapazitätsmessungen erfolgten mittels eines 2-Phasen-Lock-In-Verstärkers (EG&G 5206) durch Überlagerung einer Sinus-Spannung mit einer Amplitude von 2mV über das Soll-Potential. Die Frequenz wurde je nach System so gewählt, daß die Phasenlage der Impedanz maximal war (1013 Hz für Messungen am Platin, 30 Hz für Messungen am PEDT). Der Elektrolytwiderstand wurde bei den Kapazitätsmessungen elektronisch kompensiert.

Messungen an der Rotierenden Scheibenelektrode (RDE) wurden mit einer RDE von Pine Instruments durchgeführt.

2.2.2 uv/vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der uv/vis-Spektren erfolgte an einem am Institut für Physik der kondensierten Materie aufgebauten optischen Meßplatz der *AGEF eV*. Das Spektrometer bestand aus einer Deuterium- und einer Quecksilberhochdrucklampe (Hamatsu) in Durchsicht, um den Spektralbereich von 200 bis ca. 900 nm zu erfassen. Über ein System von Spiegeln und Blenden wird der Lichtstrahl auf die Probe und der reflektierte Strahl auf die Eingangsblende des Detektors fokussiert. Die Registrierung erfolgte mittels eines Diodenarrays (optical multichannel analyzer, EG&G). Die Totzeit betrug 240 ms. Für die Messungen wurde eine elektrochemische Zelle aus Quarz verwendet. Für experimentelle Details siehe [Kude92].

Die Spektren wurden in Reflektion aufgenommen. Die Spektren sind um das entsprechende Untergrundrauschen korrigiert worden.

2.2.3 Oberflächenanalytik (XPS und REM/EDX)

Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Escalab V, VG-Instruments, ist bei [Haupt82] und [Wolf85] zu finden. Nach der elektrochemischen Präparation wurden die Proben durch Überblasen mit N₂ getrocknet und dann 24h in der Präparationskammer des Spektrometers belassen. Die Aufnahmen der Übersichtsspektren mit einer MgK α -Quelle (Mg-Al-Twin Anode) erfolgten im CAE-Modus des Kugelsektoranalysators (mit Channeltron) mit einer Paßenergie von 50 eV. Die Sputtertiefenprofile wurden durch Kombination von 4 keV Ar⁺ Sputtern (VG AG21, $\alpha = 45^\circ$) und XPS erhalten.

REM-Aufnahmen wurden mit einem ISI-DS 130, Fokus 1-10 nm, aufgenommen; EDX-Spektren (EDAX DX4) wurden anschließend registriert. Die Anregungsenergie wurde bei Bedarf von 1 bis 40 keV variiert.

Um Artefakte, wie eine Aufladung der Proben während der REM-Untersuchung zu vermeiden, sind die Proben vorher mit Gold (Schichtdicke: ca. 2 nm) bedampft worden.

2.3 Elektroden

2.3.1 Bezugs- und Gegenelektroden

Als Bezugselektroden kamen je nach pH-Wert der verwendeten Elektrolytlösungen eine neutrale oder saure Quecksilbersulfatelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1\text{N Na}_2\text{SO}_4$ oder $1\text{N H}_2\text{SO}_4$) mit $U_0=660\text{ mV}$ bzw. $U_0=680\text{ mV}$ zum Einsatz. Für die Palladiumabscheidung wurde ein Pd-Draht als Bezugselektrode verwendet. Als Gegenelektrode wurde je nach Material der Arbeitselektrode ein Platin- oder Goldblech mit einer Fläche von 3 cm^2 verwendet.

2.3.2 Arbeitselektroden

Die elektrochemischen Messungen wurden an einer sphärischen Platineinkristallelektrode in Glas eingeschmolzen durchgeführt. Die Fläche wurde anhand der Wasserstoffdesorptions- bzw. adsorptionsladung zu $7 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2$ bestimmt. Vor jedem Experiment wurde die Elektrode durch Wechselstromätzen in verdünnter Salpetersäure und durch Potentialdurchläufe zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung in $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ gereinigt. Unterschiede im Rauigkeitsfaktor konnten so zwischen verschiedenen Messungen minimiert werden.

Die oberflächenanalytischen Messungen und die uv/vis-Spektroskopie erfolgten an Platin- und Goldblechen mit einer Fläche von 1 cm^2 . Messungen an der Rotierenden Scheibenelektrode wurden an Platinscheiben in Teflon eingefasst mit einer Fläche von $0,21\text{ cm}^2$ durchgeführt.

Die flächigen Elektroden wurden vor den Messungen in der Flamme ausgeglüht.

3 Elektropolymerisation aus kolloidaler Lösung

3.1 Auswahl der Tenside und Stabilität der Mikroemulsion

EDT zeigt durch seinen stark polaren Gruppen eine deutlich größere Löslichkeit in Wasser als zum Beispiel Thiophen oder Bithiophen. In Wasser lösen sich etwa 2 mmol/l, in 0,5 M Elektrolyten weniger. Aufgrund der geringen Löslichkeit ist die Polymerisation des EDT ohne Tensidzugabe sehr langsam bzw. zu vernachlässigen. Abbildung 3.1 zeigt schnell auf zu vernachlässigende Werte abfallende Polymerisationsströme. Für alle anderen Monomerlösungen mit Tensid bzw. Dispergiermittelzusatz steigen die Ströme mit der Zeit an. Der Einfluß der Additive auf den Strom hängt von ihrer unterschiedlichen chemischen Natur und Affinität zur Oberfläche ab. Die Startreaktion ist bei allen Additiven beschleunigt, nach 100 s wird ein fast konstanter Strom erreicht. Die Stromdichten nehmen in der Reihenfolge Polyoxyethylen-10-laurylether, Polyvinylpyrrolidon und Polystyrensulfonsäure ab.

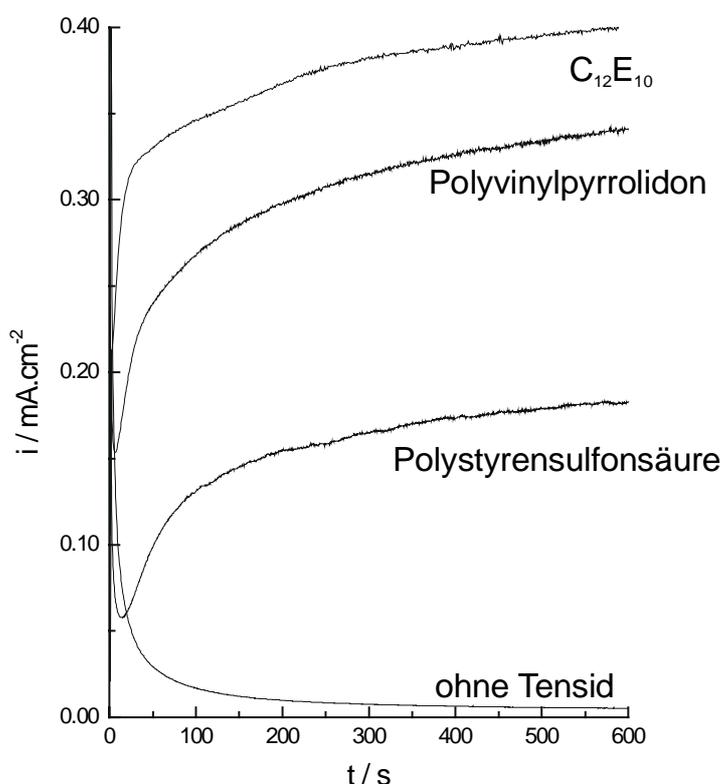


Abbildung 3.1 Potentiostatische Polymerisation bei 1.15 V mit 7 mM EDT in 0.5 M H_2SO_4 mit verschiedenen Dispergieradditiven ($c(C_{12}E_{10}) = 30$ mM, $c(PVP) = 3$ g/l und $c(\text{Polystyrensulfonsäure}) = 4$ g/l auf Platin.

Aufgrund der höchsten erreichbaren Stromdichten wurde im weiteren der ethoxylierte Fettalkohol verwendet. Durch den nichtionischen Charakter dieses Tensides sollten die Wechselwirkungen mit dem positiv geladenen Polymergerüst geringer als zum Beispiel bei anionischen Tensiden sein. Da aus Gründen der Elektroneutralität Anionen während der Polymerisation in die wachsende Schicht eingelagert werden, ist die Wahl des nichtionischen Tensids auch unter diesem Gesichtspunkt sinnvoll, da anionische Tenside verstärkt in das Polymer eingelagert werden. Im Falle der makromolekularen Polystyrolsulfonsäure sollte die Einlagerung aufgrund ihrer Größe irreversibel erfolgen [Pick85].

Solange man das Verhältnis von Leitsalz, hier LiClO_4 oder H_2SO_4 , und Wasser konstant lässt stellt die Mischung von EDT, Laurylether und Elektrolyt ein quasiternäres System dar. Zur Erfassung des Stabilitätsbereichs der Mikroemulsion wurde ein Phasendiagramm erstellt, wobei die Konzentration an Elektrolyt konstant gehalten und die Gehalte an Tensid und Monomer (Öl) variiert wurden.

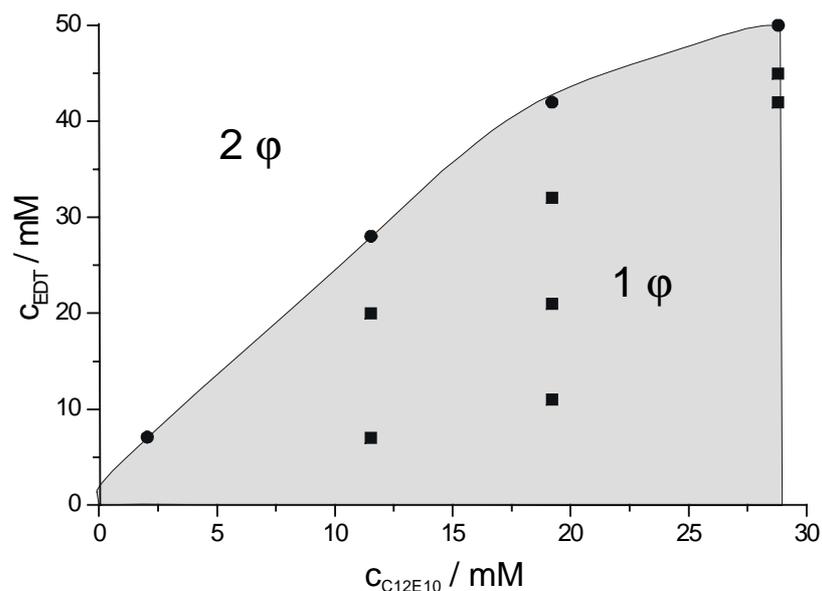


Abbildung 3.2 Stabilität der Mikroemulsion bestehend aus EDT, $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ und 0,5 M H_2SO_4 bei $T = 25^\circ \text{C}$.

Abbildung 3.2 zeigt das Solubilisierungsvermögen des $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$. In reiner 0,5 M H_2SO_4 beträgt die Löslichkeit des EDT deutlich unter 2 mmol/l. Mit zunehmender Konzentration des Tensides steigt die Löslichkeit des EDT an. In Abhängigkeit von den Konzentrationen können zwei Bereiche unterschieden werden: ein opaker bei höheren Konzentrationen an EDT, hier liegt ein 2-Phasengebiet (Makroemulsion) vor, und ein transparenter bei niedrigen Konzentrationen, die Mikroemulsion. Da man über der cmc (0,1 mM) des Laurylethers liegt,

bilden sich Aggregate (gequollene Mizellen) aus, in denen das EDT zum größten Teil solubilisiert ist. Unter diesen Bedingungen beträgt der Radius eines solchen Aggregats 5 nm bis 50 nm. Solche Aggregate stellen wie Mizellen dynamische Strukturen dar. Sie unterliegen schnellen Aggregations- und Desaggregationsprozesse. Daher kommt es zu einem ständigen Austausch von solubilisierten und freien Monomereinheiten in der Lösung.

3.2 Potentialabhängigkeit der PEDT Bildung

3.2.1 Potentiostatische Bildung

Nach der Auswahl der Lösungsvermittlern im vorhergehenden Abschnitt wurden alle weiteren Untersuchungen mit dem $C_{12}E_{10}$ durchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt eine Reihe von potentiostatischen Transienten während der Elektropolymerisation von EDT an einer stationären Platinelektrode mit $LiClO_4$ als Elektrolyt. Nach einem Anfangsstadium, in dem der Strom stark ansteigt, wird ein fast stationärer Strom erreicht. Dieser Strom kann auf das Wachstum einer regelmäßigen, sich selbst reproduzierenden Oberfläche zurückgeführt werden. Der leichte Anstieg des Stroms bei höheren Potentialen zeigt, dass es sich hier um eine kontinuierlich wachsende aktive Oberfläche des leitenden Polymers handelt.

Nur beim höchsten Potential (1,3 V) zeigt ein zu längeren Zeiten fallender Strom einen Verlust an Aktivität und das Wachstum einer selbstinhibierenden Schicht an. Im Vergleich zu der entsprechenden Polymerisation von EDT in Acetonitril ist das minimale Abscheidungspotential von 1,4 V auf 1,1 V erniedrigt. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte eine bessere Stabilisierung des Radikalkations durch das System Wasser/Tensid sein [Pane92].

Man erhält qualitativ die gleiche Form der Transienten, wenn man die Polymerisation nicht in Lithiumperchlorat sondern in Schwefelsäure als unterstützenden Elektrolyten durchführt. Abbildung 3.4 zeigt entsprechende Stromtransienten wie in Abbildung 3.3 zuvor, nun jedoch in H_2SO_4 . Allerdings ist die Konzentration an EDT sehr viel niedriger und somit auch die Stromdichten im Vergleich zu Abbildung 3.3.

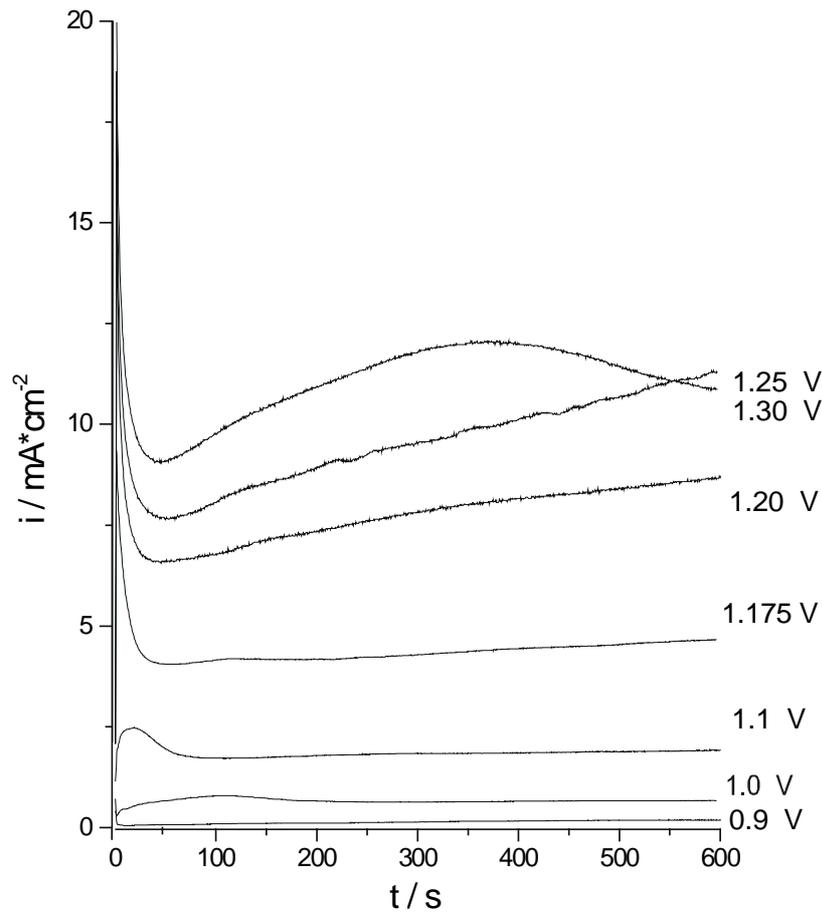


Abbildung 3.3 Potentiostatische Polymerisation von EDT bei verschiedenen Potentialen in 50 mM EDT, 30 mM $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ und 0.5 M LiClO_4 .

Charakteristisch für die Transienten bei niedrigen Abscheidungspotentialen ist ein Strommaximum bei kurzen Zeiten. Ursache diese Maximums ist die heterogene Bildung einer dünnen, nicht vollständig geschlossenen Polymerschicht. Nach dem Zusammenschluss dieser Polymerwachstumsstellen zu einer dichten Schicht (Durchlaufen des Maximums) wächst die Schicht homogen ohne nennenswerte Vergrößerung der Oberfläche weiter. Die Ladung, die bis zum Durchlauf des Maximums verbraucht wurde (Markierungen in Abbildung 3.4), beträgt für alle Potentiale circa $50 \text{ mC}/\text{cm}^{-2}$. Dies entspricht einer Schichtdicke von 200 nm ($240 \text{ mC}/\text{cm}^{-2}$ pro $1 \mu\text{m}$ nach [Sakm96]). Für Polyanilin wurde ein solches Wachstum durch potentiostatische Messungen an Mikroelektroden nachgewiesen [Bade92]. Im Falle des laserinduziert elektropolymerisierten Polybithiophens in Foturanstrukturen zeigen REM-Aufnahmen das Vorhandensein einer dünnen, sehr kompakten ersten Schicht, die sich deutlich hinsichtlich ihrer Morphologie von der nächsten Schicht abgrenzt [Morg98].

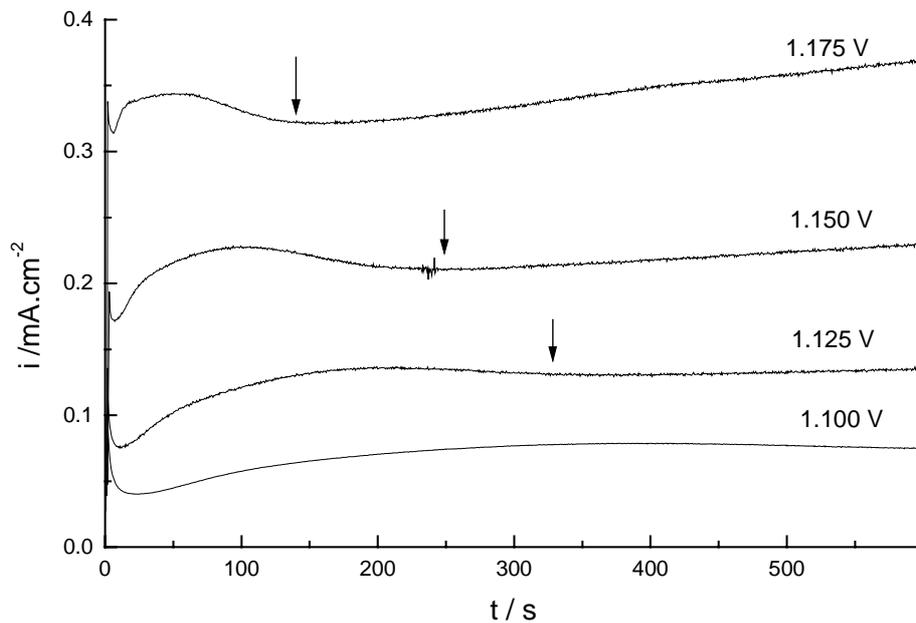


Abbildung 3.4 Potentiostatische Polymerisation von EDT in 20 mM EDT, 12 mM $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ und 0,5 M H_2SO_4 für niedrige Potentiale. Die Pfeile zeigen die Integrationsintervalle an.

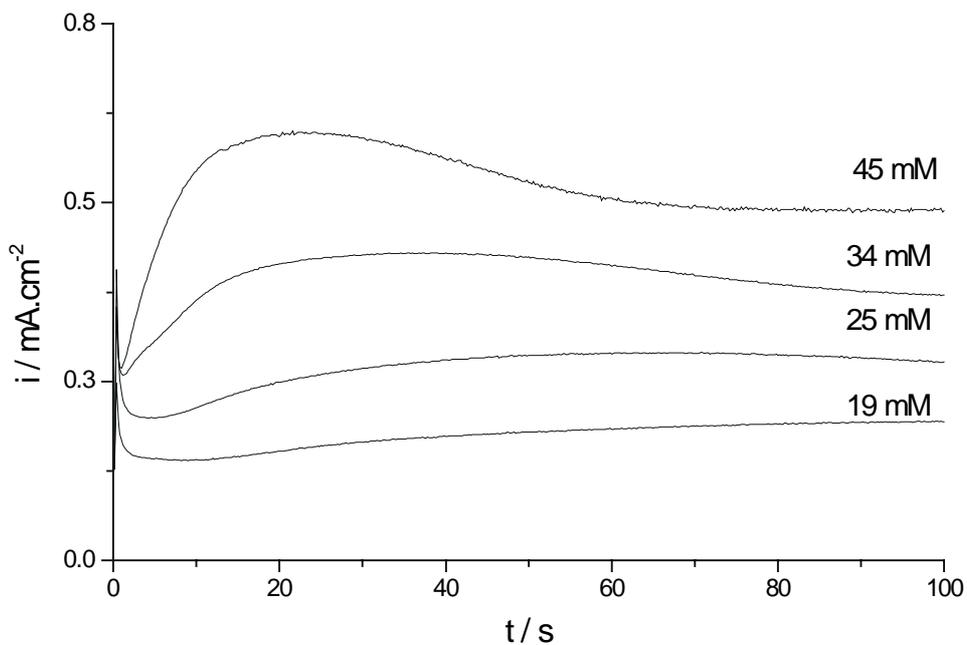


Abbildung 3.5 Anfangsstadien der Polymerisationstransienten (Abscheidungspotential von $U = 1,15 \text{ V}$) für verschiedene Konzentrationen an EDT bei konstanter Konzentration an $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ ($c = 30 \text{ mM}$).

Wie sich in Abbildung 3.5 erkennen läßt, nehmen die Strommaxima mit steigender Konzentration des Monomers an Ausprägung zu. Dieser Effekt läßt sich unter der Annahme erklären, daß die Polymerabscheidung unter kombinierter Diffusions- und Durchtrittskontrolle erfolgt. Im Falle hoher Monomerkonzentrationen dominiert die Durchtrittskontrolle und eine experimentelle Verfolgung des Wachstums wird möglich. Bei kleineren EDT Konzentrationen setzt die Diffusionsbegrenzung schon früher ein und eine Unterscheidung der unterschiedlichen Wachstumsstadien wird schwierig. Auch hier beträgt die Ladung unter den Maxima, wie auch zuvor bei der Untersuchung der Potentialabhängigkeit, 50 mCcm^{-2} für alle untersuchten Konzentrationen.

Der Strom, der während der Polymerisation fließt, setzt sich aus verschiedenen Teilströmen zusammen:

$$i_{\text{ges}} = i_{\text{poly}} + i_{\text{überox}} + i_{\text{tensid}} + i_{\text{oligodiff}} \quad (3.1)$$

wobei i_{poly} der eigentliche Polymerisationsstrom ist, $i_{\text{überox}}$ und i_{tensid} sind die Ströme, die bei der Überoxidation und einer möglichen Tensidoxidation verbraucht werden, und $i_{\text{oligodiff}}$ ist der Strom, der für die Bildung von Oligomeren verwendet wird, die in die Lösung weg diffundieren und nicht zur Schichtbildung beitragen. Bei geringen Potentialen können Nebenreaktionen vernachlässigt werden, so daß $i = i_{\text{poly}}$ ist. Der Beitrag der anderen Teilströme bei höheren Potentialen kann nur qualitativ abgeschätzt werden. Die weitere Untersuchung der Polymerisation und die Charakterisierung der PEDT Schichten erfolgt zunächst unter dem Gesichtspunkt der Potentialabhängigkeit von Polymerisation und Überoxidation, dann wird der Einfluss des Tensides auf die Schichtbildung und die Schichteigenschaften untersucht.

3.2.2 Redoxaktivität der PEDT Schichten

3.2.2.1 Zyklovoltammetrie und Redoxkapazität

Zur Charakterisierung der Polymerschichten hinsichtlich ihrer Redoxkapazität bietet sich die Zyklovoltammetrie als Standardmethode an. Dazu wurde eine PEDT-Schicht mit LiClO_4 als Leitelektrolyt gebildet. Danach wurde die PEDT-Schicht in die entsprechenden monomerfreien Lösungen umgetaucht und die Zyklovoltammogramme aufgenommen. Die Form der Zyklovoltammogramme ist charakteristisch für das PEDT und entspricht derjenigen, die auch in der Literatur beschrieben wird [Diet94]. Allerdings wurden die Schichten hier in Acetonitril gebildet und dann erst in wässrigen Elektrolyten vermessen. Im anodischen Potentialdurchlauf zeigen die CV's einen Strompeak im Bereich von $-0,4$ V, der der Oxidation des Polymers zu zuordnen ist. Nach dem Peak folgt ein Stromplateau mit relativ hohen Strömen. Im kathodischen Durchlauf tritt kein scharfer Peak auf. Der Reduktionspeak ist sehr breit und strukturlos. Der Strom sinkt erst deutlich unterhalb des Oxidationspotentials ab. Auffällig ist die starke Hysterese zwischen Oxidation und Reduktion im Styrensulphonat.

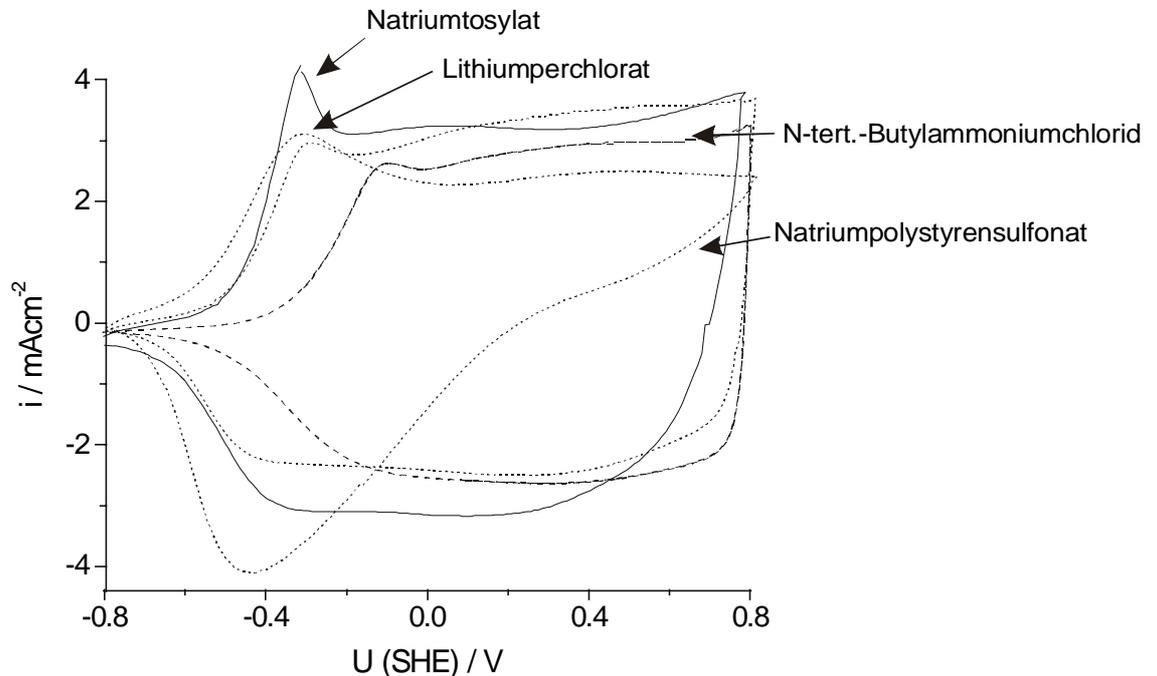


Abbildung 3.6 Zyklovoltammogramme für PEDT, gebildet bei 1,1 V in 7 mM EDT, 12 mM $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ und 0,5 M LiClO_4 , umgetaucht in verschiedene 0,5 M Elektrolyten bei 50 mV/s (dargestellt ist jeweils der 5. Zyklus nach dem Elektrolytwechsel).

Eine ausführlichere Diskussion der ablaufenden Prozesse während des Redoxzyklus erfolgt im Rahmen der Leitfähigkeitsmessungen im nächsten Kapitel.

Die Anionenabhängigkeit der Zyklovoltammogramme ist recht ausgeprägt. Die grundsätzliche Form ist für die untersuchten Gegenionen bis auf das Natriumpolystyrensulfonat ähnlich. Auffällig ist die deutlich herabgesetzte Stromdichte und die verminderte Redoxaktivität für dieses Polyanion. Unterschiede treten in der Form und Potentiallage des Oxidationspeaks auf. In der Reihenfolge Na-tosylat, LiClO_4 , t-Butylammoniumchlorid und Na-styrensulfonat verschiebt sich der Peak zu anodischen Potentialen. Eine genauere Analyse und eine Trennung zwischen kinetischen und thermodynamischen Einflüssen ist aufgrund der Überlappung von Potentialänderung und Umladungszeit schwierig. Für eine detaillierte Diskussion auch unter Einbeziehung von potentiostatischen Sprungexperimenten sei auf [Stro99] verwiesen.

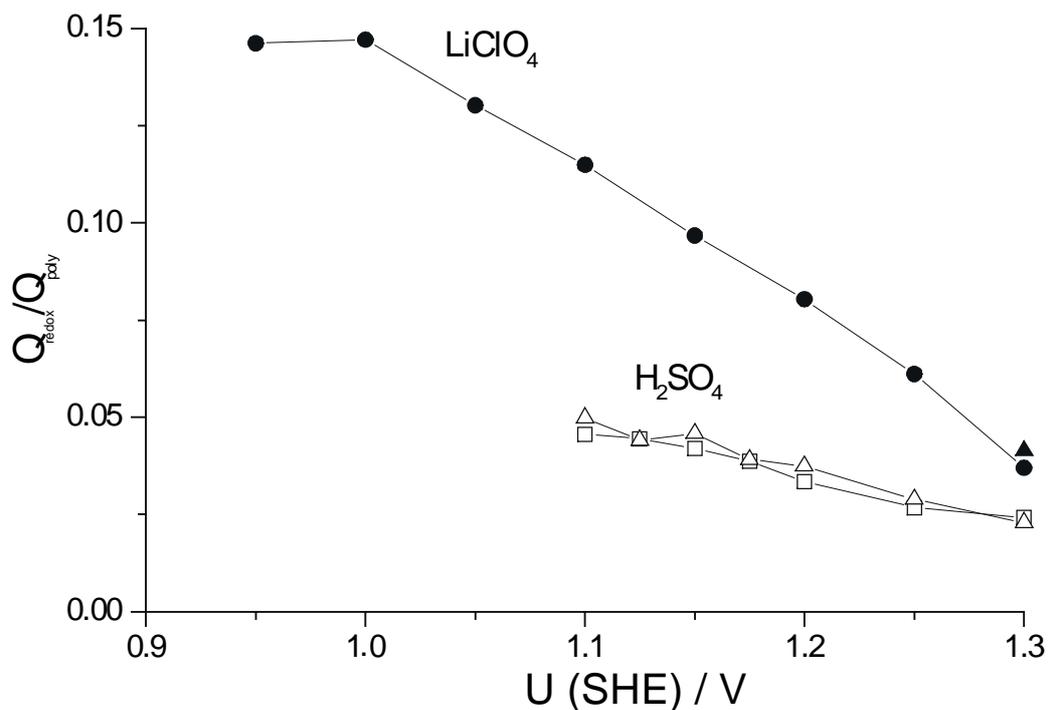


Abbildung 3.7 Redoxaktivität von PEDT-Schichten in unterschiedlichen Lösungen gebildet (Kreis: 7 mM EDT, 12 mM $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$, Dreieck: 20 mM EDT, 12 mM $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$, Quadrat: 45 mM EDT, 20 mM $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$) als Funktion des Bildungspotentials.

Durch Integration der Zyklovoltammogramme wird die umgesetzte Ladung während des Redoxzyklus ermittelt. Der Quotient aus Redoxladung Q_{redox} und Polymerisationsladung Q_{poly} ist ein Maß für die Redoxaktivität der Polymerschicht. In Abbildung 3.7 ist die Aktivität der

Schicht gegen das Bildungspotential für Polymerisationen in neutraler und saurer Lösung aufgetragen. In LiClO_4 ist das maximale Ladungsverhältnis bei 1,0 V mit 0,15 ähnlich zu dem in Acetonitril erhaltenen [Ronc92]. In saurer Lösung ist die Aktivität des Polymers um mehr als das Doppelte verringert im Vergleich zur Bildung in LiClO_4 . Hohe Redoxaktivität wird nur bei geringen Bildungspotentialen erreicht, die Aktivität nimmt mit steigendem Potential in allen Lösungen ab. Ursache hierfür ist die stärkere Überoxidation der Schichten bei höheren Potentialen und damit verbunden die abnehmende Konjugationslänge des Polymers. Hier zeigt sich, daß die Vorteile, die sich aus dem Einsatz der wäßrigen Mikroemulsion für die Bildung ergeben, sich bei höheren Potentialen abschwächen.

Während man für in LiClO_4 gebildetes PEDT bei niedrigen Potentialen ein Plateau der Aktivität erhält, sinkt die Aktivität bei den in Schwefelsäure gebildeten Schichten kontinuierlich ab, weil das Bildungspotential in H_2SO_4 höher liegt und die Überoxidation relativ gesehen früher beginnt als in LiClO_4 . Es fällt auf, daß die Aktivität der beiden in Schwefelsäure gebildeten Schichten ähnlich ist, obwohl sowohl die Konzentration an Monomer als auch an Tensid verschieden ist. Daher kann man annehmen, daß für die Aktivität des PEDT das Potential und der pH entscheidend sind.

3.2.2.2 Leitfähigkeit

Wie in Kapitel 1 ausgeführt ist die Leitfähigkeit des PEDT, wie bei allen intrinsisch leitenden Polymeren abhängig vom Oxidationsgrad der Schicht. Die Leitfähigkeit sollte daher potentialabhängig sein. Ex-situ Messungen mit der bei [Stöck93a] beschriebenen Methode (eine 2-Punktmessung an einer getrockneten Schicht, wobei die Kontaktierung des Polymers über einen aufgesetzten Quecksilbertropfen erfolgt) erlaubt keine potentialabhängigen Messungen, da sich an Luft rasch ein undefiniertes Potential am Polymerfilm einstellt. Potentialabhängige Leitfähigkeitsmessungen müssen daher in-situ unter Potentialkontrolle vorgenommen werden. Nach [Nata85] werden dazu zwei mit einem isolierenden Abstandshalter getrennte Elektroden verwendet. Die Elektroden und der Zwischenraum werden mit Polymer überwachsen und die Leitfähigkeit bestimmt. Statt der Elektroden mit Abstandshalter kommt hier ein Array mit nebeneinander liegenden Bandedelektroden zum Einsatz. Die Elektroden bestehen aus Gold und sind durch eine Triplex-Passivierung

voneinander getrennt. Eine detaillierte Beschreibung des Arrays findet sich bei [Buss00]. Im Gegensatz zu [Stöck92] kann die Leitfähigkeitsmessung parallel über lock-in-Technik zur Potentialkontrolle mit der klassischen Dreielektrodenanordnung durchgeführt werden.

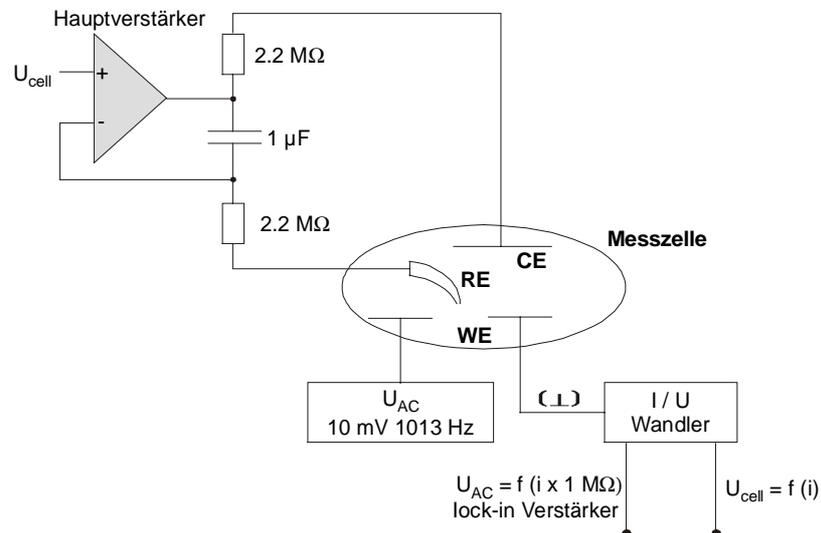


Abbildung 3.8 Blockschaltbild des verwendeten Meßaufbaus zur Leitfähigkeitsmessung.

Abbildung 3.8 zeigt das Blockschaltbild des Messaufbaus. Man erkennt die Dreielektrodenanordnung mit dem potentiostatischen Regelkreis. Die Messelektrode ist durch einen 2,2 MΩ Widerstand vom Potentiostaten getrennt. Als Strommesssystem für die Faradayschen (Redox-) Ströme dient ein Strom/Spannungswandler, der die Arbeitselektrode virtuell an Masse hält. Mittels eines Frequenzgenerators wird ein Bias von 10 mV und 1013 Hz erzeugt und als Testsignal auf eine der Bandelektroden gegeben. Der Strom wird an der anderen Elektrode mittels eines zusätzlichen festen Meßwiderstands (10 MΩ) erfasst. Mit Hilfe des Lock-in-Verstärker werden nur stromproportionale Spannungen in Phase zum Testsignal analysiert. Die Bestimmung des Widerstands bzw. der Leitfähigkeit der Polymerschicht erfolgt nach dem Ohmschen Gesetz. Die Größe des bestimmaren Schichtwiderstands ist unter anderem durch die Leitfähigkeit des angrenzenden Elektrolyten bestimmt, die daher immer kleiner als der erwartete Schichtwiderstand sein muß.

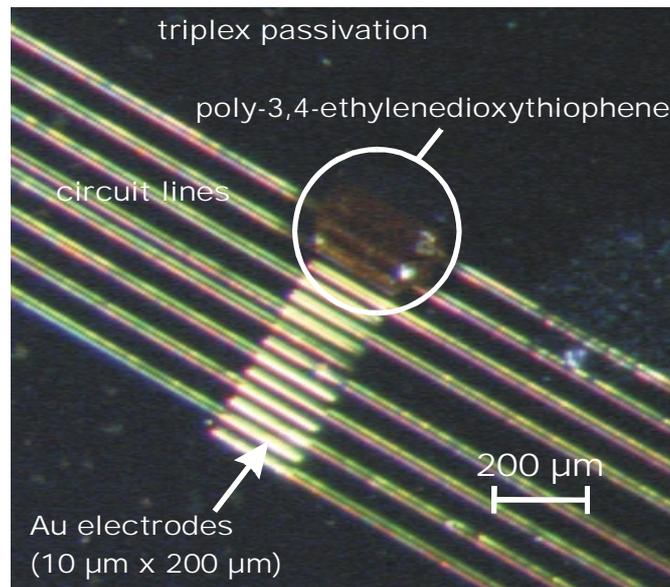


Abbildung 3.9 Mikroskopaufnahme des Mikroelektrodenarrays mit den Gold-Bandelektroden (Fläche $10\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$, Abstand $20\mu\text{m}$).

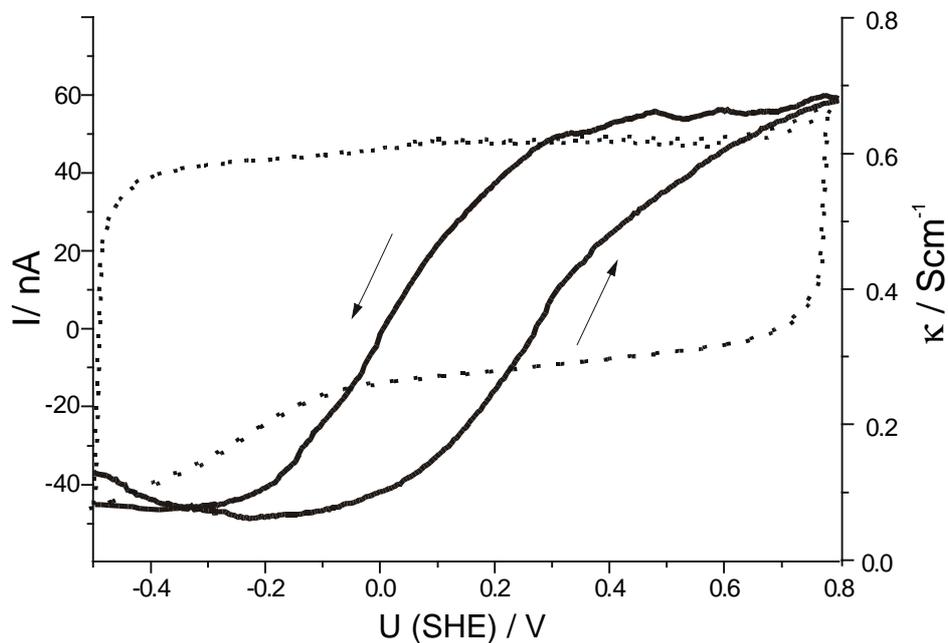


Abbildung 3.10 Zyklovoltammogramm (gepunktete Kurve) und relative Leitfähigkeit einer PEDT-Schicht (Bildung bei $U = 1,15\text{ V}$ aus 30 mM EDT , $50\text{ mM C}_{12}\text{E}_{10}$ und $0,5\text{ M LiClO}_4$ Lösung, $d(\text{PEDT}) \approx 2,8\mu\text{m}$) in 5 mM LiClO_4 Lösung mit 5 mV/s .

Damit die Redoxströme, die durch das Biassignal induziert werden, vernachlässigbar bleiben, wurde mit 2,8 μm eine relativ dicke PEDT Schicht abgeschieden. Das PEDT ist in Abbildung 3.8 auf den obersten Bandedelektroden als dunkle Schicht zu erkennen. Nach der Abscheidung wurde das Array in den Arbeitselektrolyten umgetaucht. Abbildung 3.10 zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm für PEDT und die parallel registrierte Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit wurde nach Gleichung 3.2 bestimmt (mit $d_{\text{poly}} = 2.8 \mu\text{m}$, $d_{\text{gap}} = 20 \mu\text{m}$, $l = 200 \mu\text{m}$, $f_{\text{geom.}} \approx 1$):

$$\kappa = \frac{d_{\text{gap}}}{R_{\text{Mess}} d_{\text{poly}} l} f(\text{geom.}) \quad (3.2)$$

Da die Geometrie der Polymerabscheidung durch Schichtdickeninhomogenitäten und Überlappungseffekte nicht genau bestimmbar ist, wurde ein Geometriefaktor eingeführt, der näherungsweise gleich eins gesetzt wurde.

Aufgrund des langsamen Vorschubs ist das Zyklovoltammogramm wenig charakteristisch. Redoxpeaks sind nicht erkennbar, es dominiert die kapazitive Umladung des Polymers. Die Leitfähigkeit steigt von 50 μScm^{-1} im reduzierten Bereich des Polymers bei kathodischen Potentialen bis auf 600 μScm^{-1} im oxidierten an. Allerdings ist die Änderung der Leitfähigkeit über nur eine Dekade nicht so ausgeprägt wie Messungen an PEDT in organischen Lösemitteln wie Acetonitril erwarten lassen. Die Bestimmung des Verhältnis von Redox- zu Polymerisationsladung zeigt jedoch, daß die Aktivität des PEDT aus kolloidaler, monomerhaltiger LiClO_4 -Lösung, das bei diesen Potentialen gebildet wird, ähnlich derjenigen eines Polymers aus Acetonitril ist. Wahrscheinlich kann die Schicht nicht vollständig reduziert werden, weil das angelegte Potential nicht ausreichend ist. Höhere kathodische Potentiale können in wässrigen Elektrolyten nicht angelegt werden, da sonst eine Wasserstoffentwicklung einsetzt, die zur Schädigung und eventuell zum Abplatzen der Polymerschicht führt.

Auffällig an der Leitfähigkeitskurve ist die starke Hysterese. Im oxidierten Bereich des Zyklovoltammogramms beträgt die Hysterese zwischen Hin- und Rücklauf fast 300 mV, wobei die Leitfähigkeit während des Rücklaufs höher ist. Eine Erklärung ist auf Grundlage des Bipolaron-Modells möglich [Breda85] [Geni85]. Der neutrale (reduzierte) Grundzustand des Polymers läßt sich durch zwei mesomere Grenzzustände beschreiben, deren einziger Unterschied in der Umwandlung alternierender Doppelbindungen besteht. Diese Entartung führt zu einer Solitonenanregung innerhalb der Kette (im neutralen Zustand handelt es sich bei einem Soliton um ein freies ungepaartes Elektron, das über mehrere C-Atome der Kette

lokalisiert ist und sich ein-dimensional über das konjugierte System der Kette bewegt). Während der Oxidation wird ein Soliton angeregt und es bildet sich ein Polaron (Dikation). Dieser dikationische Zustand ist durch die Ausbildung einer chinoiden, flachen Konformation energetisch stabilisiert. Daher findet die Reduktion bei deutlich niedrigeren Potentialen als die Oxidation statt. Die Hysterese während der Entladung des PEDT drückt also die Stabilisierung des geladenen Zustands aus [Smie98].

3.2.2.3 In-situ-uv/vis-Spektroskopie

Zur Ergänzung von elektrochemischen Untersuchungsmethoden haben sich verschiedene spektroskopische in-situ-Techniken etabliert, um die Zuordnung von elektrochemischen Prozessen zu molekularen Strukturen oder Spezies einfacher zu gestalten.

Im Bereich leitender Polymere wurde die ESR-Spektroskopie zur Untersuchung des Redoxmechanismus (Rückschlüsse auf das Vorhandensein von Polaronen und Bipolaronen während des Redoxzyklus aufgrund des Elektronenspins) verwendet [Duns97]. Die Einlagerung geeigneter Anionen (wie z. B. Perrhenate) kann IR-spektroskopisch verfolgt werden [Neug95].

Die uv/vis-Spektroskopie zur Aufklärung des Bildungsmechanismus von Polythiophen in Acetonitril wurde von [Hill88a] eingesetzt, dabei konnte die Existenz von Oligomeren unterschiedlicher Konjugationslänge den verschiedenen Stadien der Schichtbildung zugeordnet werden. Optische und elektronische Eigenschaften von Thiophenen mittels uv/vis-Spektroskopie und Photostrommessungen sind von [Morg94], [Morg95] und [Stöck93] bestimmt worden. Für das PEDT gibt es keine uv/vis-Untersuchungen während der Polymerisation. Eine spektroskopische Charakterisierung in organischen Lösemitteln gebildeter PEDT-Schichten wurde unter anderem in [Diet94] und [Gust94] beschrieben. In dieser Arbeit wurde die uv/vis-Spektroskopie eingesetzt, um Informationen über den Wachstumsmechanismus und über die potentialabhängige Überoxidation während der Bildung zu erhalten und die Schichten hinsichtlich der Reversibilität ihrer optischen Eigenschaften zu prüfen.

Um eine Zuordnung der während der Bildung auftretenden Spezies machen zu können, wurden Transmissionsspektren einer kolloidalen Lösung des EDT und einer Dichlormethan-

Lösung des PEDT aufgenommen. Im Spektrum des EDT zeigt sich nur eine scharfe Bande bei 260 nm, die dem $\pi\pi^*$ -Übergang entspricht. Im Vergleich zum Thiophen ist sie um circa 30 nm bathochrom verschoben (Thiophen 231 nm [Perk66]). Das Absorptionsmaximum des PEDT liegt bei 630 nm mit einer weiteren breiten Absorptionsbande im nahen IR, die aber gerätetechnisch bedingt nicht fassbar ist.

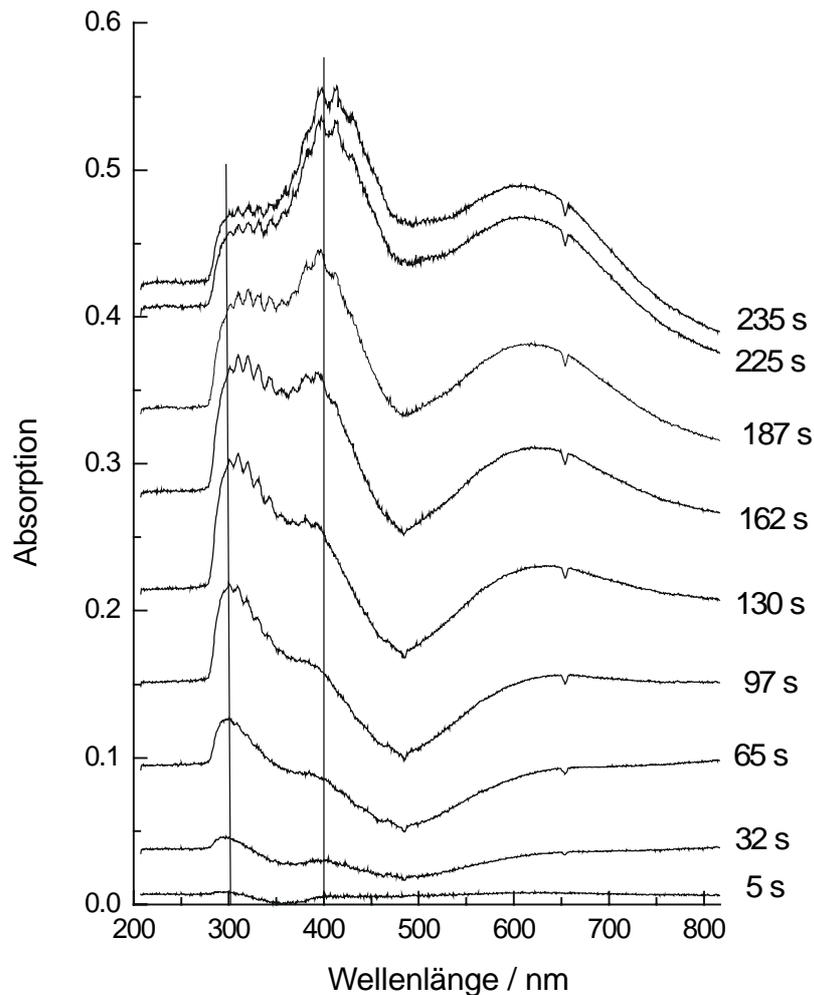


Abbildung 3.11 Zeitliche Entwicklung des Reflektionsspektrum von PEDT während der Bildung auf Platin bei 1,15 V aus 7 mM EDT, 2 mM $C_{12}E_{10}$ und 0,5 M H_2SO_4 , d(bei 235s) = 480 nm.

Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12 zeigen die zeitliche Entwicklung der Reflektionsspektren während der Bildung von PEDT bei unterschiedlichen Bildungspotentialen. Dargestellt ist die Absorption, das bedeutet, dass die Intensität mit zunehmender Polymerisationszeit abnimmt, weil die Reflektivität im Vergleich zur blanken Metalloberfläche sinkt. Für beide Spektren ist

die breite Bande bei 620 nm, die den Polymerbulk charakterisiert, typisch. Unterschiede ergeben sich im Bereich kürzerer Wellenlängen. Für das bei 1,15 V wachsende Polymer dominieren die Banden bei 300 nm und 400 nm. Die Bande bei 400 nm nimmt im Verlauf der Polymerisation verglichen mit der bei 300 nm an Intensität zu. Zu Beginn der Polymerisation bilden sich monomere oder kurzkettige Radikalkationen an der freien Platinoberfläche; mit zunehmender PEDT-Bedeckung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit für diese Oxidation ab. Nach einer Überlappung von Wachstumsstellen und dem Schließen der Polymerschicht erfolgt die bevorzugte Bildung von länger-kettigen Spezies. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommen [Hill88a] für Polythiophen und [Bäue99].

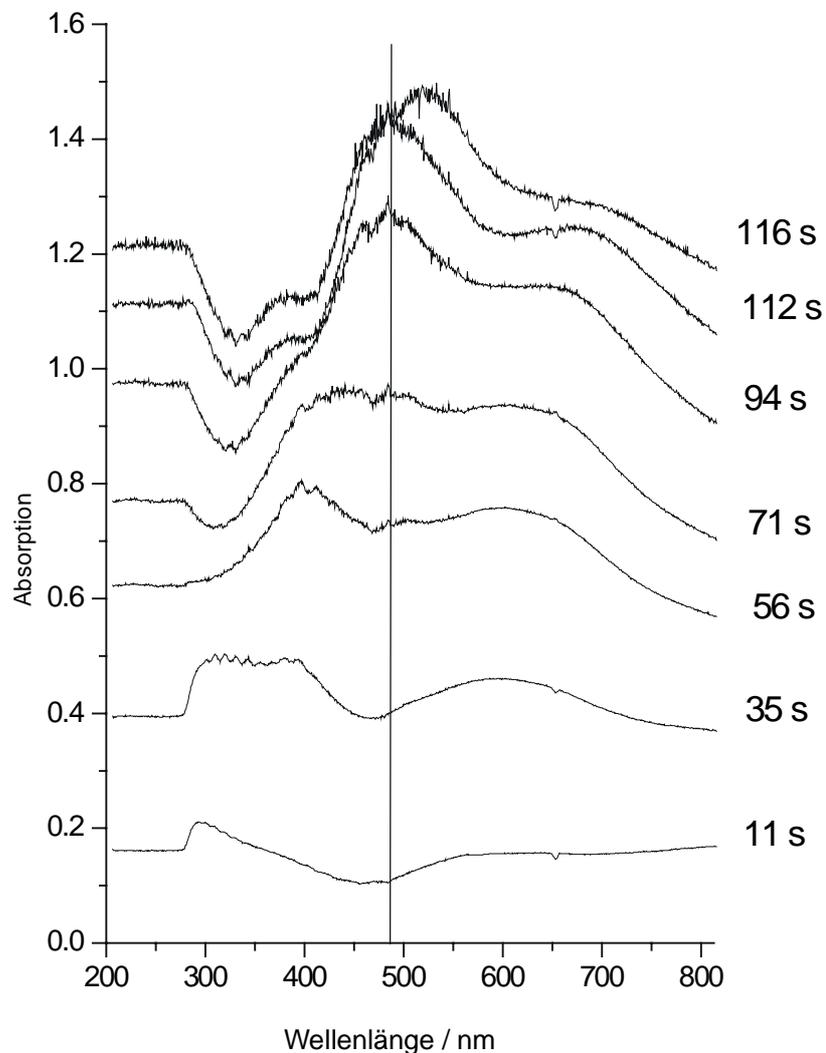


Abbildung 3.12 Zeitliche Entwicklung des Reflektionsspektrum von PEDT während der Bildung bei 1,25 V (experimentelle Bedingungen siehe Abbildung 3.11), d (bei 116s) = 510 nm.

Die Spektren, während des potentiodynamischen Zyklus aufgenommen, zeigen zu mindestens im oxidierten Zustand denselben qualitativen Verlauf wie diejenigen, die bei der potentiostatischen Bildung aufgenommen worden sind. Eine Vernetzung von kürzeren Einheiten während des Redoxzyklus, wie von [Diet94] auf Basis elektrochemischer Messungen für PEDT postuliert, kann spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Im reduzierten Zustand wird das Spektrum durch eine breite Bande bei 575 nm dominiert. Diese Bande läßt sich der neutralen Form des Polymers zuordnen. Aus der Lage der Bandenflanke läßt sich die Bandlücke des PEDT bestimmen. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde aus dem Beginn des Anstiegs bei 780 nm eine Bandlücke von 1,6 eV ermittelt [Chen97] [Diet94]. Im oxidierten Zustand (1,15 V) ist diese Bande aufgrund der positiven Ladung des oxidierten PEDT zu größeren Wellenlängen verschoben.

Die Spektren zeigen, dass die PEDT-Schicht im reduzierten und oxidierten Zustand unterschiedliche optische Eigenschaften besitzt, die sich je nach angelegtem Potential beliebig schalten lassen. Wie das elektrochemische Redoxverhalten ist auch das optische Verhalten vollständig reversibel.

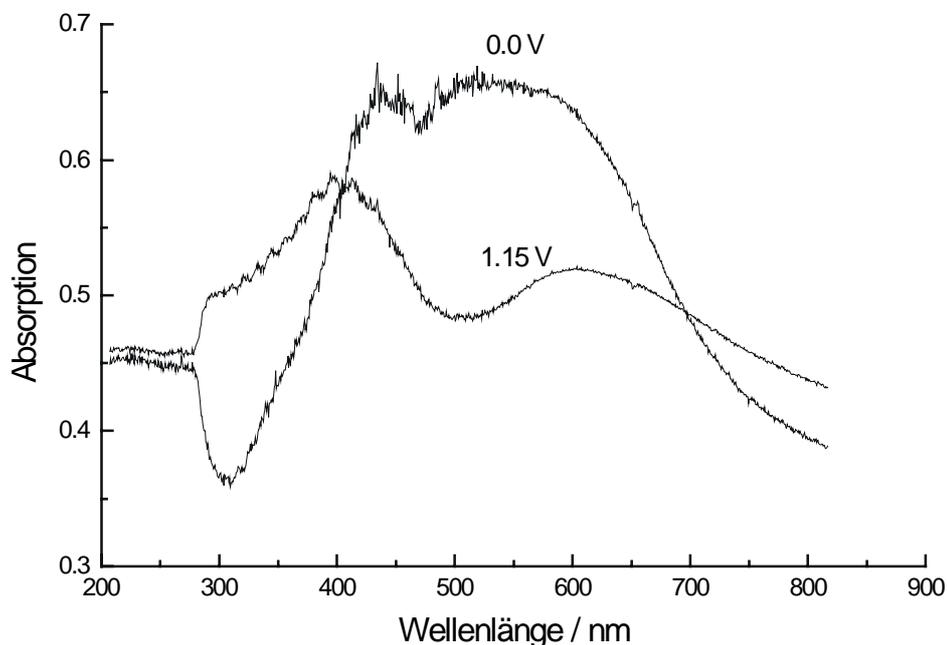


Abbildung 3.13 UV/VIS-Spektrum von PEDT ($U_{\text{poly}} = 1,15 \text{ V}$, $t = 235 \text{ s}$ entsprechend zu Abbildung 3.11) in $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$, im oxidierten ($U = 1,15 \text{ V}$) und im reduzierten Zustand ($U = 0 \text{ V}$).

Im Gegensatz zur Polymerisation bei 1,15 V verschwinden die kurzwelligen Absorptionen bei der PEDT-Bildung bei 1,25 V relativ schnell (Abbildung 3.12). Dies steht wiederum mit der Annahme im Einklang, daß sich die Schließung der Schicht in der Polymerisationskinetik bemerkbar macht. Bei höheren Potentialen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu und somit die Zeit bis zur Schichtschließung ab, entsprechend schnell verändert sich der Anteil der kürzerkettigen Spezies.

Das Spektrum für den oxidierten und reduzierten Zustand des bei 1,25 V gebildeten PEDT (Abbildung 3.14) zeigt eine Hauptabsorption im Bereich von 500 nm. Allerdings ist die Bande im Vergleich zum Spektrum in Abbildung 3.13 stark ins Blaue verschoben. Das bedeutet, dass die Konjugationslänge des Polymers durch Überoxidation bei den höheren Bildungspotentialen herabgesetzt sein muss. Außerdem erfährt der Chromophor bei 500 nm keine Verschiebung während des Redoxprozesses. Die Schicht ist optisch nicht schaltbar.

Parallel dazu ist die elektrochemische Aktivität solcher Schichten deutlich herabgesetzt. Es liegt nahe, dass es sich bei dem Chromophor um Gruppen handelt, die durch die Überoxidation bei dem hohen Bildungspotential entstanden sind.

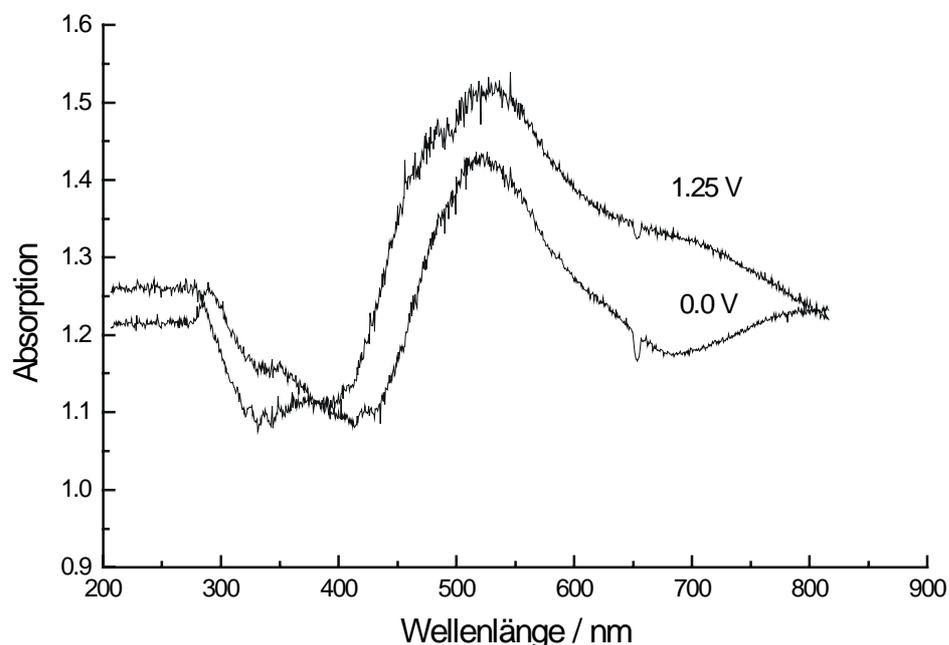


Abbildung 3.14 UV/VIS-Spektrum von PEDT ($U_{\text{poly}} = 1,25 \text{ V}$, $t = 116 \text{ s}$ entsprechend zu Abbildung 3.12) in $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$, im oxidierten ($U = 1,25 \text{ V}$) und im reduzierten Zustand ($U = 0 \text{ V}$).

3.2.2.4 Schichtmorphologie

Die spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen zeigen deutlich den Einfluß der Überoxidation auf das PEDT. Die sukzessive Abnahme der aktiven Oberfläche während der Bildung sollte sich auch in der Morphologie der Schicht widerspiegeln. Daher wurden von den bei 1,15 V und 1,3 V gebildeten PEDT-Schichten REM-Aufnahmen angefertigt.

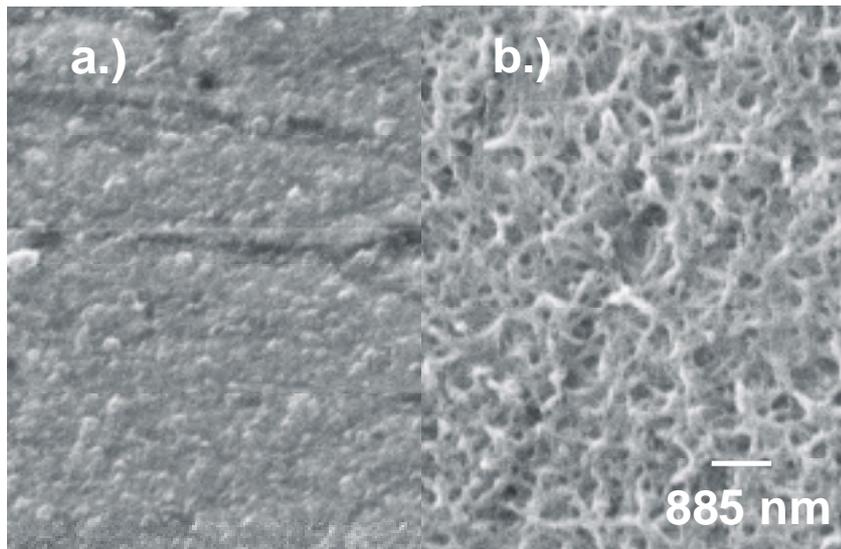


Abbildung 3.15 REM-Aufnahmen zweier PEDT-Schichten bei unterschiedlichen Potentialen (1,15 V und 1,3 V) aus 7 mM EDT, 2 mM C₁₂E₁₀ und 0,5 M H₂SO₄ gebildet. Schichtdicke in beiden Aufnahmen ca. 1 µm. Der Maßstab ist bei beiden Abbildungsteilen gleich.

Bei niedrigen Potentialen (Abbildung 3.15 a.) findet man eine glatte, regelmäßige Struktur, die sich aus kissenförmigen Polymerglobuli zusammensetzt. Die einzelnen Globuli haben eine durchschnittliche Größe von ca. 200 nm. Die Schicht ist geschlossen. Defekte, die wahrscheinlich von der Platinelektrode herrühren, sind noch erkennbar, ebenso wie bei der bei 1,3 V gebildeten Schicht (rechter Bildabschnitt). Allerdings hat die Polymerschicht hier ein ganz anderes Aussehen. Die Struktur besteht aus dendritenartig verzweigten Polymersträngen. Eine solche Struktur kann nur unter der Annahme erklärt werden, daß große Teile der Polymerschicht nach und nach durch Überoxidation inaktiviert werden. Dabei gehen Wachstumsstellen verloren, so dass keine gleichmäßig wachsende Schicht, sondern eine verzweigte, nur noch an einzelnen Stellen wachsende Schicht entsteht.

Abbildung 3.16 zeigt ebenfalls eine bei niedrigen Potentialen gebildete Polymerschicht, allerdings aus einer konzentrierteren Lösung als in Abbildung 3.15. Auch hier ist wieder die

globulare Textur erkennbar. Allerdings sind die einzelnen Strukturen nun wesentlich größer. Da die geflossenen Polymerisationsladungen vergleichbar sind, muß dieser Effekt auf die unterschiedliche Lösungszusammensetzung zurückzuführen sein.

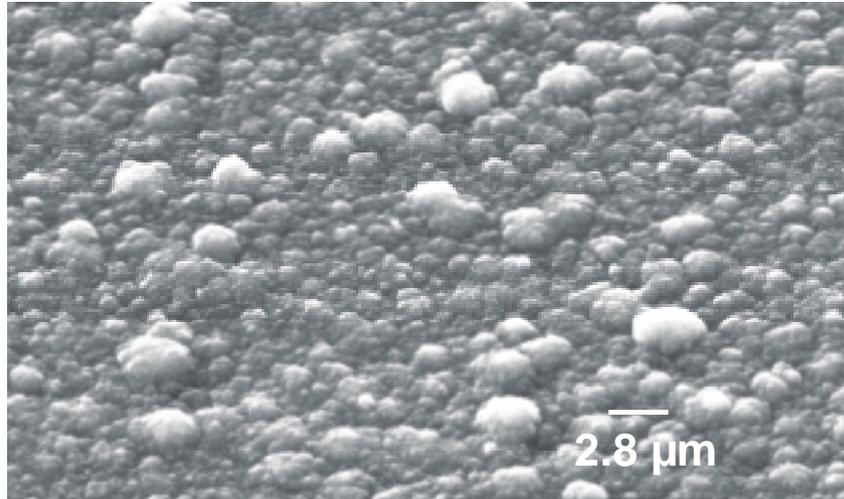


Abbildung 3.16 REM-Aufnahme einer PEDT-Schicht bei 1,15 V aus 28 mM EDT, 12 mM $C_{12}E_{10}$ und 0,5 M H_2SO_4 gebildet.

3.3 Einfluß des Tensids auf die Polymerisation

Der Einfluß des Tensids in der Reaktionslösung auf die Polymerisation kann zum einen in einer Adsorption am Platin bzw. an der wachsenden Polymerschicht als auch in einer Einlagerung des Tensids oder seiner Abbauprodukt (bei einer möglichen Oxidation) in die Polymerschicht bestehen.

Charakteristisch für Tenside ist ihre starke Oberflächenaktivität. Somit kann man annehmen, daß das verwendete $C_{12}E_{10}$ auch an der Metallelektrode adsorbiert. Die Adsorption des Tensides wurde durch Kapazitätsmessungen sowohl in $LiClO_4$ als auch H_2SO_4 verfolgt. Abbildung 3.17 zeigt die parallel zum Zyklovoltammogram aufgenommenene Kapazität in H_2SO_4 .

Die üblichen Oberflächenreaktionen sind stark beeinflusst: Die Adsorption/Desorption von Wasserstoff ist eingeschränkt. Auffällig ist der starke Stromanstieg im Bereich der Oxidation, der in dieser Größenordnung nur durch einen oxidativen Abbau des Tensids erklärt werden kann. Allerdings resultiert ein Teilstrom auch aus der Oxidation des Platins. Die Potentiallage

des Platinoxid-Reduktionspeaks in tensidhaltiger bzw. -freier Lösung ist identisch. Die umgesetzte Ladung ist aber mit $0,2 \text{ mCcm}^{-2}$ zu $0,6 \text{ mCcm}^{-2}$ deutlich kleiner, so daß nur etwa ein Drittel des Platinoxids im Vergleich zur tensidfreien Lösung gebildet wird. Auch in der Kapazität wird die Adsorption des Tensids und dessen Einfluß auf die Oberflächenreaktionen des Platins deutlich. Ohne Tensidzusatz steigt die Kapazität zu Beginn der Platinoxidbildung stark an. Im Rücklauf zeigt sich eine Hysterese, während man mit Tensidzusatz sowohl im Hin- als auch Rücklauf Kapazitätswerte gleicher Größe erhält. Die Kapazität im Doppelschichtbereich des Zyklovoltammogramms ist bei Tensidzusatz um den Faktor 10 herabgesetzt.

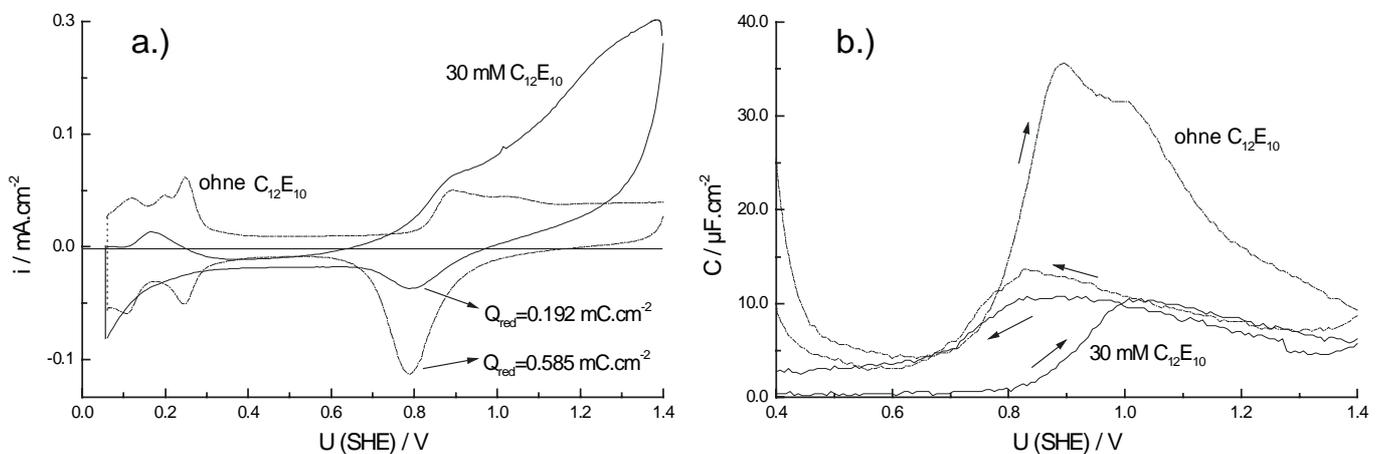


Abbildung 3.17 Zyklovoltammogramm (a.) und Kapazitätsmessung (b.) an einer Platinelektrode in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit und ohne Tensidzugabe, aufgenommen mit 50 mV/s und einer Meßfrequenz von 1013 Hz .

In LiClO_4 sind die Verhältnisse ähnlich (Abbildung 3.18). Allerdings sind im Bereich der Wasserstoffadsorption und auch im Bereich der Oxidbildung die üblichen Oberflächenreaktionen durch die Adsorption des $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ fast vollständig blockiert. Der Peak der Platinoxidreduktion bei $0,17 \text{ V}$ fehlt bei Tensidzugabe völlig. Der Anstieg des Stroms bei $1,0 \text{ V}$ ist auf den oxidativen Abbau des Tensides zurückzuführen. Der Reduktionspeak bei $0,6 \text{ V}$ ist durch die teilweise Reduktion der Oxidationsprodukte bedingt.

Die Kapazität ist um den Faktor 1,5 reduziert, jedoch zeigt der Kurvenverlauf, daß die Platinoberfläche nicht permanent bedeckt ist. Dies bedeutet, daß die Oxidationsprodukte des Tensides löslich sind und sich nicht auf der Oberfläche niederschlagen. Die Adsorption des Tensides wirkt sich in doppelter Hinsicht gerade auf das Anfangsstadium der Polymerisation

aus. Zum einen wird die Zahl der aktiven Zentren für die Polymerisation auf der Platinoberfläche durch Adsorption reduziert. Zum anderen wird auch die Oxidation des Platins und somit die Passivierung durch das Oxid verhindert.

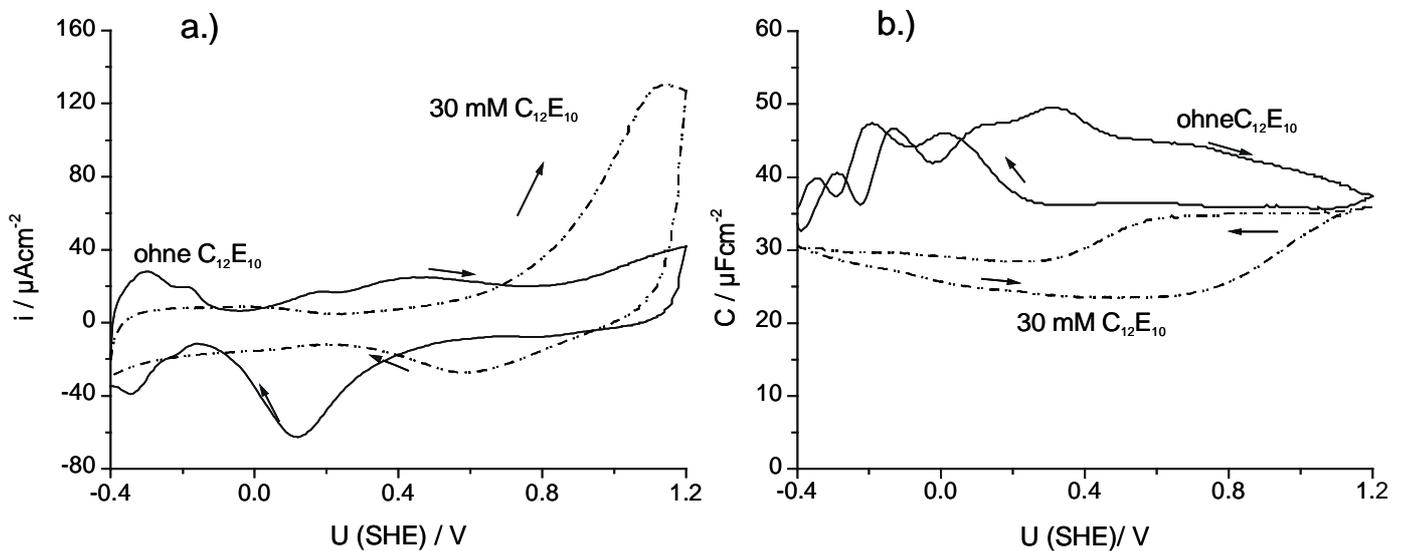


Abbildung 3.18 Zyklovoltammogramm (a.) und Kapazitätsmessung (b.) an einer Platinelektrode in 0,5 M LiClO_4 mit und ohne Tensidzugabe, aufgenommen mit 50 mV/s und einer Meßfrequenz von 1013 Hz.

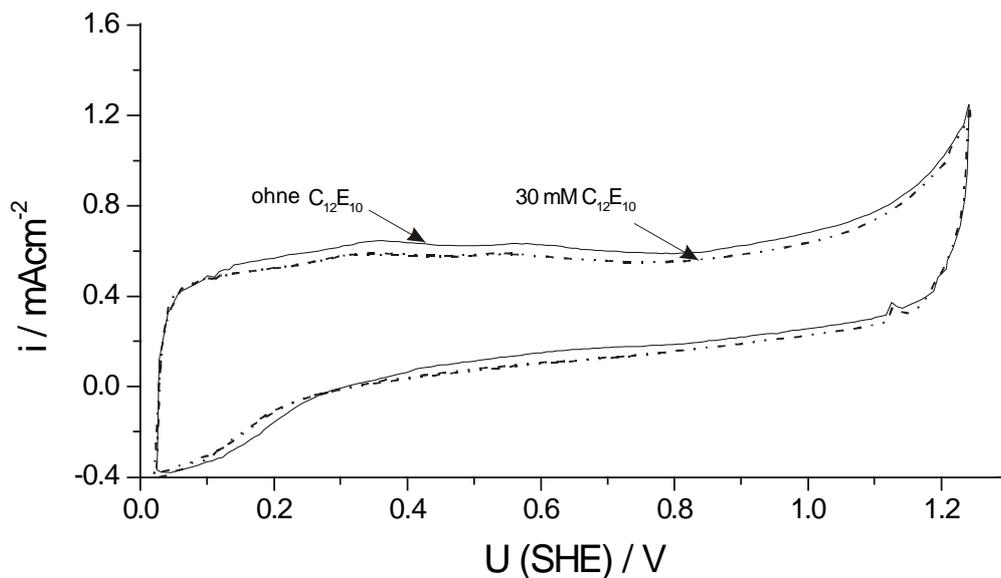


Abbildung 3.19 Zyklovoltammogramm von PEDT (circa 500 nm) in 0,5 M H_2SO_4 mit und ohne Tensidzugabe mit 50 mV/s aufgenommen.

Die hier beschriebenen Messungen wurden in monomerfreien Lösungen an der unbedeckten Platinelektrode vorgenommen und lassen somit nur Schlüsse auf das Anfangsstadium der Polymerisation zu. Messungen zur Tensidadsorption an der polymerbedeckten Elektrode zeigen, daß eine Oxidation des Tensides am PEDT nicht stattfindet. Der qualitative Verlauf des Zyklovoltammogramms mit und ohne Tensid ist identisch. Erhöhte Ströme durch die Tensidoxidation sind nicht detektierbar. Eine Oxidation ist nur durch die katalytische Aktivität des Platins bedingt an der unbedeckten Oberfläche möglich.

Kapazitätsmessungen geben im Falle der polymerbeschichteten Elektrode keinen Hinweis auf Adsorptionsphänomene, weil die hohe Kapazität der Polymerschichten durch die Redoxumladung bedingt ist, also Vorgänge im Bulk und nicht an der Phasengrenze beschreibt [Genz94] [Musi90].

Zum Nachweis einer Einlagerung von Tensidmolekülen oder von Fragmenten wurden XP-Spektren der PEDT-Schichten aufgenommen. Die Schichten wurden jeweils im reduzierten Zustand aus der Präparationslösung gezogen. Abbildung 3.20 zeigt das Übersichtsspektrum einer PEDT-Schicht. Man erkennt die für das Polymer typischen Elemente. Eine qualitative Analyse wurde für die Detailspektren von Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff durchgeführt. Die Polymerschicht wurde gesputtert, um etwaige Elektrolytanhaftungen zu entfernen und Rückschlüsse über Schichtinhomogenitäten ziehen zu können.

Bei den ungesputterten Schichten weist das S 2p Signal bei 168 eV auf Sulfat aus anhaftendem Elektrolyten hin (Abbildung 3.21). Nach dem Sputtern verschwindet dieser Peak, weil es sich hier um eine reduzierte PEDT-Schicht mit niedrigem Gehalt an eingelagertem Sulfat handelt. Das C 1s Signal der ungesputterten Schicht zeigt eine deutliche Verschiebung zu Bindungsenergien, die typisch für C-O-Bindungen sind.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist zum einen ein oxidativer Abbau durch die Atmosphäre bei der Probenpräparation oder zum anderen die Anlagerung des Laurylether mit seinen 12 Ethoxylat-Einheiten. Die experimentell gefundenen Elementverhältnisse von C:S=5,0; C:O=2,8 und O:S=2,0 für die gesputterten Schichten liegen nahe bei den stöchiometrischen Werten für das PEDT (C:S = 6,0; C:O = 3,0; O:S = 2,0). Daher kann eine Anreicherung des Tensids in die PEDT-Schicht vernachlässigt werden.

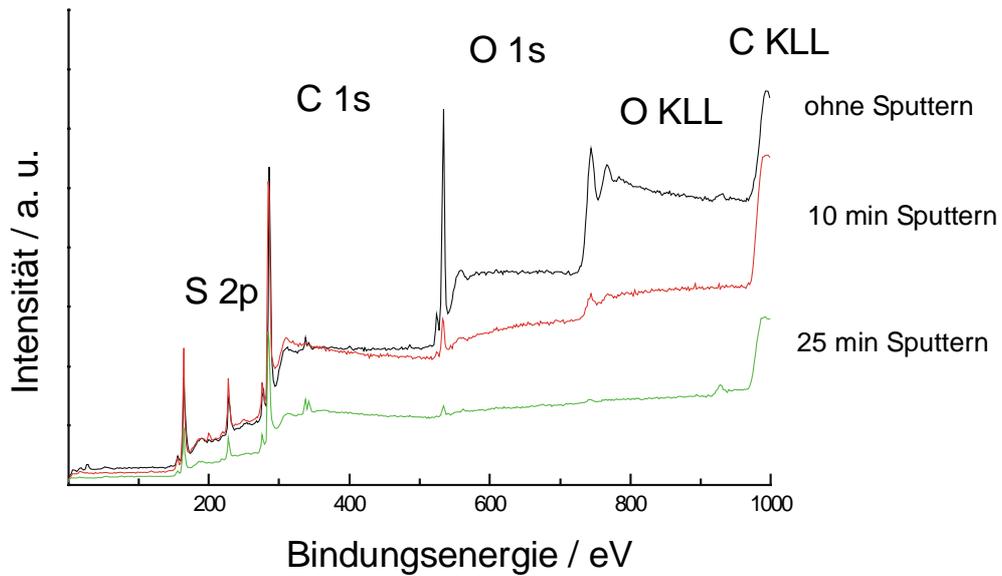


Abbildung 3.20 XP-Übersichtsspektren einer 1,2 µm dicken vollständig reduzierten PEDT-Schicht bei 1,15 V in 7 mM EDT, 2 mM C₁₂E₁₀ und 0,5 M H₂SO₄ gebildet, nach unterschiedlichen Ar⁺-Sputterzeiten.

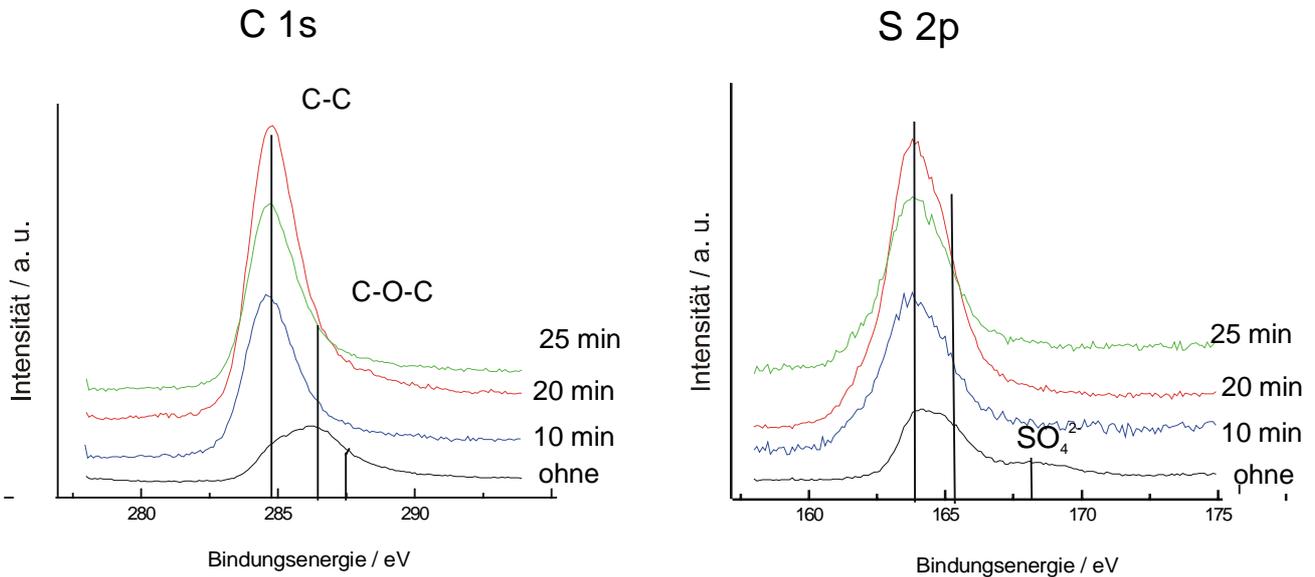


Abbildung 3.21 XP-Detailspektren (für die Schicht aus Abbildung 3.20) für den Kohlenstoff-1s- und den Schwefel-2p-Peak nach unterschiedlichen Ar⁺-Sputterzeiten.

Der Einfluß des Tensids auf die Polymerisation spiegelt sich auch in den stationären Polymerisationsströmen wieder. Zum einen kann durch Erhöhung des Tensidgehalts der Gehalt an EDT ebenfalls gesteigert werden und damit einhergehend auch die Höhe des Polymerisationsstroms (Abbildung 3.22). Bei konstantem Tensidgehalt besteht ein linearer Zusammenhang zwischen i und der EDT-Konzentration, wobei mit zunehmendem Tensidgehalt die Steigung der Ausgleichsgrade kleiner wird.

Deutlicher wird dieser Zusammenhang bei der Betrachtung von i für einen konstanten Gehalt an EDT. Mit zunehmenden Tensidgehalt sinkt der Polymerisationsstrom. Eine Erhöhung der Tensid-Konzentration sollte nicht zu einer verstärkten Adsorption an der Polymeroberfläche und somit zu einer stärkeren Inhibierung der Oberfläche führen, weil man sich deutlich oberhalb der cmc befindet. Für unbeschichtetes Platin konnte dementsprechend keine verstärkte Adsorption mit zunehmender Tensidkonzentration durch Kapazitätsmessungen nachgewiesen werden.

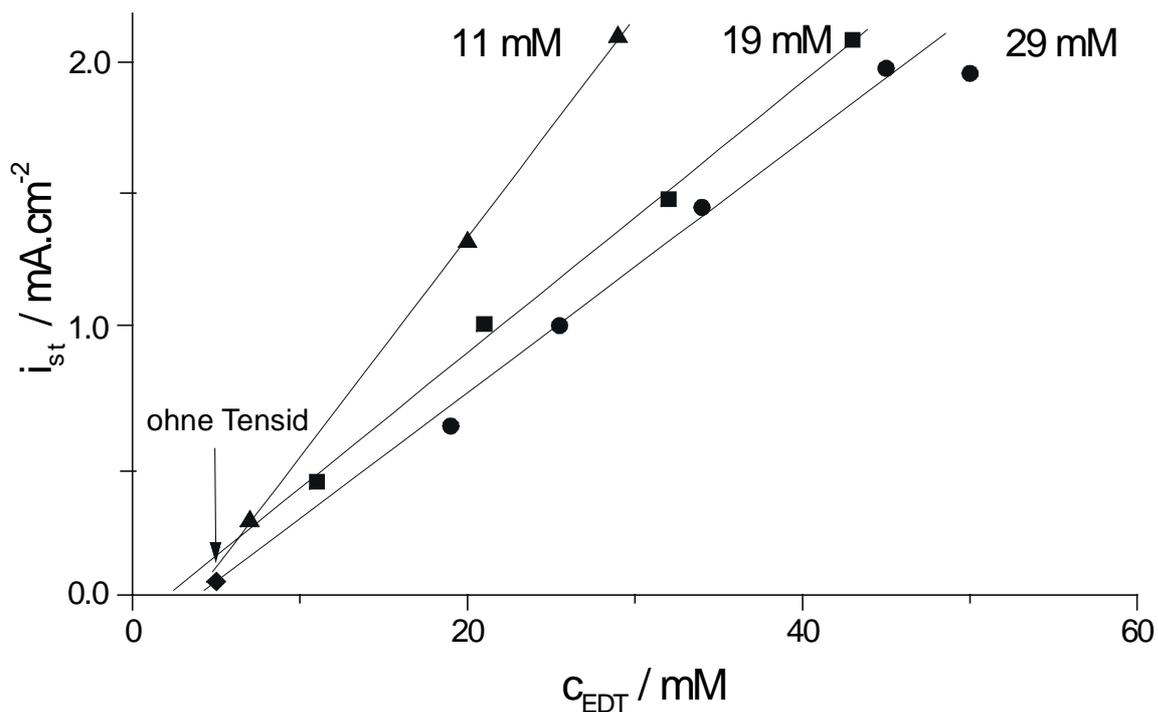


Abbildung 3.22 Einfluss des Tensidgehalts auf den stationären Strom während der Polymerisation für verschiedene Monomergehalte mit 0,5 M H_2SO_4 als Elektrolyt.

Außerdem deutet der konstante Wert des Durchtrittskoeffizienten α (siehe Kapitel 3.3.2.6) für Lösungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen auf ähnliche Bedingungen für den Elektronentransfer in der Doppelschicht hin. Die Erhöhung des Tensidgehalts führt zu einer

besseren Solubilisierung nicht nur des Monomers sondern auch von Oligomeren. Mit steigendem Tensidgehalt steigt auch der Anteil der Oligomere an, die in die Lösung diffundieren und nicht mehr zum Schichtwachstum beitragen können. Da die Oligomerdiffusion auch mit einem Verlust von Wachstumsstellen (Radikalen) verbunden ist, sinkt nicht nur die Stromausbeute für die Polymerisation, sondern auch die Polymerisationsstromdichte.

3.4 Kinetik der Polymerisation – Transport und Durchtritt

Die Tafelauftragung von stationären Polymerisationsströmen zeigt, daß die Polymerisationsreaktion in EDT-reichen Lösungen bei niedrigen Potentialen durchtrittskontrolliert verläuft. Bei höheren Potentialen knickt die Kurve ab und der Einfluß der Diffusion auf die Reaktionskinetik nimmt zu (Abbildung 3.23).

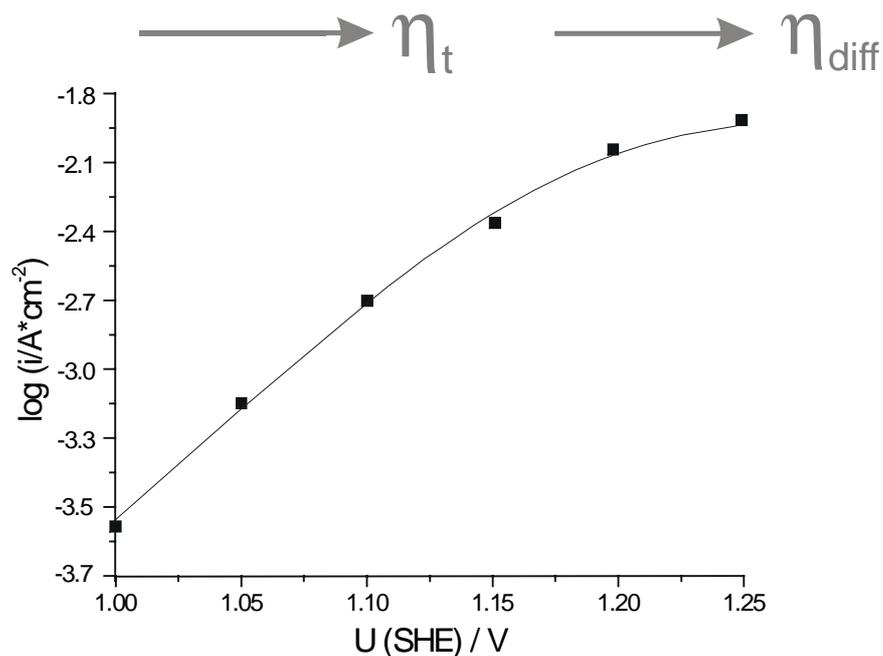


Abbildung 3.23 Tafelauftragung von Polymerisationsströmen für die PEDT-Bildung aus 50 mM EDT, 30 mM C₁₂E₁₀ und 0,5 M H₂SO₄ auf Platin.

Um den Einfluß der kolloidalen Lösung auf den Transport und den Durchtritt besser separieren zu können, wurden Messungen an der RDE während der Polymerisation durchgeführt. Dabei wurden Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Abbildung 3.24 zeigt die Ergebnisse für eine (an Monomer) verdünnte Lösung in der Levich-Koutecky-Auftragung. Es wird deutlich, daß die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion sowohl durch die Diffusion als auch den Ladungsdurchtritt bestimmt wird. Nach Gleichung 3.3 kann aus der Steigung das Produkt $cD^{2/3}$ bestimmt werden:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + (0.62nFcD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2})^{-1} \quad (3.3)$$

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten muß man nun die Konzentration der elektroaktiven Spezies abschätzen. Dabei ist zu beachten, daß sich die analytische EDT-Konzentration in einen Anteil freien Monomers in Lösung, c_{frei} , und einen Anteil Monomer in Aggregaten solubilisiert, $c_{mizelle}$, aufspaltet, die jeweils unterschiedliche Beiträge zum Gesamtdiffusionskoeffizienten liefern.

$$c_{EDT} = c_{frei} + c_{mizelle} \quad (3.4)$$

Nimmt man an, daß die Diffusion von freiem Monomer und Aggregaten unabhängig von einander sind, so kann man nach [Daya92] für $cD^{2/3}$ schreiben:

$$cD^{2/3} = c_{frei} D_{frei}^{2/3} \left[1 + \frac{c_{EDT} - c_{frei}}{c_{frei}} \left(\frac{D_{mizelle}}{D_{frei}} \right)^{2/3} \right] \quad (3.5)$$

Abschätzungen mittels vergleichbarer Systeme führen zu einem Verhältnis $D_{mizelle}/D_{frei} < 0,01$, so dass der zweite Term in Klammern von Gleichung 3.5 nur einen Beitrag von 10 % für konzentrierte Lösungen mit einem Verhältnis von $c_{EDT}/c_{frei} > 3,2$ beisteuert. Im Falle der verdünnten Lösung kann der "mizellare" Term also vernachlässigt werden. Als Konzentration wird nun die freie Konzentration an EDT, die höchstens gleich der maximalen Löslichkeit von EDT in Wasser ($c = 2 \text{ mM}$) ist, angesetzt. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Steigung der Graphen in der Levich-Kotecky-Auftragung ergibt einen Wert von $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Für alle untersuchten Potentiale liegen die Diffusionskoeffizienten in dieser Größenordnung. Da die Wechselwirkungen, wie auch dynamische Lichtstreuexperimente an vergleichbaren Systemen zeigen, zwischen den Aggregaten gering sind, kann die kinematische Viskosität einer $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ angesetzt werden ($\nu = 9,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Im Falle der konzentrierteren Lösung mit 50 mM EDT und 30 mM Tensid konnte bei niedrigen Potentialen keine Rotationsabhängigkeit festgestellt werden. Hier ist also die Durchtrittsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Erst ab einem Potential von $1,2 \text{ V}$ zeigt sich eine Rotationsabhängigkeit. Da die EDT Konzentration mit 50 mM wesentlich größer als die freie Konzentration ist, kann der "mizellare" Anteil bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht mehr vernachlässigt werden. Der

Diffusionskoeffizient bestimmt sich mit der analytischen EDT Konzentration von 50 mM zu $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für Potentiale oberhalb von 1,20 V.

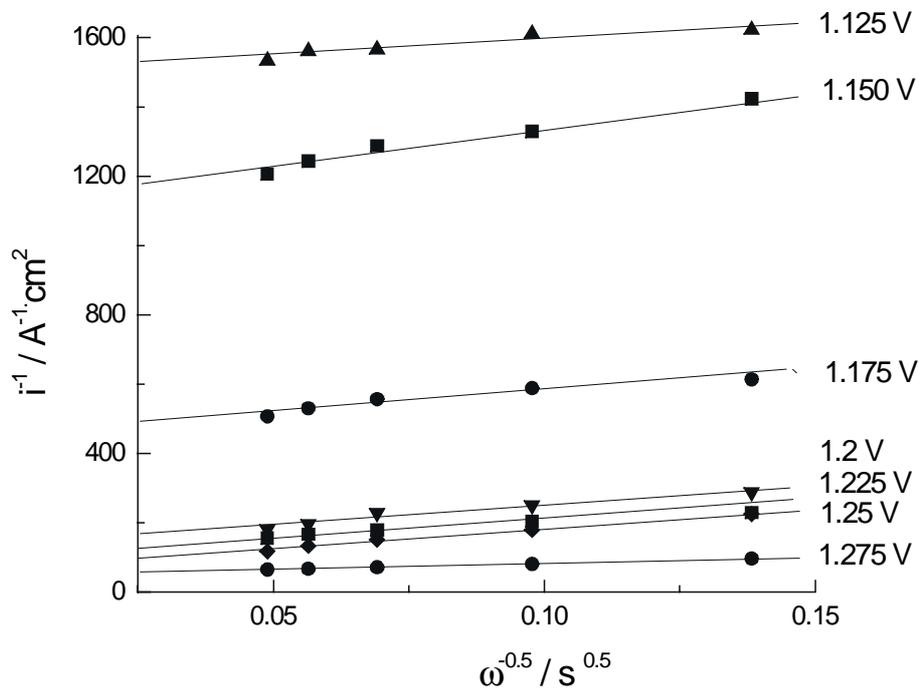


Abbildung 3.24 Levich-Koutecky-Auftragung der Polymerisationsströme an der RDE für verschiedene Potentiale aus 7 mM EDT, 2 mM $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ und 0,5 M H_2SO_4 .

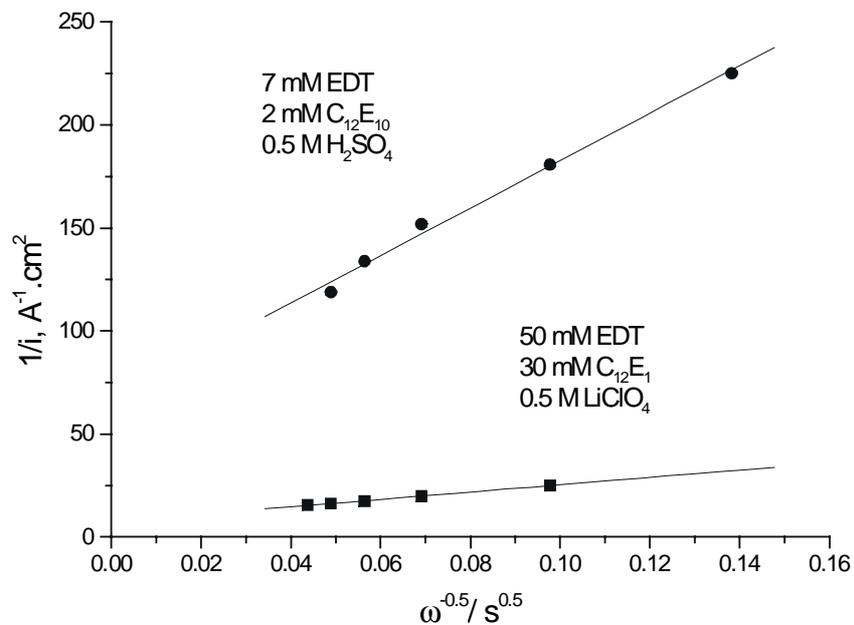


Abbildung 3.25 Levich-Koutecky-Auftragung der Polymerisationsströme an der RDE für 50 mM EDT, 30 mM $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ und 0,5 M LiClO_4 für 1,25 V (als Vergleich sind die entsprechenden Werte aus Abbildung 3.24 dargestellt).

Aus den Abbildungen 3.24 und 3.25 lassen sich die kinetischen Ströme durch Extrapolation auf unendlich große Umdrehungsgeschwindigkeiten bestimmen. In Abbildung 3.26 sind die so gewonnenen Ströme in einer Tafelauftragung gegen das Bildungspotential aufgetragen. Obwohl die Konzentration an Monomer um den Faktor 7 durch das Tensid gesteigert worden ist, steigen die Ströme nur um das Doppelte an. Auch hier zeigt sich der Einfluß des Tensides auf die Polymerisation. Die erhöhte Monomerkonzentration wird durch die Erhöhung des Tensidgehaltes kompensiert.

Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt für beide Lösungen $1/110$ mV. Der b-Faktor führt zu einem konstanten Durchtrittsfaktor α von 0,27. Dieser Wert spricht für einen direkten Elektronentransfer durch eine wäßrige Doppelschicht. Daraus kann man folgern, daß sich die Helmholtzschicht nicht über die Adsorptionsschicht des Tensides auf dem Polymer ausdehnt. Diese ist also nicht als dichtgepackte Monolage, vergleichbar mit der einer Thiolschicht auf Gold, zu verstehen, sondern vielmehr als gequollene Schicht mit adsorbierten Wassermolekülen bzw. Perchlorat- oder Sulfatanionen.

Bei der Polymerisationsreaktion handelt es sich um eine Reaktion mit einem Elektronen- und Protonentransfer. Bei der Kettenpropagation müssen Protonen abgespalten und solvatisiert werden. Dies wird durch die gequollene Adsorptionsschicht, in der Wassermoleküle vorhanden sind, erleichtert. Dies bedeutet aber auch, daß eine Polymerisation innerhalb eines Aggregats nicht oder nur eingeschränkt möglich ist. Der Elektronentransfer ist durch ein intaktes Aggregat, auch wenn es an der Elektrode adsorbiert ist, aufgrund der großen Tunnelentfernung nicht möglich. Für die Polymerisation muß sich also die gequollene Mizelle öffnen bzw. als Hemimizelle an der Elektrode adsorbiert sein, damit das Monomer direkt an der Doppelschicht reagieren kann. Ferner wird die Solvatisierung des entstehenden Protons innerhalb einer ölreichen Phase oder in organischen Lösemitteln erschwert und kann somit geschwindigkeitsbestimmend werden.

Dieser Punkt ist unerlässlich für das Verständnis der Transportvorgänge innerhalb der Mikroemulsion. Die Diffusionskoeffizienten liegen für beide Lösungen in der Größenordnung, die für das freie Monomer zu erwarten wären. Daher muß man die Rolle der Aggregate als Reservoir für das EDT nahe der Reaktionszone verstehen. Sie sorgen für die nötige Solubilisierung und den Antransport des Monomers. Innerhalb der Reaktionszone erfolgt der Antransport über die wäßrige Phase.

Es ist zu beachten, daß es sich bei den elektrochemisch bestimmten Diffusionskoeffizienten um scheinbare Diffusionskoeffizienten handelt. Grundlage der Berechnung ist der Polymerisationsstrom. Da die Stromausbeute jedoch immer kleiner als eins ist, wird die Größe des Diffusionskoeffizienten nicht nur durch die elektroaktive Spezies, die analysiert werden soll, sondern auch durch Nebenreaktionen, wie z. B. die Diffusion von Oligomeren (siehe Betrachtungen zuvor), bestimmt.

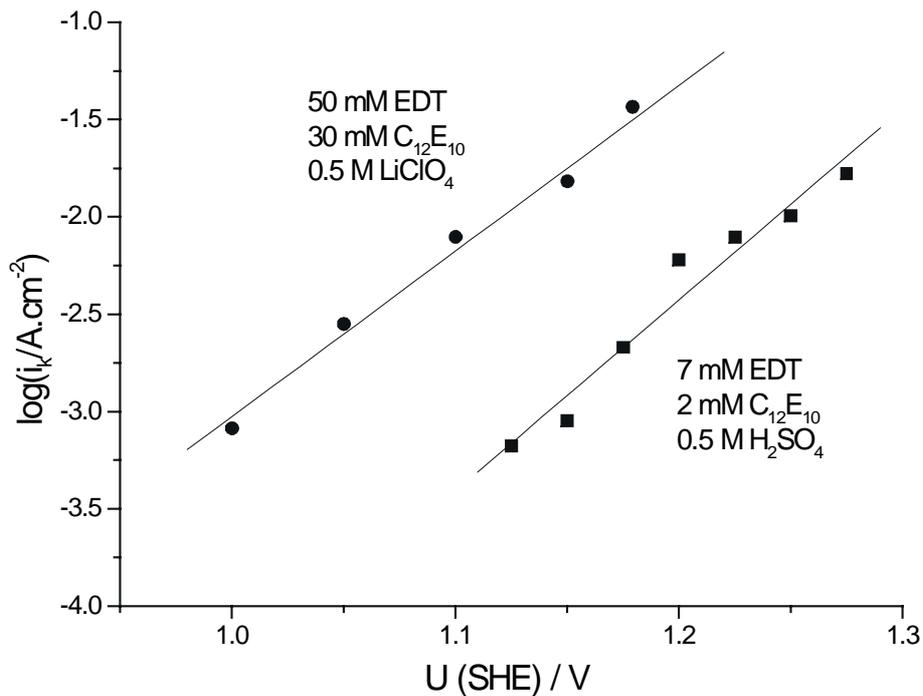


Abbildung 3.26 Tafelauftragung der kinetischen Ströme ($\omega \rightarrow \infty$) aus den RDE-Experimenten der Abbildungen 3.24 und 3.25.

Ein zusammenfassendes Modell der Polymerisation aus kolloidaler Lösung wird am Ende des Kapitel 3 unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den konzentrierten EDT-Mikroemulsionen diskutiert. Als Ergebnis der Untersuchungen lassen sich zunächst die folgenden Punkte festhalten:

- Die Elektropolymerisation von EDT läßt sich in wäßrigen Medien durchführen, wobei LiClO_4 der bessere Elektrolyt als H_2SO_4 ist.
- Das nichtionische $\text{C}_{12}\text{E}_{10}$ zeigt gute Dispergierwirkung und wird nicht nennenswert in die Schicht eingebaut.

- Die Adsorption an der blanken Platinoberfläche führt zu einer teilweisen Inhibition der üblichen Oberflächenprozesse des Platins. Für die PEDT-Oberfläche ist dies später jedoch nicht mehr relevant.
- Die Oxidation des Tensids findet an der Platinoberfläche statt, an der Polymeroberfläche ist die Oxidation vernachlässigbar. Oxidationsprodukte sind in der PEDT-Schicht nicht nachweisbar.
- Überoxidation konnte durch UV/VIS-Spektroskopie und eine abnehmende Redoxaktivität nachgewiesen werden. Unterstützt wird dieses durch REM-Aufnahmen.
- Kinetische Messungen zeigen, daß die Durchtrittsreaktion (Proton- oder Elektrontransfer) bei höheren EDT-Konzentrationen geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei niedrigen Konzentrationen wird die Diffusion ebenfalls bestimmend.
- Die Diffusionskoeffizienten liegen für alle untersuchten Lösungen in Größenordnungen, die für das freie Monomer zu erwarten wären.
- Die Aggregate der Mikroemulsion sind als Reservoir für das EDT nahe der Reaktionszone zu verstehen. Sie sorgen für die nötige Solubilisierung und den Antransport des Monomers. Innerhalb der Reaktionszone erfolgt der Antransport über die wäßrige Phase.

3.5 Polymerisation aus ölreichen kolloidalen Lösungen

Die in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten Mikroemulsionen zeichneten sich durch geringe Ölgehalte aus. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden am Institut für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrum Jülich Mikroemulsionen auf Basis nichtionischer Tenside und LiClO_4 als Elektrolyt mit unterschiedlichen Ölgehalten entwickelt. Dabei konnte der Ölgehalt bis auf ein α von 80 % erhöht werden (α entspricht dem Massenbruch Öl in der binären Mischung Öl/Elektrolytlösung). Als Ölkomponente wurden verschiedene aromatische Heterozyklen verwendet. Hinsichtlich ihrer Elektropolymerisierbarkeit wurden Mikroemulsionen aus Thiophen, Methylthiophen, Methoxythiophen und EDT untersucht. Aus den Thiophen- und Methylthiophen-haltigen Lösungen konnten keine Polymerschichten auf der Elektrode gebildet werden, so daß sich die Untersuchungen auf EDT und Methoxythiophen beschränkten. Hier werden jedoch nur Ergebnisse für die EDT-haltigen Mikroemulsionen vorgestellt. Zunächst werden kolloidchemische und elektrochemische Untersuchungen zur Bestimmung der mikroskopischen Struktur der Mikroemulsionen präsentiert, danach wird deren Einfluß auf die Elektropolymerisation diskutiert.

3.5.1 Mikroskopische Struktur der Mikroemulsionen

Zunächst wurde das Phasendiagramm der Mikroemulsionen mit Thiophenen und verschiedenen nichtionischen Tensiden untersucht. Es zeigte sich, daß sich bei einigen Ölen das Phasenverhalten dieser Systeme gegenüber denen der bisher bekannten Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden deutlich unterscheidet. In den letzteren scheidet sich bei Temperaturerhöhung vom Einphasengebiet ausgehend überschüssiger Elektrolyt ab. Hier trennen sich nun Öl und Tensid ab und das Öl lagert sich aufgrund seiner höheren Dichte unterhalb der wäßrigen Phase ab [Schl00].

Abbildung 3.27 zeigt das Phasendiagramm des Systems EDT, Tensid (Lutensol ON 110) und 0,5 M LiClO_4 bei konstanter Temperatur. Die Existenzbereiche der Mikroemulsion und des mehrphasigen Gebiets sind markiert. Die Punkte zeigen die speziellen Zusammensetzungen, an denen weitere Untersuchungen vorgenommen wurden.

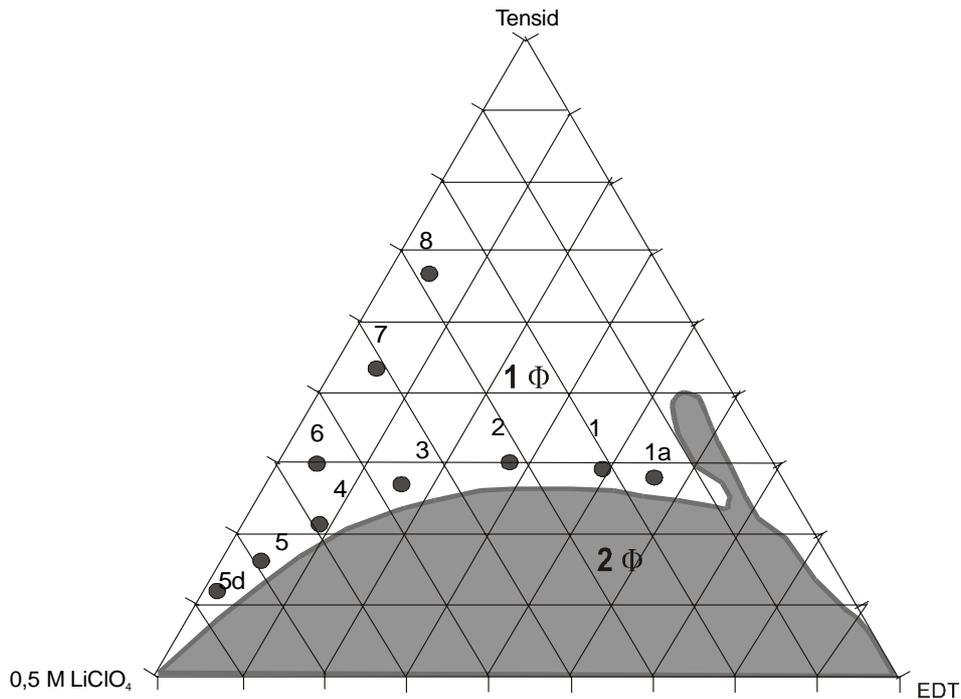


Abbildung 3.27 Phasendiagramm für das System EDT, Lutensol ON 110 (Tensid) und 0,5 M LiClO₄ bei Raumtemperatur [Schl00].

Man erkennt anhand des Phasendiagramms, daß für jedes Verhältnis von Elektrolyt und EDT bei einem entsprechenden Tensidgehalt Mikroemulsionen existieren. Die Lage des 2-phasigen Gebiets bei hohen Ölgehalten ist nicht genau bestimmt. Es muß ein ein- oder dreiphasiger Kanal existieren, der das 2-Phasengebiet in zwei bzw. drei Teile auftrennt, weil sich sonst für bestimmte Bereiche des 2-Phasengebiets keine Konoden konstruieren lassen, die einer definierten Zusammensetzung entsprechen. Experimentell ist dieser Kanal jedoch noch nicht nachgewiesen wurde.

Im Bereich kleiner Ölgehalte ist die Mikroemulsion eine Öl-in-Wasser-Mikroemulsion. Die Phase ist wasserkontinuierlich. Mit zunehmender Konzentration an Öl verändert sich die Struktur der Mikroemulsion und man erhält eine schwammartige Mikroemulsion. Zu sehr hohen Ölgehalten schließlich invertiert das System und man bekommt eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion. In der schwammartigen Mikroemulsion liegt sowohl das Öl als auch das Wasser nicht als Tröpfchen sondern kontinuierlich vor. Information über solche Strukturen erhält man entweder durch Gefrierbrüche oder indirekt zum Beispiel durch Leitfähigkeitsmessungen, die einen Wechsel der kontinuierlichen Phase durch einen Sprung in der Leitfähigkeit anzeigen sollten.

In Abbildung 3.28 ist die Leitfähigkeit der Mikroemulsionen gegen die Konzentration an EDT aufgetragen. Dabei muß man zwischen zwei Serien von Messungen unterscheiden. Die erste

Serie ist bei niedrigen, fast konstanten EDT-Gehalten aufgenommen worden (5d – 8), während die andere bei variablen EDT Konzentrationen entlang des Existenzbereichs des 2-Phasengebiets bestimmt worden ist (5 – 1a).

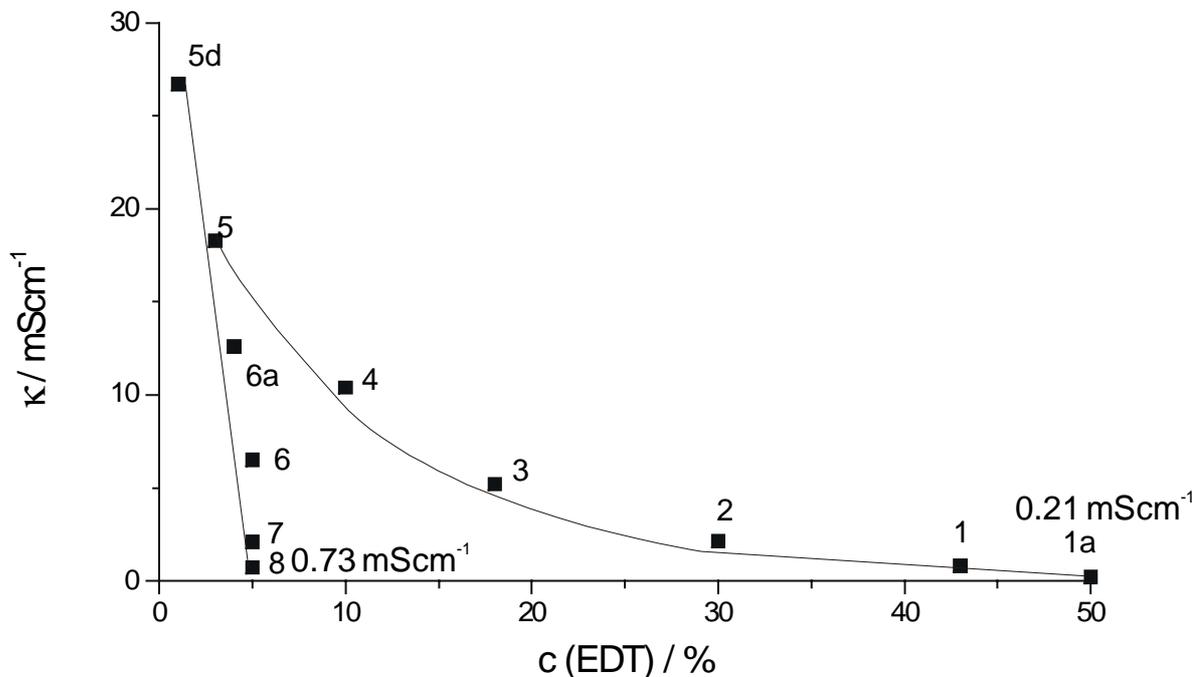


Abbildung 3.28 Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der EDT Konzentration für verschiedene Mikroemulsionen (Zusammensetzung siehe Abbildung 3.27 und Kapitel 2).

Die Leitfähigkeit sinkt in der ersten Serie von den Proben 5d bis 8 kontinuierlich ab, dabei ist offensichtlich, daß die Proben mit den kleinsten Tensid- und größten Elektrolytgehalten die höchsten Leitfähigkeiten besitzen. Bei der zweiten Serie nimmt die Leitfähigkeit mit abnehmendem Elektrolytgehalt ab. Wichtiger als dieser Sachverhalt ist die Tatsache, daß die Leitfähigkeit allmählich absinkt und kein Sprung in der Kurve auftritt. Man kann davon ausgehen, daß das System bis zur Probe 1a als wasserkontinuierliches System zu betrachten ist. Eine Phaseninversion tritt bis dahin nicht auf. Auch der vermutete Übergang zu einem bikontinuierlichen Gebiet macht sich in der Leitfähigkeit nicht bemerkbar.

Weiteren Einblick in die Struktur der Mikroemulsionen geben Messungen der Viskosität und der dynamischen Lichtstreuung, aus der man Aggregatgrößen und damit zusammenhängend Diffusionskoeffizienten bestimmen kann.

Abbildung 3.29 zeigt die dynamische Viskosität in Abhängigkeit von alpha (EDT). Es zeigt sich, daß die Viskosität mit zunehmendem Gehalt an Öl und Tensid ansteigt. Die Probe 5 zeigt eine sehr niedrige Viskosität, die eher mit wäßrigen Lösungen vergleichbar ist, da die

Konzentration an Aggregaten sehr gering ist und damit Wechselwirkungen untereinander keine Rolle spielen. Mit steigender Zahl der Aggregate steigt die Viskosität ebenfalls an. Im Bereich eines fast konstanten Verhältnisses Tensid/EDT zu Elektrolyt erreicht die Viskosität ein Plateau. Man befindet sich im Bereich der schwammartigen Mikroemulsion mit hoher Aggregatdichte und starken Wechselwirkungen. Das Absinken der Viskosität bei einem α von 50 deutet auf den Übergang zum bikontinuierlichen Bereich hin.

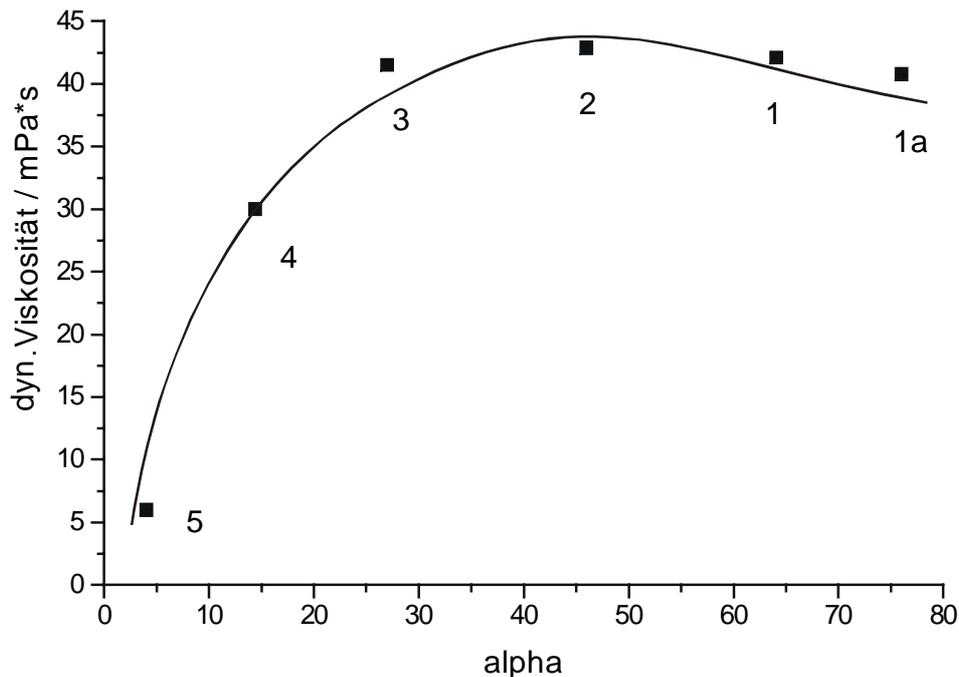


Abbildung 3.29 Dynamische Viskositäten von verschiedenen Mikroemulsionen gegen den Gehalt an Öl aufgetragen. Die Viskositäten wurden mittels eines Kapillarviskosimeters gegen eine Referenzlösung bestimmt [Schl00].

Die dynamische Lichtstreuung erlaubt die Größenbestimmung von Aggregaten und damit über die Stokes-Einstein-Beziehung die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten dieser Aggregate. Die statische Lichtstreuung geht von thermodynamischen Gleichgewichten innerhalb des zu untersuchenden Systems aus. Die Registrierzeit für das gebeugte Licht ist sehr lang im Vergleich zur Bewegung der Teilchen und das Streuvolumen ist recht groß, so daß man nur eine integrale Information erhält. Bei der dynamischen Lichtstreuung ist man durch die Verwendung von Lasern in der Lage extrem kurze Registrierzeiten (10^{-6} s) und kleine Streuvolumina ($0,2 \text{ mm}^3$) zu verwenden. Dadurch lassen sich Intensitätsfluktuationen infolge der Bewegung der Teilchen registrieren. Über Korrelationsfunktionen können die

Spektren simuliert und Partikelgrößen bzw. Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Abbildung 3.30 zeigt Diffusionskoeffizienten, die nach diesem Verfahren bestimmt und für verschiedene Mikroemulsionen gegen den Gehalt an EDT (α) aufgetragen wurden.

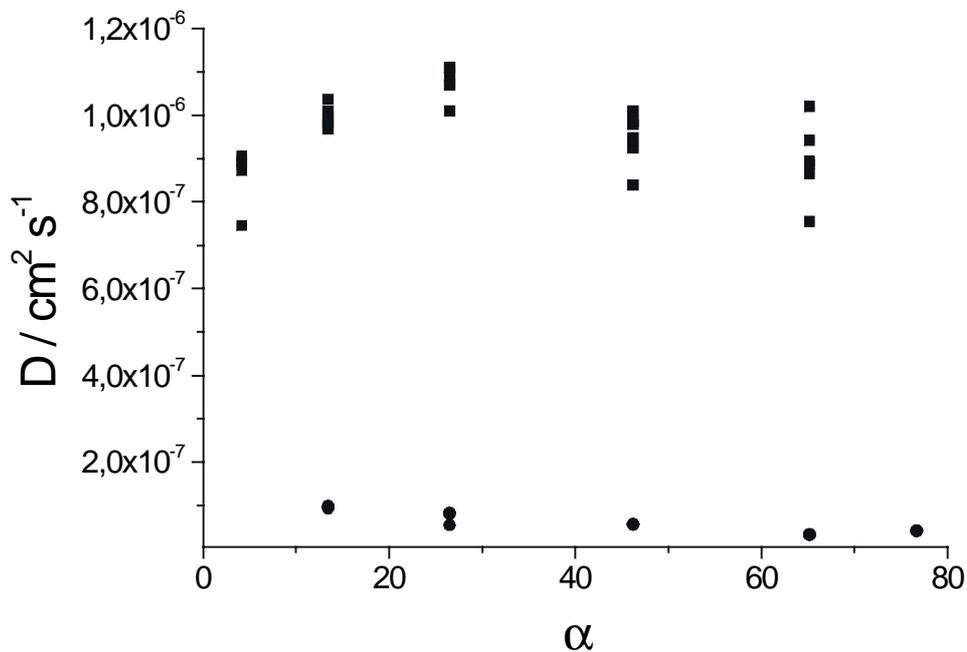


Abbildung 3.30 Diffusionskoeffizienten aus dynamischen Lichtstreuexperimenten (Kreise: wechselwirkende Teilchen, Quadrate: freie Teilchen) bestimmt für Mikroemulsionen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an Öl [Schl00].

Für die Mikroemulsion mit dem geringsten EDT-Gehalt wird ein Diffusionskoeffizient von $8,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Der Radius des Aggregates, der diesem Wert entspricht, liegt bei ca. 3 nm. Ausgehend vom Molvolumen des EDT kann man abschätzen, daß ein solches Aggregat bis zu 100 Monomereinheiten zu solubilisieren vermag. Wechselwirkungen zwischen Aggregaten spielen hier keine Rolle, weil die Konzentration der Aggregate sehr klein ist. Erst bei höheren EDT und Tensid Konzentrationen stellt man eine Beeinflussung der diffundierenden Teilchen untereinander fest. Aus der dynamischen Lichtstreuung ergeben sich Diffusionskoeffizienten für die Diffusion freier und wechselwirkender Teilchen. Für letztere ist der Prozeß wesentlich langsamer.

3.5.2 Elektropolymerisation

In diesem Abschnitt soll der Frage nachgegangen werden, inwieweit sich auch die Mikroemulsionen mit hohen Öl- und Tensidgehalten und mit niedrigem Elektrolytanteil polymerisieren lassen und wie die PEDT-Abscheidung dadurch beeinflusst wird.

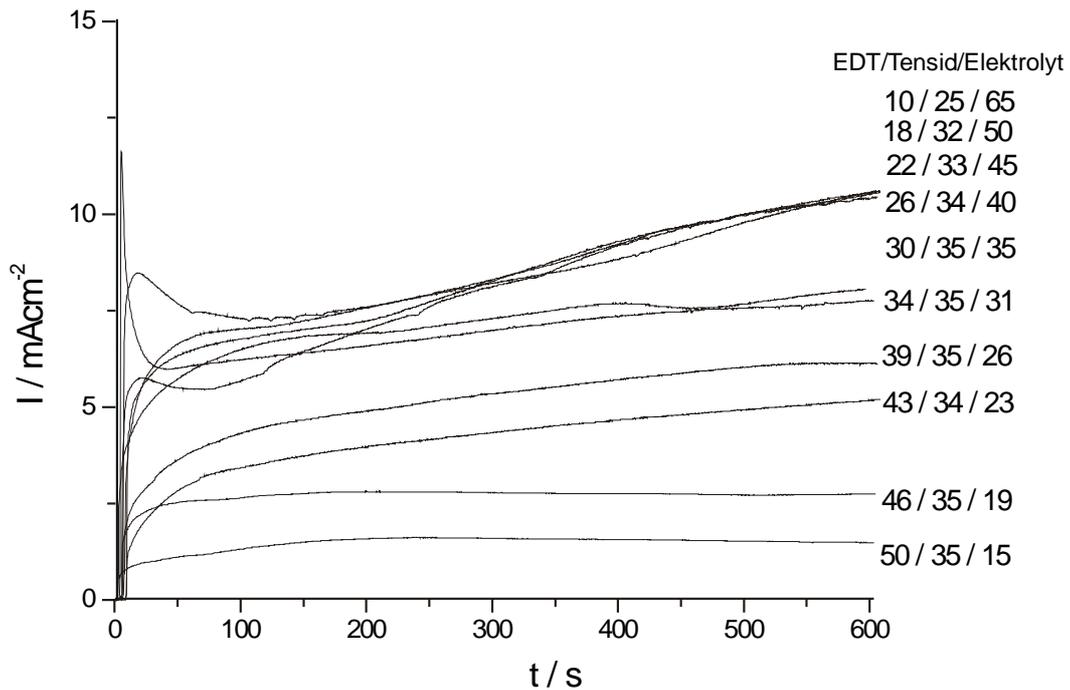


Abbildung 3.31 Stromtransienten für die Bildung von PEDT bei 1,2 V für Mikroemulsionen unterschiedlicher Zusammensetzung auf Platin. Die genaue Zusammensetzung ist angegeben. Als Elektrolyt diente 0,5 M LiClO₄.

Abbildung 3.31 zeigt einen Satz von Polymerisationstransienten bei 1,2 V für verschiedene Lösungen. Alle Mikroemulsionen eignen sich zur Elektropolymerisation. Es bilden sich PEDT-Schichten, die das typische Redoxverhalten des PEDT, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, zeigen. Das Verhältnis von Redoxladung zu Polymerisationsladung als Maß für die Aktivität der Schicht liegt hier maximal bei 0,18. Die Stromdichten für die Polymerisation liegen in der erwarteten Größenordnung. Die Transienten der Mikroemulsionen mit hohen Anteilen an Öl und Tensid besitzen eine schwache Steigung und die Ströme zu Beginn sind recht niedrig. Für hohe Elektrolytgehalte hingegen erhält man Transienten mit zunächst hohen Strömen, die nach dem Durchlauf eines Minimums wieder stärker ansteigen.

Die höchsten Polymerisationsströme werden in Mikroemulsionen mit hohem Elektrolytanteil erzielt. Eine Erhöhung der EDT Konzentration kann geringe Elektrolytkonzentrationen nicht ausgleichen. Ursache für die verminderten Polymerisationsströme ist die schlechte Leitfähigkeit der Mikroemulsionen mit hohem Öl- und Tensidgehalt. Die Potentialabfälle in der Lösung sind nun nicht mehr vernachlässigbar und führen zu einem verminderten effektiven Polymerisationspotential. So fallen in der Mikroemulsion mit 50% EDT, 35% Tensid und 15% Elektrolyt fast 7 V/cm ab, während in denen mit Elektrolytanteilen von über 90 % nur 0,1 V/cm abfallen.

Aus den kolloidchemischen und elektrochemischen Experimenten dieses Unterkapitels lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Es lassen sich mit nichtionischen Tensiden EDT-haltige Mikroemulsionen herstellen, wobei auch hohe Ölgehalte ($\alpha = 80 \%$) realisiert werden konnten.
- Alle untersuchten Mikroemulsionen eignen sich zur Elektropolymerisation.
- Die Zunahme der Viskosität und die abnehmenden Diffusionskoeffizienten zeigen, daß die Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten mit steigendem Ölgehalt zunimmt. Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß der wasserkontinuierliche Bereich der Mikroemulsionen für die untersuchten Proben, nicht verlassen wird. Wieder abnehmende Viskositäten bei hohen Ölgehalten weisen jedoch auch auf einen bikontinuierlichen Bereich hin.
- Im Bereich geringer EDT- und hoher Elektrolytgehalte liegen gequollene Mizellen mit einem Radius von ca. 3 nm vor. Abschätzungen ergeben eine Beladung von 100 Molekülen EDT pro Mizelle. Die an diesen Mikroemulsionen gewonnenen Erkenntnisse sind mit Einschränkungen auch auf die in den vorangegangenen Abschnitten verwendeten Mikroemulsionen übertragbar.

3.6 Modellvorstellung

Basierend auf den vorangegangenen Untersuchungen soll hier ein Modell für die Vorgänge während der Polymerisation in der Mikroemulsion vorgestellt werden.

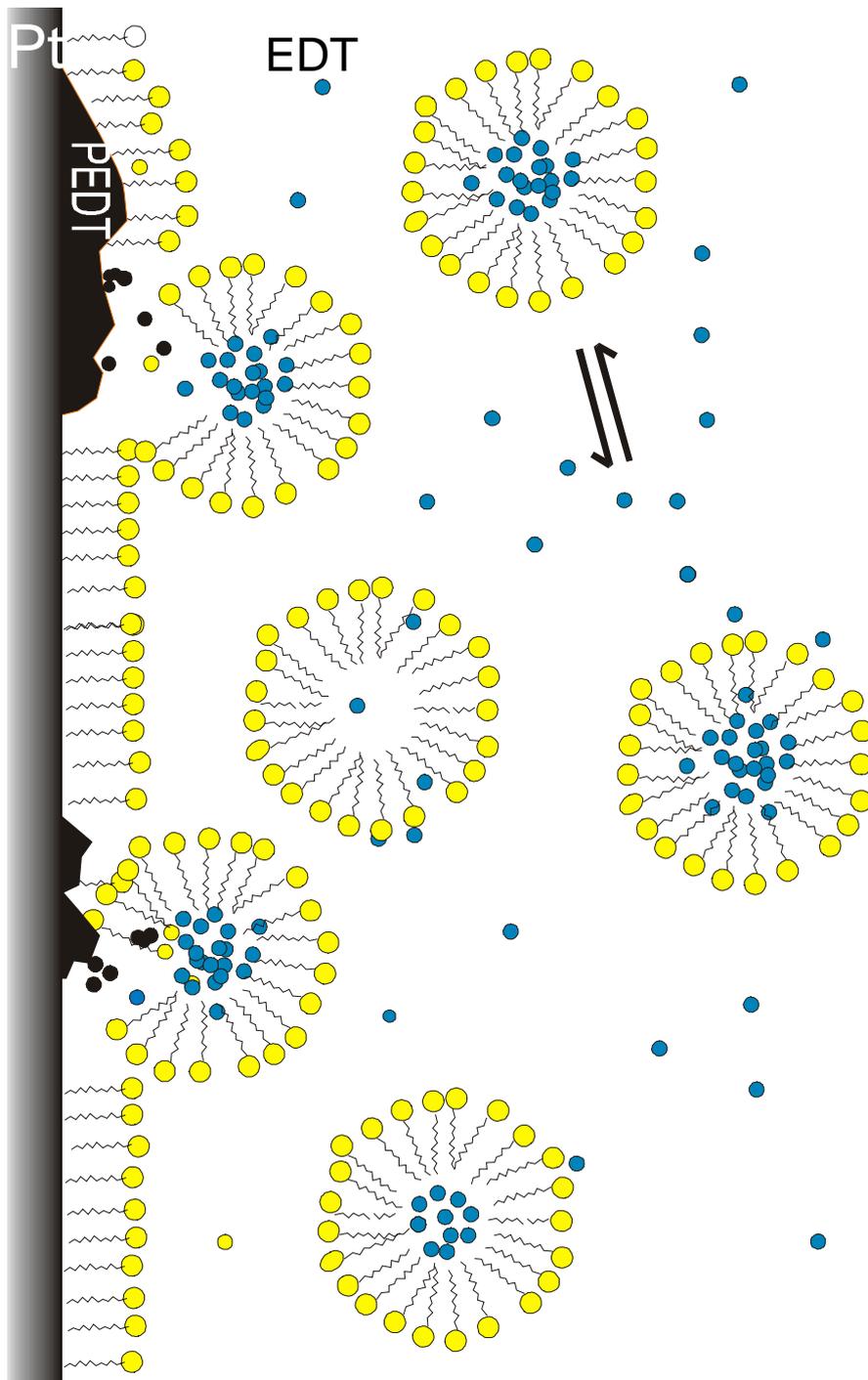


Abbildung 3.32 Modell der Prozesse, die während der Polymerisation ablaufen.

Die Abbildung 3.32 zeigt die idealisierte Darstellung der ablaufenden Prozesse an der Phasengrenze während der Polymerisation. Die für die elektrochemischen Untersuchungen in Kapitel 3.4 verwendeten Mikroemulsionen stellen Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen dar. Da sich der Tensidgehalt oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration befindet, bilden sich sowohl Adsorptionsschichten an den Phasengrenzen als auch Aggregate innerhalb der flüssigen Phase. Die Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten sind äußerst gering. Der Radius einer solchen Mizelle liegt bei ca. 3 nm. Man muss davon ausgehen, daß es sich um gequollene Mizellen handelt, deren Tensidhüllen durch Lösungsmittelmoleküle aufgeweitet sind. Anhand des Molvolumens des EDT läßt sich die Menge an EDT, die in dem Aggregat solubilisiert ist, auf ca. 100 Einheiten abschätzen. Das Verteilungsgleichgewicht des EDT zwischen wässriger Phase und Aggregat liegt stark auf der Seite des Aggregats. Dadurch ist die freie Konzentration des EDT in der wässrigen Phase deutlich unterhalb der analytischen Konzentration. Die Solubilisierung des Monomers ist die notwendige Voraussetzung für die Polymerisation. Ebenfalls von entscheidender Bedeutung ist der Einfluß der kolloidalen Lösung auf den Transport der Monomeren zur Elektrode und auf die eigentliche Durchtrittsreaktion. Für konzentrierte Lösungen verläuft die Polymerisation durchtrittskontrolliert, für verdünnte Lösungen wird die Diffusion zunehmend geschwindigkeitsbestimmend. Der Diffusionskoeffizient (aus RDE-Experimenten) ist mit ca. 10^{-5} cm²/s fast 2 Dekaden größer als der aus der Lichtstreuung erhaltene. Die Lichtstreuung erfaßt den Transport des Aggregates, während der elektrochemisch bestimmte Diffusionskoeffizient nur die an der Elektrode umgesetzten elektrochemisch aktiven Spezies erfaßt. Dieser Diffusionskoeffizient liegt in der Größenordnung dessen, den man für das Monomer erwartet, und kann daher nur als effektives Produkt aus $cD^{2/3}$ betrachtet werden. Letztendlich muß die gequollene Mizelle als Reservoir für das Monomer verstanden werden. Sie ist am Transport des EDT zur Elektrode beteiligt, aber die eigentliche Polymerisation muß über das freie Monomer in der wässrigen Phase verlaufen, weil der Elektronentransfer durch eine "geschlossene" Mizelle aufgrund der großen Tunneldistanz nicht stattfinden kann und die Hydratisierung des entstehenden Protons in der wässrigen Phase bevorzugt sein sollte. Auch der Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,27$ spricht für einen direkten Elektronentransfer durch eine wässrige Doppelschicht. Die Kapazitätsmessungen zeigen zwar die Adsorption von Tensidmolekülen an der Phasengrenze Elektrode/Lösung, allerdings handelt es sich um eine Adsorptionsschicht in die neben dem Tensid auch Elektrolytbestandteile eingelagert sind.

4 Bildung von Polymer/Metall-Strukturen

Wie in Kapitel 1 dargestellt gibt es mehrere Strategien Polymer/Metall-Strukturen herzustellen. Hier soll zum einen die Abscheidung von Palladium auf PEDT modifizierten Elektroden und zum anderen die Verwendung von vorgefertigten Pt/Ru-Nanoclustern untersucht werden. Im Falle der Palladiumabscheidung liegt der Schwerpunkt auf der kinetischen Untersuchung der Keimbildung und der Initialstadien der Pd-Abscheidung auf dem leitenden Polymer, wobei hier die Ergebnisse aus Kapitel 3 in die Schichtpräparation einfließen. Bei den PEDT/Pt/Ru-Strukturen steht zunächst die präparative Fragestellung im Vordergrund, da es sich sowohl bei der Einlagerung der Cluster in leitende Polymere als auch bei der Verwendung der kolloidalen Lösung aus Monomer und Metallcluster um ein neuartiges Konzept bei der Herstellung von Kompositmaterialien handelt.

4.1 Palladiumabscheidung auf PEDT

Das vorliegende Kapitel beschäftigt sich mit der Aufklärung von Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen bei der Herstellung von Polymer/Metallkompositen durch potentiostatische Abscheidung von Palladium auf bzw. in PEDT-Schichten. Dabei liegt ein Schwerpunkt der Untersuchungen in der Aufklärung des Reaktionsorts der Keimbildung. Je nach Leitfähigkeit und Morphologie der Schicht sind verschiedene Möglichkeiten der Keimbildung denkbar (siehe Abbildung 4.1). Für ein Polymer im leitenden oxidierten Zustand kann die Reaktion prinzipiell an der Grenzfläche Polymer/Elektrolyt stattfinden. Aber auch die Phasengrenze Metall(-elektrode)/Polymer ist als Nukleationsort vorstellbar, wenn man bedenkt, daß es sich bei leitenden Polymeren um Festkörper mit einer nicht-homogenen, mikroporösen Struktur handelt. Außerdem kann auch im oxidierten Zustand die Leitfähigkeit deutlich unter der typischer Metalle liegen. Nach der Einlagerung von Metallionen in die Polymerschicht sollte also unter diesen Bedingungen die Keimbildung bevorzugt an aktiven Zentren der unterliegenden Metallelektrode stattfinden. Für die Wasserstoffentwicklung an polymerbedeckten Elektroden konnte gezeigt werden, daß die Phasengrenze Metall/Polymer als Reaktionsort dienen kann [Pfei89] [Genz96].

Im weiteren sollten die Metallcluster durch das Polymer wachsen, indem sie die mikroporöse Polymermatrix ausfüllen. Ein hemisphärisches Wachstum von Metallkristalliten sollte ab einer gewissen Größe zu einer Verdrängung des Polymers führen. Je nach Rigidität des

Polymers kann somit ein dendritisches Wachstum innerhalb der Polymermatrix bevorzugt sein.

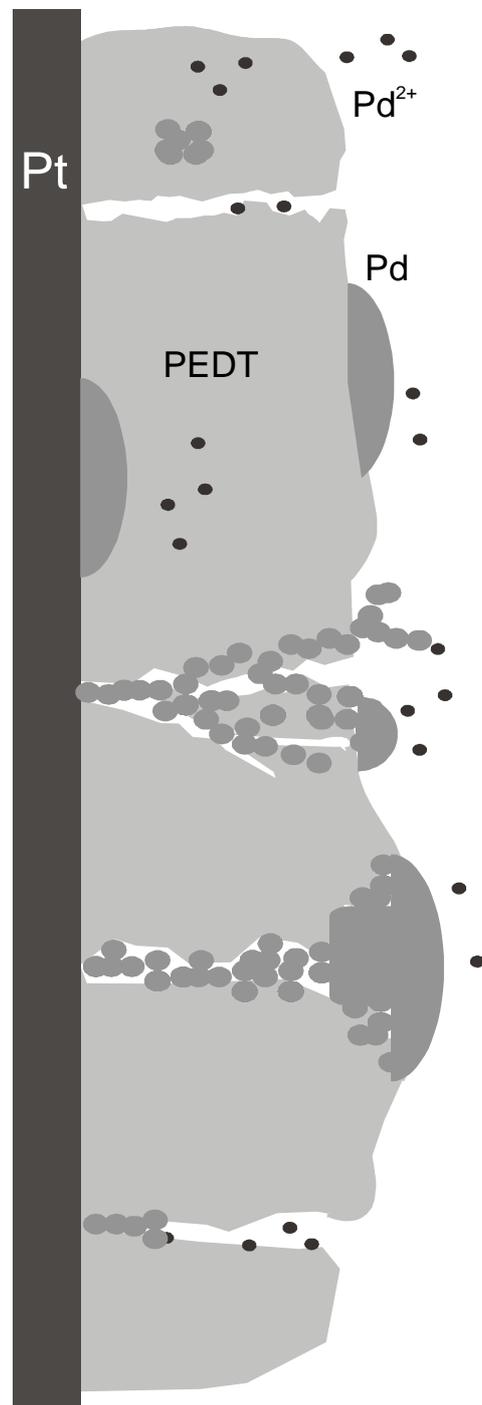


Abbildung 4.1 Schematische Darstellung der Keimbildungs- und Wachstumsprozesse, die bei der Palladiumabscheidung möglich sind.

4.1.1 Der Keimbildungs- und Wachstumsprozeß

Abbildung 4.2 zeigt potentiostatische Transienten der Palladiumabscheidung für verschiedene Überspannungen auf einer bei 1,1 V gebildeten PEDT-Schicht. Als Vergleich ist zum einen der experimentell bestimmte Diffusionsgrenzstrom für Pd^{2+} an der blanken Platinoberfläche und zum anderen der Reduktionsstrom des PEDT in Pd^{2+} -freier H_2SO_4 für einen entsprechenden Potentialsprung wie bei der Palladiumabscheidung angegeben.

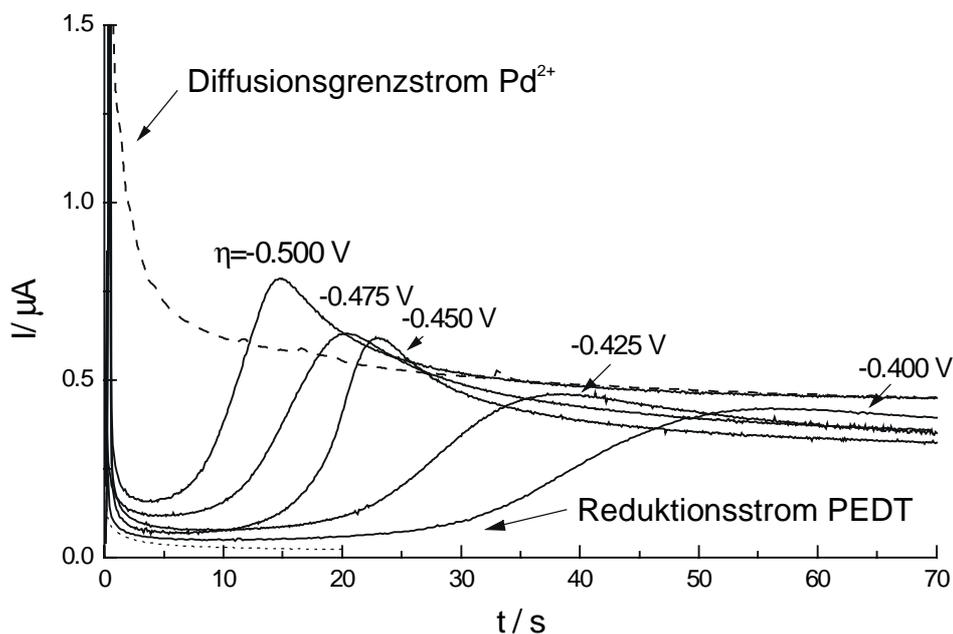


Abbildung 4.2 Ströme für die Palladiumabscheidung (durchgehende Linien) bei verschiedenen Überspannungen auf PEDT ($U_{\text{poly}}=1,1$ V, $d_{\text{ave}}=240$ nm, $c_{\text{Pd}^{2+}}=2$ mM). Als Vergleich sind der Diffusionsgrenzstrom für die Palladiumabscheidung auf Platin (durchbrochene Linie) und der Reduktionsstrom für PEDT (gepunktete Linie) dargestellt.

Die Transienten zeigen für alle Überspannungen denselben charakteristischen Verlauf. Der anfängliche Abfall des Stroms ist durch die Umladung des Polymers nach dem Potentialsprung bedingt (siehe Reduktionsstrom PEDT in Abbildung 4.2). Nach einer Plateauphase mit geringen Strömen steigt der Strom stark an. Der Zeitpunkt des Anstiegs ist abhängig von der Größe der Überspannung und liegt zwischen 4 s und 34 s. Zu längeren Zeiten nähern sich die Ströme an den Diffusionsgrenzstrom I_d an, wie man es für verdünnte Metallsalzlösungen erwarten würde. Eine Besonderheit der Transienten ist der steile

Stromanstieg, bei dem Ströme größer als I_d erreicht werden. Dieses Verhalten ist in der Literatur für elektrochemische Abscheidungen selten beschrieben und lässt sich im Rahmen der klassischen Theorie der Keimbildung und des 3-dimensionalen Wachstums unter Diffusionskontrolle nicht erklären [Scha84]. In verschiedenen theoretischen Arbeiten [Heer99] [Heer00] wird gezeigt, daß man ein solches Verhalten erwarten kann, wenn die Keimbildungsgeschwindigkeit sehr gering ist, so daß hemisphärische Diffusion an einzelnen Clustern, die als Mikroelektroden aufgefaßt werden können, den Wachstumsprozess dominiert. Diese Betrachtungen gelten streng genommen nur für die Ausdehnung und Überlappung von Diffusionszonen an flachen Metallelektroden. Jedoch sollten diese Modelle auch auf Keimbildungs- und Wachstumsphänomene an Polymeroberflächen anwendbar sein. Die Initialstadien der Transienten können zur Analyse der Keimbildung herangezogen werden, bevor die Überlappung der Diffusionszonen berücksichtigt werden muß. Die experimentellen Kurven aus Abbildung 4.2 lassen sich durch die Auftragung $I^{1/3}$ gegen t linearisieren. Ein $I^{1/3}$ gegen t -Gesetz weist auf progressive Keimbildung und Wachstum von 3-dimensionalen Kristallen unter Durchtrittskontrolle hin. Nach der Theorie für die Elektrokristallisation aus einer flüssigen Phase [Harr71] ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Strom und Zeit:

$$I = -\frac{2zF\pi M^2}{3\rho^2} J_{st} K_g^3 (t - t_0)^3 \quad (4.1)$$

oder

$$I^{1/3} = -\left(\frac{2zF\pi M^2}{3\rho^2} J_{st}\right)^{1/3} K_g (t - t_0) \quad (4.2)$$

wobei J_{st} die stationäre Keimbildungsgeschwindigkeit und K_g die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante ist. Unter Berücksichtigung der Überspannungsabhängigkeit von J_{st} und K_g [Bade92] kann man Gleichung 4.2 in der Form schreiben:

$$I^{1/3} = -C^{1/3} N_0^{1/3} \exp\left[-\frac{(n_k + 4\alpha)ze\eta}{3kT}\right] (t - t_0) \quad (4.3)$$

wobei C eine potentialunabhängige Konstante, N_0 die Zahl der aktiven Stellen für die Keimbildung, α der Durchtrittsfaktor und n_k die Zahl der Atome des kritischen Clusters ist.

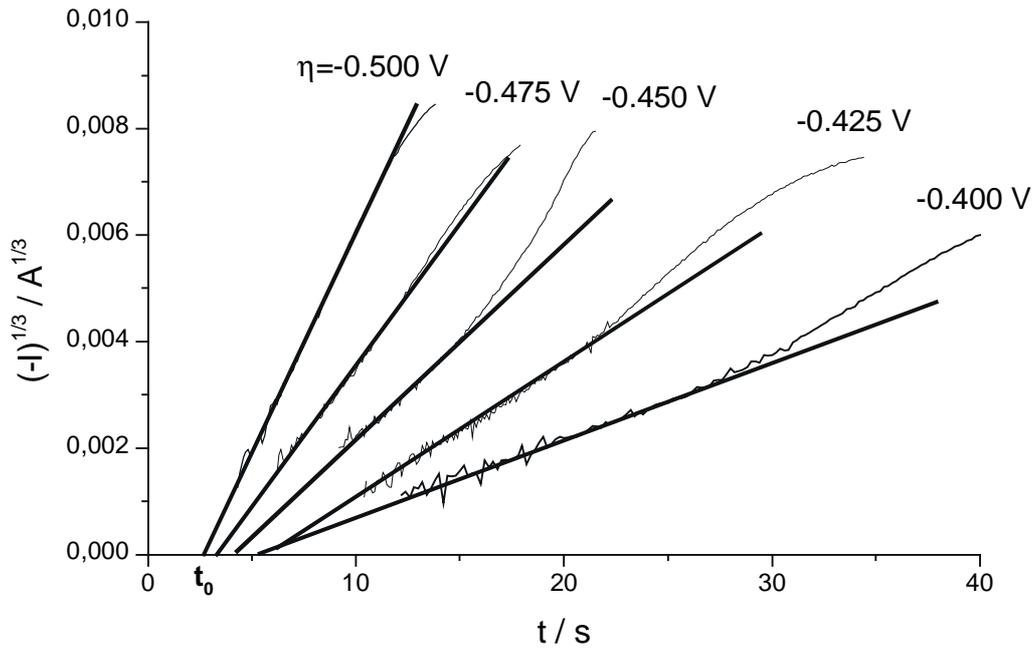


Abbildung 4.3 Linearisierung der Anfangssteigungen der Transienten aus Abbildung 4.2.

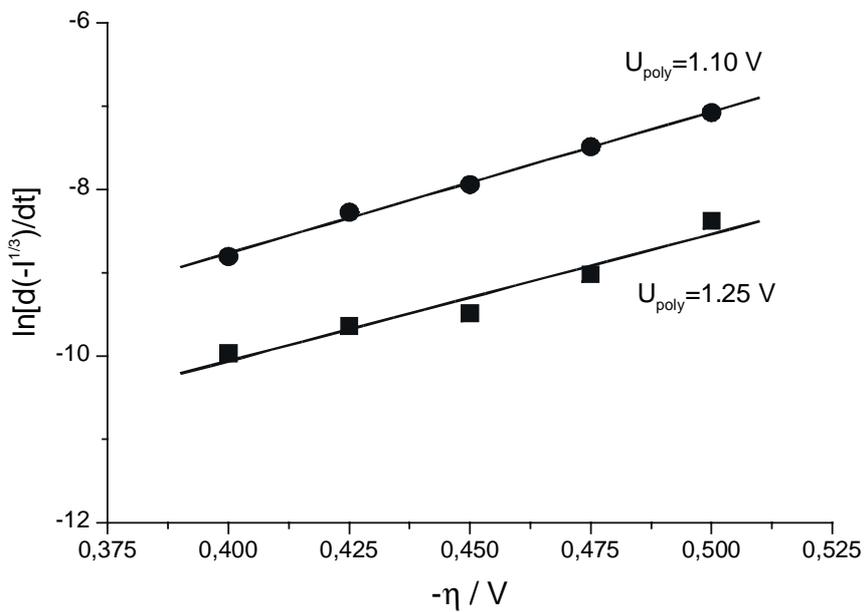


Abbildung 4.4 Logarithmische Auftragung der Steigung $d I^{1/3}/dt$ (aus 4.3) gegen die Überspannung für zwei Polymerschichten (aktives ($U_{\text{poly}}=1,10$ V) und überoxidiertes ($U_{\text{poly}}=1,25$ V) PEDT)

In Abbildung 4.4 sind die Steigungen $dI^{1/3}/dt$ der experimentellen Transienten aus Abbildung 4.3 gemäß Gleichung 4.3 gegen die Überspannung aufgetragen (kreisförmige Symbole). Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann zum einen α als auch die Größe des kritischen Palladium-Keims ermittelt werden. α bestimmt sich zu 0,19. Für den kritischen Cluster wird eine Größe von 0 Atomen abgeschätzt. Dies bedeutet, dass jedes einzelne Palladiumatom, das auf die Elektrodenoberfläche trifft, thermodynamisch stabil ist. Die Keimbildung läuft also ohne thermodynamische Barriere ab. Dieses Ergebnis ist für hohe Überspannungen nicht überraschend und ist in der Literatur für einige Abscheidungs-Systeme beschrieben worden, zum Beispiel für Ag^+ /Platin [Milc76], Ag^+ /Graphit (Glaskohlenstoff) [Milc80], Cu^{2+} /Palladium [Riga88] und $(PtCl_6)^{2-}$ /Wolfram [Kale98].

Die Analyse der Stromtransienten ergibt folgendes Bild der Palladiumabscheidung auf PEDT: Zu Anfang erfolgt die Bildung der Pd-Cluster unter Durchtrittskontrolle, während zu längeren Zeiten die Diffusion der abzuscheidenden Ionen zur polymerbedeckten Metalloberfläche limitierend wird. Das Wachstum erfolgt 3-dimensional. Die Linearisierung in Abbildung 4.3 zeigt zu längeren Zeiten ein Abweichen der Ströme von der Linearisierung hin zu einem Wachstumsgesetz höherer Ordnung. Dieser Effekt kann jedoch nur durch ein dendritenartiges Wachstum in der Polymermatrix erklärt werden.

Offen bleibt zunächst die Frage der Lokalisierung der Reaktion. Falls die Keimbildung an der Metalloberfläche unter der PEDT-Schicht beginnt, sollten Pd-Cluster zunächst in die Polymerschicht hineinwachsen. Die starke geometrische Beschränkung durch die Polymermatrix sollte zu einer Reduktion der Zahl der aktiven Zentren führen. Erst wenn die abgeschiedenen Keime die Oberfläche oder obere Bereiche der Polymerschicht erreichen, kann das Wachstum ohne Beschränkung erfolgen, so daß die Zahl der Wachstumsstellen stark ansteigt. Dadurch wiederum wird die Diffusion schnell geschwindigkeitsbestimmend. Treffen diese Annahmen zu, so sollte man für die Keimbildung und den Wachstumsprozess eine starke Schichtdickenabhängigkeit beobachten. Zunächst sollte die Polymerschichtdicke die Zahl der Wachstumsstellen, die auf der Metallelektrodenoberfläche verfügbar sind, beeinflussen, und dann sollte die Menge an in der Polymerschicht abgeschiedenem Palladium mit zunehmender PEDT-Dicke anwachsen. Zur Überprüfung dieser Thesen wurde im folgenden der Einfluss der PEDT-Schichtdicke auf die Pd-Abscheidung untersucht.

4.1.2 Abhängigkeit von der Polymerschichtdicke

Abbildung 4.5 zeigt Stromtransienten für die Palladiumabscheidung bei einer konstanten Überspannung auf PEDT-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken von 20 nm bis 270 nm. Der Verlauf der Transienten entspricht demjenigen, der für die Überspannungsabhängigkeit erhalten worden ist. Auch in diesem Fall wurden die Anfangsbereiche nach einem $I^{1/3}$ gegen t -Gesetz linearisiert. Die Steigungen $dI^{1/3}/dt$ sind in Abbildung 4.6 als Funktion der Polymerschichtdicke aufgetragen.

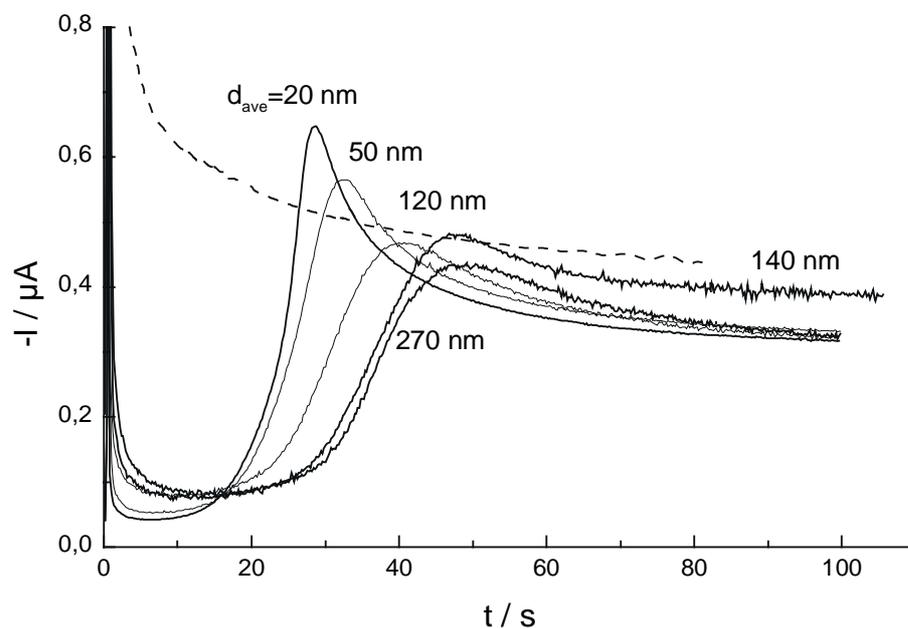


Abbildung 4.5 Kathodische Transienten der Palladiumabscheidung für eine konstante Überspannung, $\eta = -0,4$ V, auf PEDT mit unterschiedlichen Schichtdicken ($U_{\text{poly}} = 1,1$ V, $c_{\text{Pd}^{2+}} = 2$ mM).

Bei einer konstanten Überspannung variiert die Steigung der Ausgleichsgeraden $(d - I^{1/3}/dt)^3$ nur noch in Abhängigkeit von der Zahl der aktiven Zentren N_0 (siehe Gleichung 4.2). In Abbildung 4.6 jedoch nimmt die Zahl der aktiven Stellen mit zunehmender Schichtdicke des PEDT bis zu $d = 140$ nm ab. Mit dicker werdender Schicht wird eine Sättigung erreicht. Auch hier, wie schon bei den Messungen am reinen PEDT, zeigt sich, daß sich die Schicht in diesem Schichtdickenbereich schließt. In [Bade92] wird gezeigt, daß im Falle des Polyanilins nach dem Schließen der Schicht das weitere Wachstum in einer lockereren und weniger

dichten Struktur erfolgt, die keinen signifikanten Einfluß mehr auf die Zahl der aktiven Zentren auf dem unterliegenden Substrat besitzt.

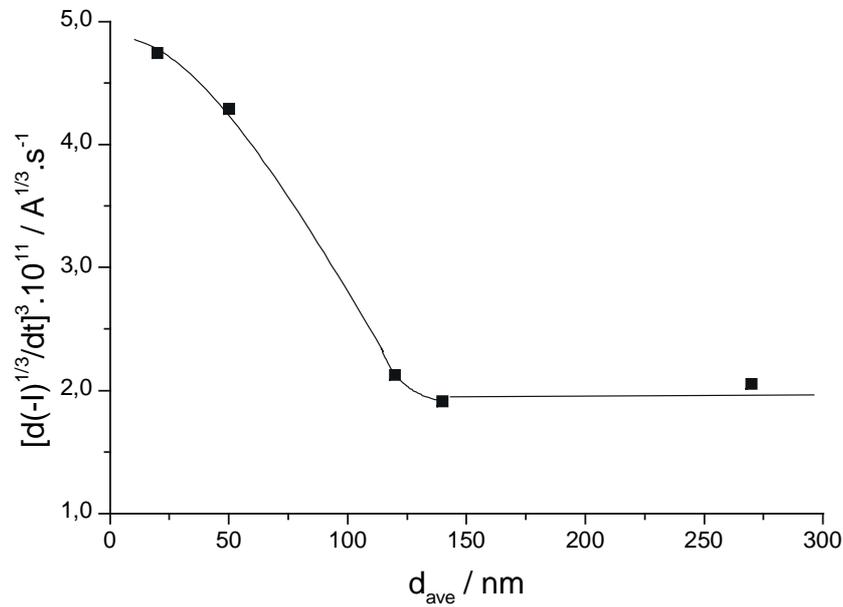


Abbildung 4.6 Abhängigkeit der Steigung $(d - I^{1/3}/dt)^3$ von der PEDT-Schichtdicke ($U_{\text{poly}}=1,1 \text{ V}$).

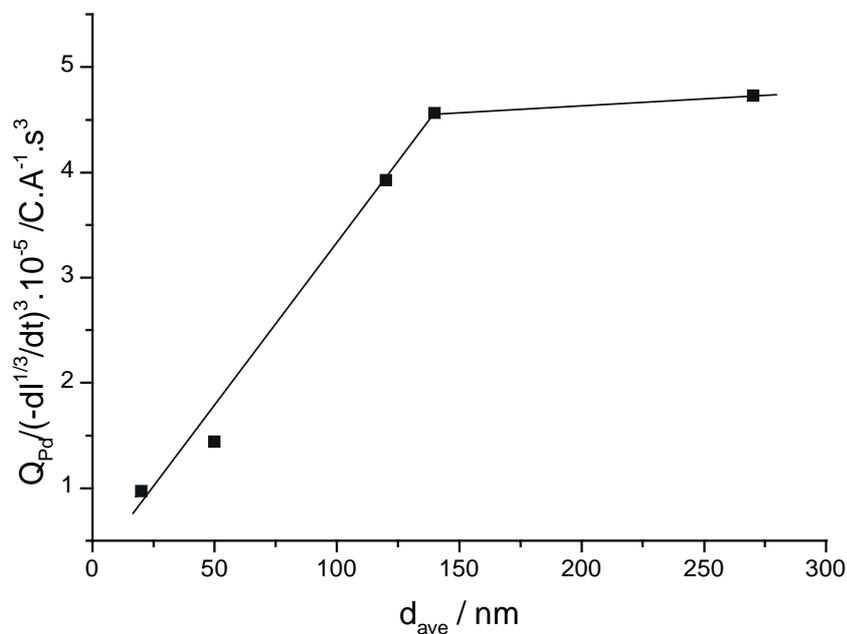


Abbildung 4.7 Das Verhältnis $Q_{\text{Pd}} / [(d - I^{1/3}/dt)^3]$ (proportional zur abgeschiedenen Pd-Menge pro aktiver Wachstumsstelle) in Abhängigkeit von der Polymerschichtdicke (1,1 V).

Weitere Hinweise auf die Lokalisierung der Pd-Cluster geben REM-Aufnahmen der PEDT-Oberfläche nach der Metallabscheidung. Es konnten keine Pd-Cluster auf der Oberfläche des Polymers nachgewiesen werden für Pd-Abscheidungszeiten, die im Bereich des steilen Stromanstiegs liegen. Aus diesen experimentellen Befunden kann geschlossen werden, daß die Keimbildung an der Phasengrenze Metall/Polymer beginnt und die Keime in die Polymerstruktur hineinwachsen. Der starke Anstieg des Stromes vor der Diffusionsbegrenzung korreliert mit der Oberflächenvergrößerung des wachsenden Keims, wenn er die Polymerschicht überwächst.

Um eine Vorstellung über die abgeschiedenen Mengen Palladium in den verschiedenen PEDT-Schichten zu bekommen, kann man die Transienten bis zu den jeweiligen Maxima integrieren. Die erhaltene Ladung Q_{Pd} entspricht der Menge abgeschiedenen Palladiums bevor eine nennenswerte Diffusionshemmung einsetzt. Diese Palladiummenge ist über die unterschiedliche Zahl der aktiven Wachstumsstellen der verschiedenen PEDT-Schichten verteilt. Um diesen Effekt auszuschließen kann man Q_{Pd} mit dem entsprechenden Wert von $(dl^{1/3}/dt)^3$ normieren, da dieser Ausdruck ein Maß für die Schichtdickenabhängigkeit von N_0 ist. Die so erhaltenen Verhältnisse sind proportional zur Palladiummenge Q_1 , abgeschieden pro aktiver Stelle innerhalb des Polymers (Abbildung 4.7). Die Zunahme von Q_1 mit zunehmender Schichtdicke deutet ebenfalls auf eine Kristallisation an der inneren Grenzfläche hin.

Unter der Annahme, daß die Zahl der abgeschiedenen Palladiumkristallite zwischen 10^6 und 10^8 cm^{-2} liegt, läßt sich ein absoluter Wert für Q_1 bestimmen: 0,5 nC für $N_0 = 10^6 \text{ cm}^{-2}$ und 0,005 nC für 10^8 cm^{-2} . Die Berechnung wurde für die 270 nm PEDT-Schicht und eine Pd-Menge von 4 μC durchgeführt. Aus diesen Werten ergibt sich ein durchschnittlicher Radius r für einen Pd-Cluster von 0,23 bzw. 0,05 μm . In beiden Fällen ist die durchschnittliche Größe des Clusters sehr viel kleiner als der mittlere Abstand $l = N^{-1/2}$ zwischen zwei benachbarten Pd-Kristallen. l beträgt 10 μm für die kleinere Keimzahl und 1 μm für die größere. Es kann also gezeigt werden, dass die einzelnen Pd-Kristalle im Initialstadium tatsächlich als Mikroelektroden ohne Überlappung ihrer Diffusionsfelder betrachtet werden können.

4.1.3 Einfluß der Aktivität und der Morphologie der PEDT-Schichten

Die Untersuchungen in den vorangegangenen Kapiteln haben gezeigt, daß bei erhöhten Bildungspotentialen eine Überoxidation des PEDT einsetzt mit den beschriebenen Auswirkungen insbesondere auf die Aktivität und die Morphologie der Schichten. Um den Einfluß der Oberfläche und der Bulkeigenschaften des PEDT auf die Keimbildung und den Wachstumsprozess der Pd-Cluster zu untersuchen, wurde Palladium auf bei 1,25 V polymerisierten PEDT-Schichten abgeschieden. Dabei wurden dieselben Überspannungsintervalle zur Abscheidung verwendet wie in Abbildung 4.1.

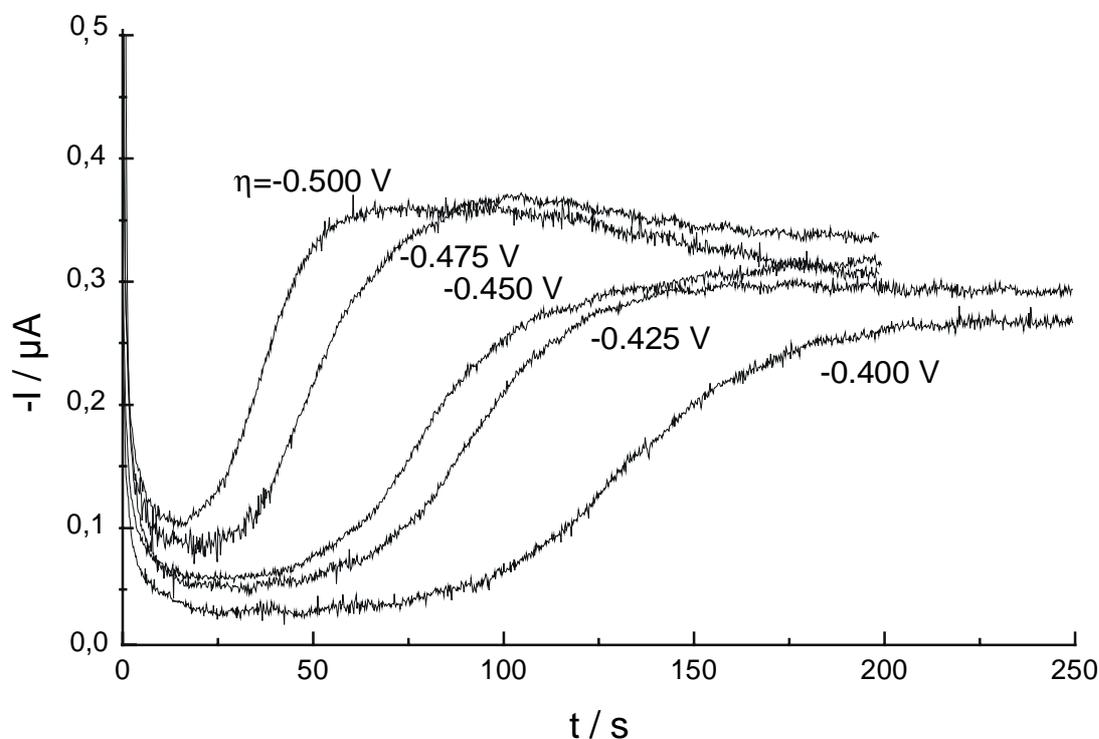


Abbildung 4.8 Kathodische Stromtransienten für die Abscheidung auf überoxidierten PEDT-Schichten ($U_{\text{poly}} = 1,25 \text{ V}$, $d = 240 \text{ nm}$, $c_{\text{Pd}^{2+}} = 2 \text{ mM}$).

Abbildung 4.8 zeigt, daß im Falle der Abscheidung auf 1,25 V-PEDT-Schichten wesentlich längere Zeiten benötigt werden, ehe man den ansteigenden Teil des Transienten erreicht. Jedoch können auch diese Transienten durch die Auftragung von $dI^{1/3}$ gegen dt linearisiert werden. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden sind in Abbildung 4.4 für diese Schicht als Quadrate dargestellt. Die Graphen für die Abscheidung auf 1,1 V und auf 1,25 V Schichten verlaufen parallel. Die Größe des kritischen Clusters und der Durchtrittsfaktor α der

Abscheidungsreaktion sind also auf beiden Substraten gleich. Wobei die Zahl der aktiven Zentren für die überoxidierte Schicht um den Faktor 50 erniedrigt ist. Obwohl diese Schichten eine sehr grobe, poren- und dendritenartige Morphologie aufweisen, ist die unterliegende Metalloberfläche für den Abscheidungsprozeß stark inhibiert.

4.1.4 Induktionszeit des Keimbildungsprozesses

Induktionszeiten bei der elektrochemischen Phasenbildung werden normalerweise in Verbindung mit zwei unterschiedlichen physikalischen Phänomenen diskutiert, zum einen mit dem Zeitbedarf, um eine Gleichgewichtsverteilung von subkritischen Clustern zu erreichen, und zum anderen mit dem Zeitbedarf zur Bildung eines aktiven Zentrums auf der Oberfläche [Milc85]. Die erste Erklärung [Fren55] kann hier nicht herangezogen werden, weil der kritische Keim aus 0 Atomen besteht. Das Auftreten von aktiven Zentren auf der Oberfläche kann nur durch Parallelprozesse, die gleichzeitig mit der Metallabscheidung ablaufen, erklärt werden [Milc85a] [Milc86].

Auf die PEDT-modifizierte Elektrode bezogen gibt es keine Hinweise für elektrochemische Parallelreaktionen, die in dem Potentialbereich der Metallabscheidung stattfinden. Die Leitfähigkeitsmessungen (Kapitel 3) zeigen, daß sich das PEDT immer noch im leitfähigen Bereich befindet und keine signifikanten Leitfähigkeitsänderungen auftreten.

Für die Metallabscheidung ist es zwingend notwendig, daß Palladiumionen durch die Polymerschicht an die innere Phasengrenze transportiert werden. Somit kann die Induktionszeit als Zeitbedarf für die Diffusion der Pd^{2+} -Ionen durch die Polymermatrix erklärt werden. Ferner kann nicht ausgeschlossen werden, daß die geringen Ströme, die während der Induktionszeit fließen, von der Reduktion der Pd^{2+} -Ionen herrühren und zu sehr feinen filamentartigen Metallstrukturen führen. Daher wurden XP-Messungen an unterschiedlich vorbehandelten Pd/PEDT-Schichten durchgeführt (siehe Abbildung 4.9). Für zwei Proben wurde die Pd-Abscheidung ($\eta=400$ mV) nach 10s unterbrochen, also in einem Zeitbereich innerhalb der Induktionsperiode. Das Xp-Spektrum in Abbildung 4.9 zeigt die Region des Pd 3d 4/2 Dupletts. Die Bindungsenergien liegen bei 337 und 343 eV, charakteristisch für Pd^{2+} . Pd^0 kann im Rahmen der analytischen Nachweisgrenze nicht bestimmt werden. Man erhält dieselben Signallagen nach dem Sputtern der Schichten. Es tritt keine Verschiebung der Signale auf und die Spektren bleiben gut aufgelöst. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn

man eine PEDT-Elektrode kurzzeitig stromlos in die PdSO₄-Lösung taucht. Auch hier konnte nur Pd(II) nachgewiesen werden.

Desweiteren wurden 2 Proben mit längeren Abscheidungszeiten nach dem Anstieg des Stroms präpariert. Hier zeigt sich eine Verschiebung der Pd-Signale zu geringeren Bindungsenergien, 336 und 341 eV, typisch für Pd⁰.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß während der Induktionszeit Palladium in die Polymermatrix eingelagert wird. Wahrscheinlich startet der Keimbildungsprozess erst dann, wenn eine für die Keimbildung ausreichende Übersättigungskonzentration in der Polymerschicht erreicht wird.

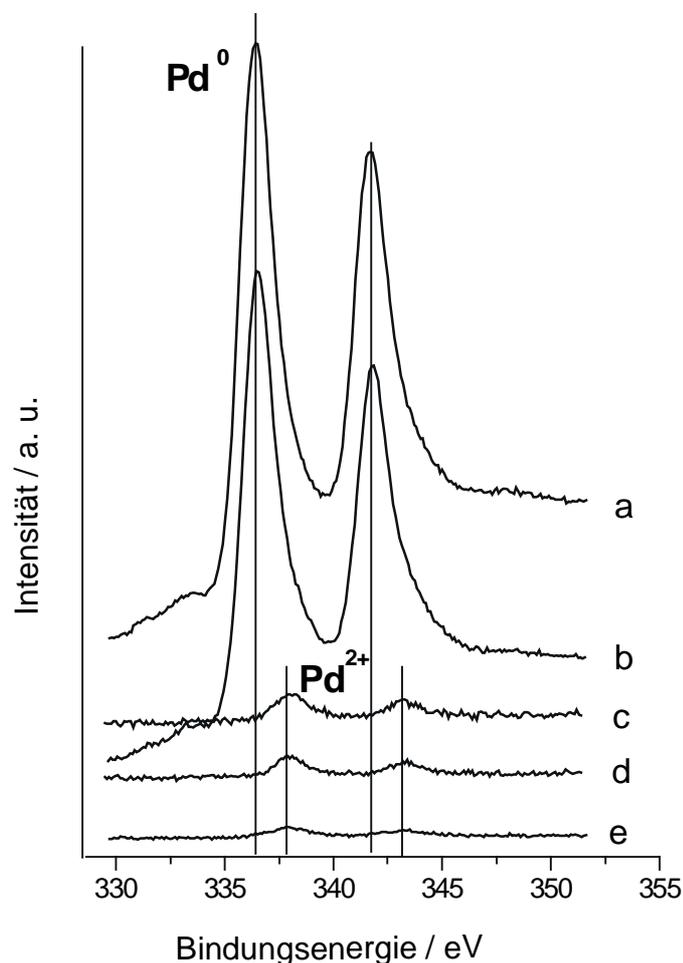


Abbildung 4.9 XP-Spektren von Pd/PEDT-Kompositen nach unterschiedlichen Vorbehandlungsschritten: a.) $U_{\text{poly}} = 1,1 \text{ V}$, $t_{\text{Pd}} = 200 \text{ s}$, b.) $U_{\text{poly}} = 1,25 \text{ V}$, $t_{\text{Pd}} = 400 \text{ s}$, c.) $U_{\text{poly}} = 1,1 \text{ V}$, $t_{\text{Pd}} = 10 \text{ s}$, d.) $U_{\text{poly}} = 1,25 \text{ V}$, $t_{\text{Pd}} = 10 \text{ s}$ und e.) $U_{\text{poly}} = 1,25 \text{ V}$, eingetaucht.

4.1.5 Elektrokatalytisches Verhalten der Metall/Polymer-Komposite

Aufgrund der hohen Affinität der Platinmetalle zu organisch gebundenem Schwefel, ist nicht auszuschließen, daß die elektrochemisch abgeschiedenen Palladiumpartikel vergiftet sind und ihre katalytische Wirkung eingebüßt haben. Als Test für die katalytische Aktivität bietet sich die Adsorption/Desorption von Wasserstoff an Palladium an. Dazu wurden Zyklovoltammogramme der PEDT/Pd-Komposite in 0,5 M H_2SO_4 aufgenommen. Der Vergleich mit unmodifizierten PEDT-Elektroden ergibt die durch die Wasserstoffadsorption umgesetzte Ladung (Abbildung 4.10). Aus den Abscheidungstransienten ergibt sich die abgeschiedene Palladiummenge durch Integration. Man kann das Verhältnis $q_{\text{H}}/q_{\text{Pd}}$ als Maß für die Aktivität der hergestellten Komposite verwenden.

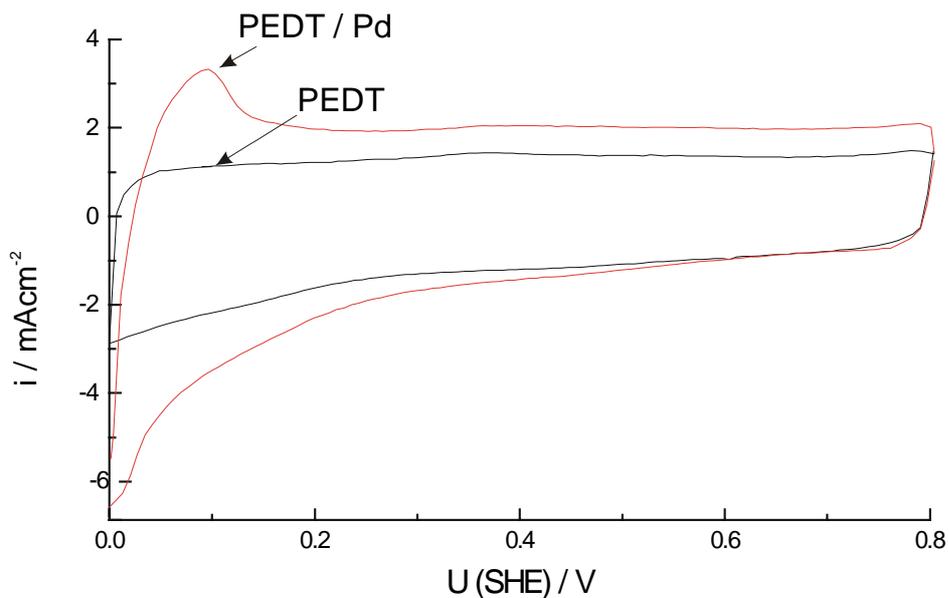


Abbildung 4.10 Zyklovoltammogramme einer PEDT und einer PEDT/Pd-Komposit-Elektrode in 0,5 M H_2SO_4 mit 50 mV/s.

Aus der Auftragung der katalytischen Aktivität gegen die Polymerschichtdicke für PEDT, unter verschiedenen Potentialbedingungen gebildet, lassen sich Rückschlüsse auf die optimalen Präparationsbedingungen ziehen (Abbildung 4.11). Dabei fällt auf, daß auch hier erhebliche Unterschiede zwischen der bei niedrigen Potentialen gebildeten und der überoxidierten PEDT-Schicht bestehen. Die katalytische Aktivität ist für die überoxidierte

Schicht um den Faktor 1,4 herabgesetzt. Die Schichtdickenabhängigkeit zeigt, dass die Aktivität zu dünnen PEDT/Pd-Schichten ansteigt. Dies gilt für beide PEDT-Typen. Dies steht wahrscheinlich mit der gefundenen höheren Dichte von Palladiumkristalliten bei dünnen PEDT-Schichten in Zusammenhang. Ihre größere freie Oberfläche sollte zu einem stärkeren Beitrag zu den Adsorptions-/Desorptionsprozessen führen.

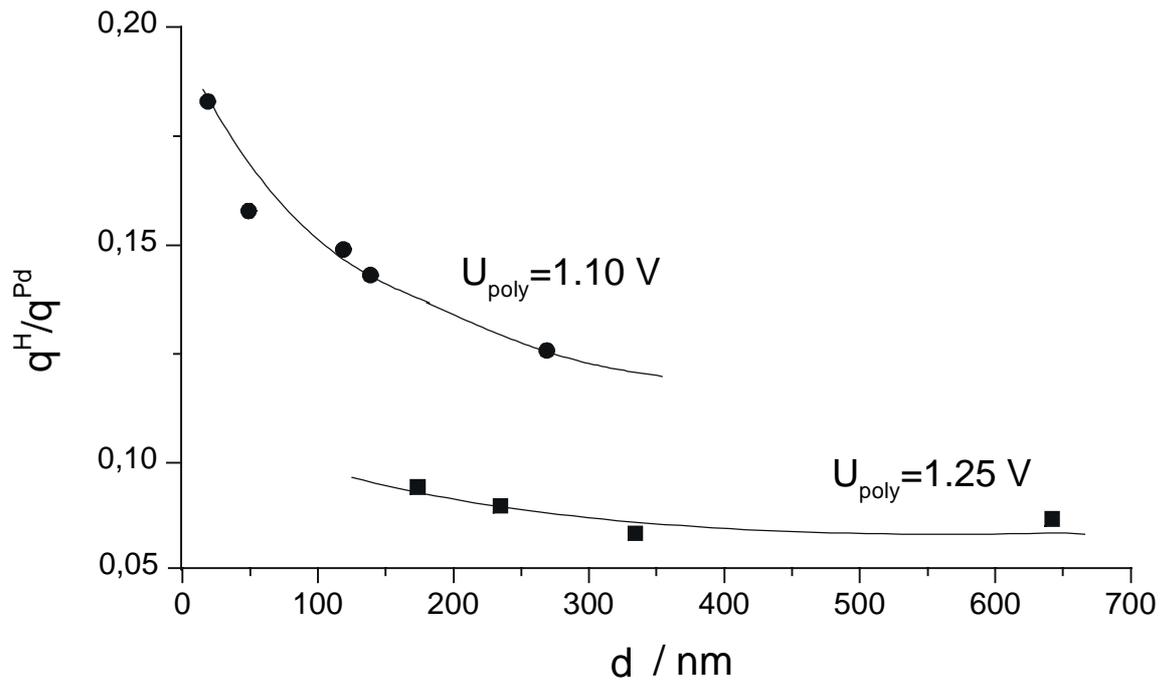


Abbildung 4.11 Auftragung der katalytischen Aktivität der PEDT/Pd-Komposite in Abhängigkeit von der PEDT-Schichtdicke für verschiedene PEDT-Schichten ($U_{Poly} = 1,1$ V bzw. $U_{Poly} = 1,25$ V).

4.1.6 Zusammenfassung

- Die Herstellung von Metall/Polymer-Komposite durch Abscheidung von Palladium auf bzw. in unterschiedlich präparierte PEDT-Schichten ist möglich. Die katalytischen Eigenschaften wurden anhand der Wasserstoffadsorption getestet. Dabei zeigte sich die größte Aktivität bei PEDT-Schichten, die bei niedrigen Potentialen gebildet wurden.
- Die quantitative Analyse der experimentellen Stromtransienten auf Basis eines Modell für progressive Keimbildung und 3-dimensionales Wachstum ist möglich. Anfänglich wachsen die Keime unter Durchtrittskontrolle, erst später erfolgt ein schneller Übergang hin zum diffusionskontrollierten Wachstum. Dies wird verständlich, wenn man die Pd-Kristallite zuerst als Mikroelektroden betrachtet, die ohne Diffusionsbegrenzung wachsen.
- Die Kinetik der Abscheidung ist für beide PEDT-Schichten gleich. Man findet den gleichen Durchtrittsfaktor ($\alpha = 0,19$) und die Größe des kritischen Keims wurde jeweils zu 0 abgeschätzt. Die Zahl der aktiven Zentren für die Keimbildung hängt von der Morphologie der Schicht und von der Polymerschichtdicke ab (für bei 1,1 V gebildetes PEDT wird bei 140 nm eine Sättigung erreicht). Die überoxidierte Schicht zeigt eine um den Faktor 50 verminderte Aktivität hinsichtlich der Metallabscheidung.
- Einen Nachweis für die Lokalisierung der Keimbildung an der Phasengrenze Metall/Polymer kann nicht eindeutig geliefert werden. Jedoch lassen das Wachstumsmodell und die Schichtdickenabhängigkeit der Abscheidung diese Vorstellung als sehr wahrscheinlich erscheinen.
- Xp-Messungen zeigen, daß Pd-Ionen in die Schicht eingelagert werden. Quantitative Angaben zu den Transportprozessen können nicht gemacht werden. Einen zusätzlichen Hinweis auf Einlagerung geben die langen Induktionszeiten, die in Verbindung mit Transportprozessen gebracht werden können. Erst nach dem Erreichen einer Sättigungskonzentration an Pd^{2+} in der Schicht beginnt die Abscheidung.

4.2 Abscheidung von Metallnanopartikeln in PEDT

In Kapitel 1 wurden die Vorteile, die sich aus der Verwendung der wasserlöslichen Metallnanopartikel ergeben, eingehend diskutiert. Hier soll untersucht werden, ob sich solche Partikel in leitende Polymere einlagern lassen. Um eine homogene Verteilung des Metalls über die Polymerschicht zu erreichen, ist es zweckmäßig Polymer und Metallkolloid gleichzeitig abzuscheiden. Dazu muß ein Reaktionsmedium gefunden werden, indem sich sowohl Monomer und Metallkolloid dispergieren lassen als auch die Polymerisation durchgeführt werden kann. Die Lösungen, die bei der Polymerisation aus kolloidaler Lösung verwendet wurden, sollten diese Anforderungen in sich vereinen. Allerdings zeigte sich, daß die chemische Natur des Stabilisators für die Metallkolloide entscheidenden Einfluß auf die Stabilität der Reaktionslösung hat. So ist zum Beispiel ein sulfobetainstabilisierter Platinkluster in den in Kapitel 3 verwendeten Lösungen nicht stabil. Die Cluster bilden sofort größere Aggregate und fallen aus. Ursache für diese Flockung ist die hohe Ionenstärke der Lösung, die die Oberflächenladung der Kolloide verändert, die elektrostatische Abstoßung verringert und somit zur Agglomeration führt. Im Gegensatz zu den tensidstabilisierten Kolloiden sollten polymerstabilisierte Teilchen weniger empfindlich auf hohe Elektrolytkonzentrationen reagieren, da hier eine sterische Stabilisierung der Cluster durch die Polymerketten vorliegt. Daher wurde ein Polyvinylpyrrolidon-stabilisiertes Pt/Ru-Kolloid [Lope99] eingesetzt. Auch das Tensid zur Solubilisierung des EDT wurde ausgetauscht. Zum Einsatz kam ein kommerziell erhältliches Alkylpolyglykosid (APG) der Firma Henkel [Rybi96], das sich besser für dieses System als das C₁₂E₁₀ eignet. Zur Elektropolymerisation von EDT aus APG-stabilisierten Mikroemulsionen siehe [Stro99].

Aus elektrophoretischen Untersuchungen weiß man, daß das Pt/Ru-PVP-Kolloid negative Überschlußladung trägt. Ein Antransport an die Anode während der anodischen Polymerisation des EDT sollte also möglich sein. Abbildung 4.12 zeigt verschiedene Potentialroutinen, die zum Schichtaufbau verwendet wurden. Potentiodynamische Potentialprogramme wurden aufgrund der kurzen Verweildauer innerhalb des Bildungsbereich des PEDT nicht verwendet. Die chemische Charakterisierung der so präparierten Schichten erfolgte durch ESCA. Die potentiostatisch gebildeten Schichten wurden sowohl im reduzierten als auch im oxidierten Zustand der PEDT-Schicht aus der Reaktionslösung ausgeschleust und in die ESCA-Anlage überführt.

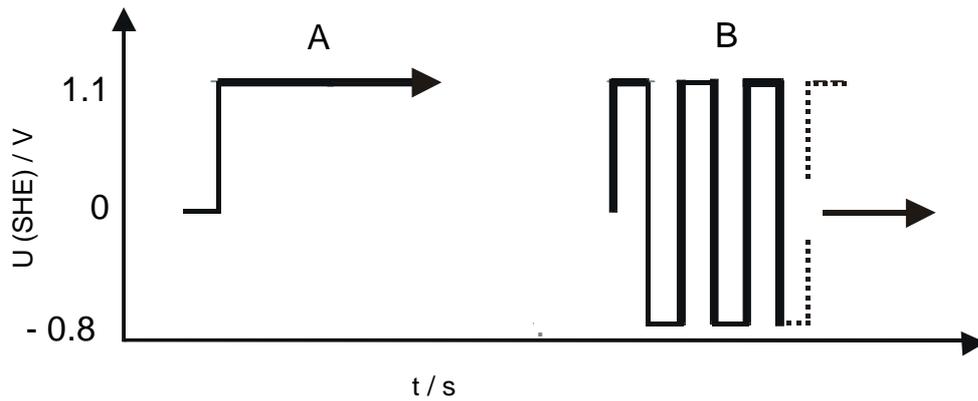


Abbildung 4.12 Potentialprogramme für die Bildung der Polymer/Metall-Strukturen.

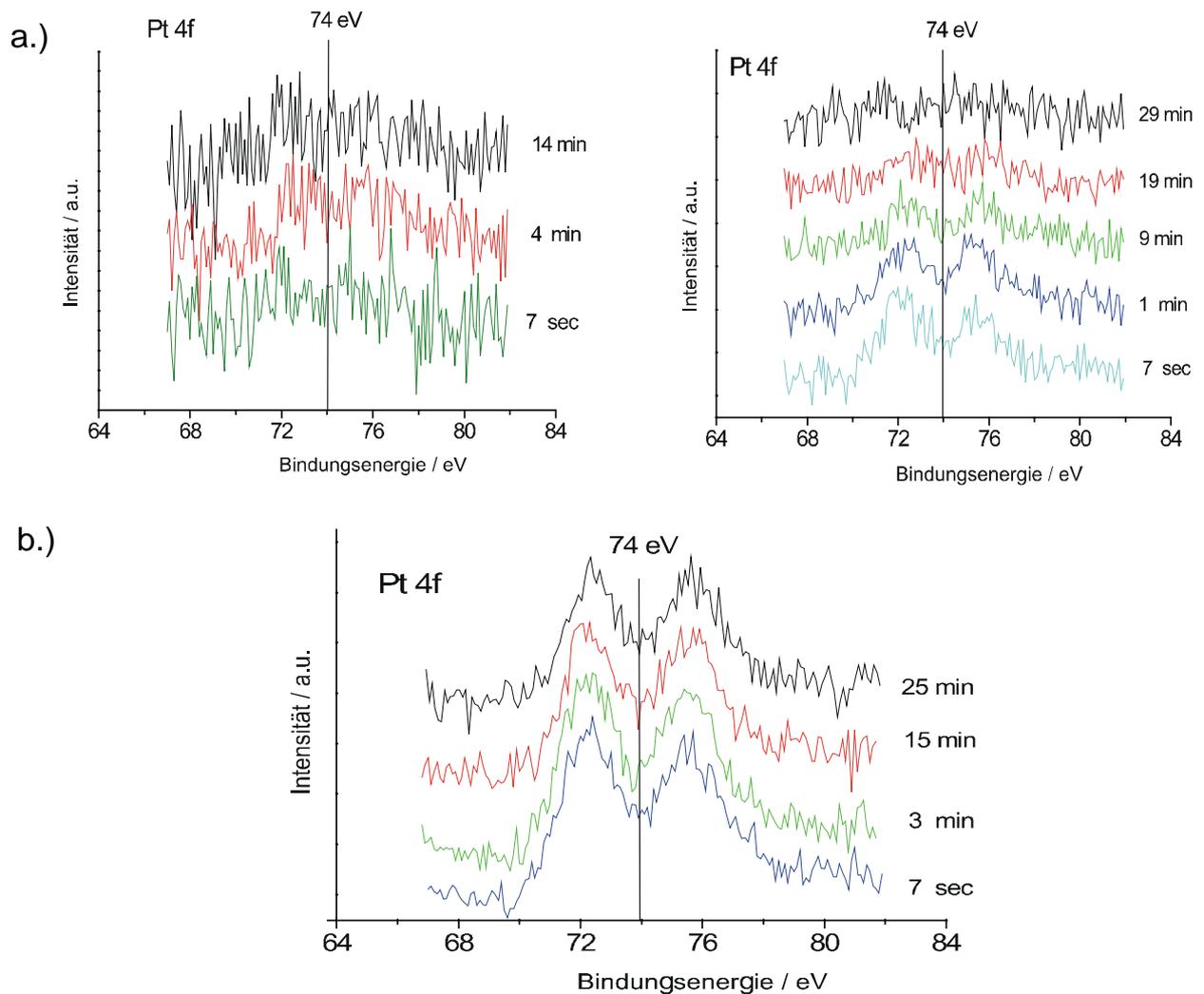


Abbildung 4.13 XP-Spektren von PEDT und Pt-Ru(PVP)-Kolloid auf Au-Blech nach Abbildung 4.12 präpariert. a.) potentiostatische Route: reduzierte (links) und oxidierte (rechts) PEDT-Schicht b.) Pulse-Plating-Route. Die Sputterzeiten (4 keV Ar^+) sind jeweils angegeben.

Abbildung 4.13 zeigt die Detailspektren (Pt4f-Signal als Referenzsignal für das Pt/Ru-Kolloid), der nach Abbildung 4.12 präparierten Schichten. Qualitativ kann das Platin/Ruthenium-Kolloid in der oxidierten, potentiostatisch gebildeten und in der durch Pulse-Plating gebildeten Polymerschicht nachgewiesen werden. In der reduzierten Schicht läßt sich kein Platin in größeren Mengen nachweisen. Sputterexperimente zeigen, daß sich nur in der Puls-Plating-Schicht auch im Polymerbulk signifikante Mengen des Kolloids befinden. So ist in der oxidierten Schicht für Sputterzeiten $t > 9$ min mit 4 keV Ar^+ kein Platin mehr detektierbar, während im Fall der Pulse-Plating-Schicht unter gleichen Bedingungen über einen Sputterzeitraum von 24 min eine nahezu unbeeinträchtigte Signalstärke beobachtet wird.

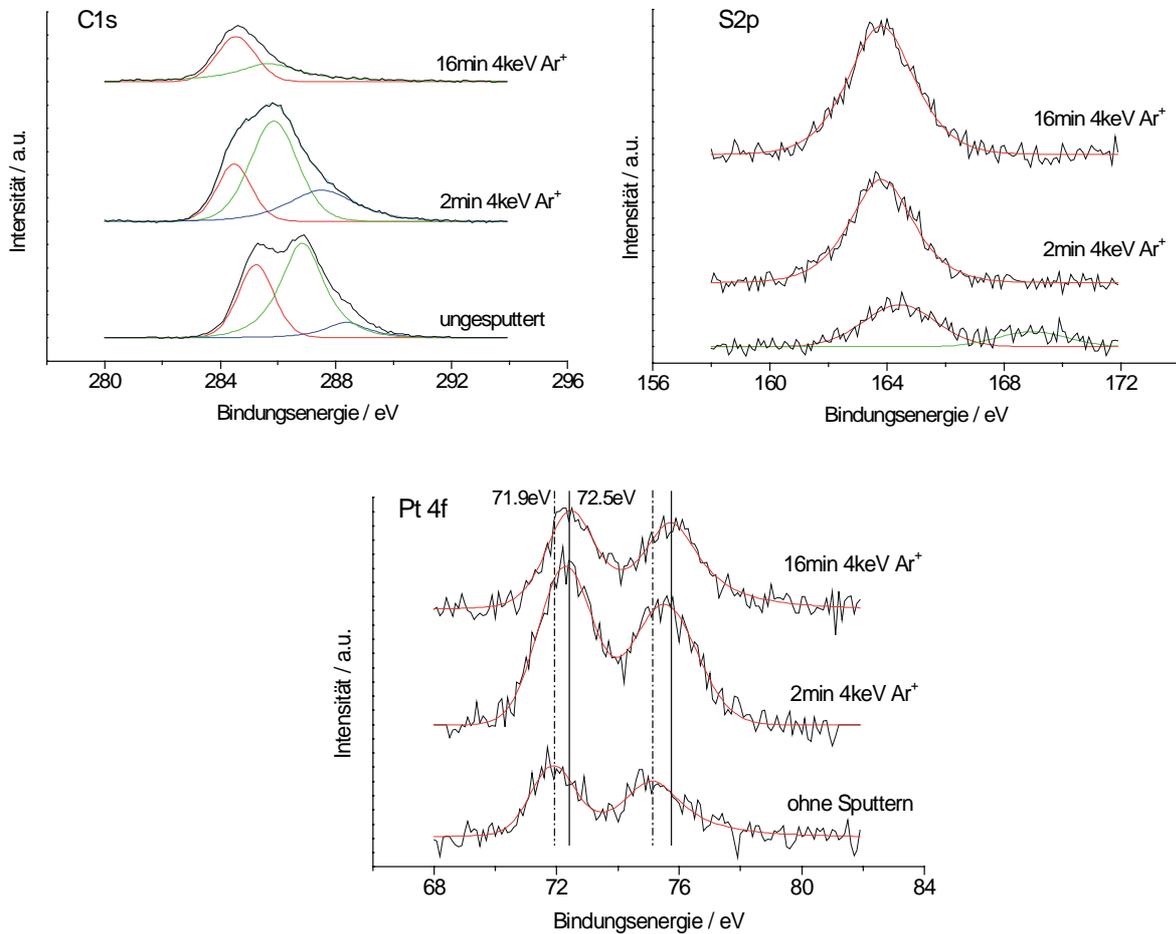


Abbildung 4.14 Experimentelle und gefittete Detailspektren der im Pulse-Plating-Verfahren dargestellten PEDT/Pt-Ru(PVP)-Komposite.

Die gefitteten Meßkurven (Abbildung 4.14) der im Pulse-Plating-Verfahren dargestellten Schicht zeigen zweifelsfrei eine Verteilung des Kolloids über einen größeren Schichtdicke hinweg, erkennbar im Vergleich der Pt:C-Signalverhältnisse. Mit Ausnahme des Pt4f-Peaks der ungesputterten Schicht zeigen die C1s- und Pt4f-Peakintensitäten der nach unterschiedlichen Sputterzeiten aufgenommenen XP-Spektren dieselbe Abhängigkeit. Auffällig ist eine Verschiebung des Platin-Signals mit steigender Sputterzeit zu höheren Bindungsenergien, was als Artefakt des Sputterprozesses zu interpretieren ist. Sputtereffekte, wie eine relative Anreicherung des Platins in der gesputterten Schicht, können ausgeschlossen werden, da im Fall der oxidierten Schicht oberflächlich anhaftendes Platin durch den Sputterprozess vollständig entfernt wird. Da übertragbare Standards für Abtragsraten in leitenden Polymeren fehlen, kann keine Aussage über Schichtdicken gemacht werden.

Die Experimente zeigen, daß die Metallkolloide im Falle der potentiostatischen Bildung nur an der Oberfläche relativ locker anhaften und durch einen Reduktionspuls, bei dem schon eine Wasserstoffentwicklung an den Partikeln auftreten könnte, entfernt werden können. Das Pulse-Plating-Verfahren sollte zwar eine Verarmung an Kolloid innerhalb der Lösung verhindern und somit einen positiven Einfluß auf die Abscheidung haben, aber dies kann die experimentellen Befunde allein nicht erklären. Vielmehr erscheint es plausibel, daß die Schichtmorphologie durch das Pulse-Plating verändert wird [Tsak91] [Tsak92] [Genz96] und somit eine Einlagerung in das PEDT erst möglich wird.

Auf die Frage der katalytischen Aktivität der Metallnanopartikel im PEDT im Vergleich zu konventionell auf Ruß oder Aktivkohle geträgerten Katalysatoren soll in dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

Die Ergebnisse, die in diesem Unterkapitel erzielt wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Darstellung von stabilen (geschützten) Emulsionen mit EDT als Ölkomponente und PVP-stabilisierten Pt/Ru-Clustern ist möglich. Dabei lassen sich auch konzentrierte Elektrolyte mit hoher Ionenstärke einsetzen, ohne daß die Metallpartikel agglomerieren.
- Es wurden erstmals Komposite aus vorgefertigten Metallnanopartikeln und leitenden Polymeren hergestellt. Das verwendete Potentialprogramm ermöglicht die simultane Abscheidung von Polymer und Metallpartikeln aus kolloidaler Lösung.

- Die Verteilung der Metallcluster im Polymer ist im untersuchten Schichtdickenbereich homogen.

5 Zusammenfassung

Schwerpunkt dieser Arbeit war die Entwicklung und Untersuchung neuer Ansätze in der Darstellung von leitenden Polymeren und von Kompositmaterialien auf Basis leitender Polymere. Dabei stand neben dem präparativen Aspekt das grundlegende Verständnis des Bildungsmechanismus der Materialien im Vordergrund.

Im ersten Teil der Arbeit, der sich mit der Polymerisation von 3,4-Ethylendioxythiophen aus kolloidalen Lösungen beschäftigte, wurden Schwerpunkte auf die Untersuchung der Mikroemulsionen und die sich aus der Verwendung dieser Mikroemulsionen ergebenden Auswirkungen auf die Polymerisationskinetik gesetzt. Dabei erfolgte auch eine Charakterisierung der Polymerschichten im Hinblick auf den Einfluß der Bildungsbedingungen.

Es konnte gezeigt werden, daß die Darstellung von Thiophenderivaten in wäßriger Lösung ohne Verlust an Redoxaktivität durch den Einsatz von EDT-haltigen Mikroemulsionen möglich ist. Dabei erwies sich LiClO_4 als besserer Leitelektrolyt als H_2SO_4 . Stromtransienten und in-situ-uv/vis-Spektroskopie während der Bildung belegen einen Wechsel des Wachstumsmechanismus, nachdem sich anfängliche Polymerinseln zu einer Schicht geschlossen haben.

In LiClO_4 gebildete PEDT-Filme zeigen eine wesentlich höhere Aktivität, da das Bildungspotential herabgesetzt werden konnte. Die leichte Überoxidierbarkeit des PEDT bei höheren Potentialen in der wäßrigen Mikroemulsion konnte durch uv/vis-Spektroskopie und abnehmende Redoxaktivität, unterstützt durch REM-Aufnahmen, nachgewiesen werden.

Kinetische Messungen zeigen, daß die Durchtrittsreaktion (Proton- oder Elektrontransfer) bei höheren EDT-Konzentrationen geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei niedrigen Konzentrationen wird auch die Diffusion limitierend. Die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach elektrochemischen und optischen Methoden zeigt, daß Aggregate nicht nur für die Solubilisierung des EDT verantwortlich sind, sondern auch in den Transport zur Elektrode involviert sind. Dabei zeigen sich jedoch Unterschiede in den Werten von fast zwei Größenordnungen, die letztendlich in der Natur der Meßmethoden begründet liegen. Während der optisch bestimmte Diffusionskoeffizient einem Aggregat in der Volumenphase zuzuordnen ist, handelt es sich bei dem elektrochemisch bestimmten

Diffusionskoeffizienten um einen scheinbaren, zu dem nur elektroaktive Spezies innerhalb der Diffusionsschicht vor der Elektrodenoberfläche beitragen. Wobei auch zu berücksichtigen ist, daß die Stromausbeute für die Polymerisation kleiner als 1 ist. Auch wenn die Aggregate in den Transport des Monomers involviert sind, so kann die Polymerisation jedoch nicht aus ihnen heraus erfolgen, weil die Tunnelentfernungen über die Doppelschicht eines intakten Aggregats zu groß sind und eine Solubilisierung des freiwerdenden Protons innerhalb der ölreichen Phase zumindestens erschwert ist. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Polymerisation über freies Monomer erfolgt.

Von zentraler Bedeutung ist die Auswahl geeigneter Tenside für die Herstellung der Mikroemulsionen und die spätere Polymerisation. Dabei wurden nichtionische Tenside aufgrund höherer erzielbarer Stromdichten und geringerer Wechselwirkungsneigung mit dem positiven Polymergerüst gewählt. Es zeigte sich, daß die Tenside auf der Platinelektrode adsorbieren und damit auch die Startreaktion der Polymerisation beeinflussen. Das Tensid kann anfangs an noch unbedeckten Bereichen der Platinelektrode oxidiert werden, später ist eine Oxidation an der Polymeroberfläche nicht mehr möglich. Oberflächenanalytische Untersuchungen ergaben, daß das Tensid selbst oder etwaige Abbauprodukte nicht in größeren Umfang in die wachsende Polymerschicht eingelagert werden.

Die Verwendung geeigneter nichtionischer Tenside erlaubt die Herstellung von Mikroemulsionen auch mit hohen Gehalten an EDT. Die technische Relevanz des entwickelten Verfahrens zur Elektropolymerisation aus Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden wird durch eine Patentanmeldung demonstriert.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung von Metall/Polymer-Kompositen. Dabei wurden verschiedene Strategien bei der Synthese verfolgt.

Bei der Abscheidung von Palladium auf PEDT-Schichten standen grundlegende Untersuchungen zur Abscheidungskinetik im Mittelpunkt. Es wurden klassische Konzepte, zur Beschreibung der Initialstadien der elektrochemischen Metallabscheidung auf glatten Oberflächen und in homogener Phase auf die Abscheidung auf strukturierte und inhomogene Oberflächen wie leitende Polymere übertragen. Die Anwendbarkeit dieser Modelle in diesem speziellen Fall konnte gezeigt werden.

Die Palladiumabscheidung erfolgt durch das Wachstum von 3-dimensionalen Kristalliten unter Durchtrittskontrolle. Nach einem steilen Übergangsbereich werden Diffusionshemungen deutlich. Dies kann durch ein Mikroelektrodenverhalten der wachsenden Kristallite im

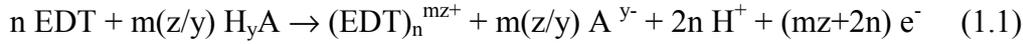
Anfangsstadium erklärt werden. Die Keimbildung verläuft progressiv. Erst nach einer langen Induktionszeit, wenn die Sättigungskonzentration an Pd^{2+} in der Schicht erreicht ist, findet die Palladiumabscheidung statt.

Der Ort der Keimbildung kann nicht direkt nachgewiesen werden. Jedoch spricht der Wachstumsmechanismus für eine Nukleation an der Phasengrenze Metallelektrode/Polymer. Die Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigt, daß die Metallabscheidung mit großer Wahrscheinlichkeit nicht an der äußeren Phasengrenze stattfindet. Zusätzlich lassen sich die zunehmenden Abweichungen der Ströme von den Ausgleichsgeraden ($I^{1/3}$ gegen t) mit einem zum Teil dendritenartigen Wachstum innerhalb des Polymers erklären. Das Palladium kann über die Polymerschicht verteilt nachgewiesen werden, es gibt keine Hinweise auf eine bevorzugte Anreicherung an der Elektrodenoberfläche. Die Keimbildungs- und Wachstums-kinetik ist für alle untersuchten PEDT-Schichten gleich, allerdings hängt die Zahl der aktiven Zentren von der Schichtdicke und der Morphologie des PEDT ab.

Die Aktivität der Komposite wurde anhand der Wasserstoffadsorption untersucht. Dabei zeigten bei niedrigen Potentialen gebildete Filme die größte Aktivität.

Die andere Synthesevariante zur Herstellung von Polymer/Metall-Kompositen bedient sich vorkonfektionierter Metallnanocluster. Es gelang die Herstellung geschützter Dispersionen mit Pt/Ru-Nanoclustern und mit EDT als polymerisierbarem Monomer. Als Tensid wurden hierzu Alkylpolyglykoside (APG) verwendet. Dadurch wurde der simultane Einbau dieser Metallnanopartikel in die PEDT-Schicht während der Elektropolymerisation möglich. Es zeigte sich, daß die Verteilung des Metalls im Polymer bei der Verwendung eines Pulse-Plating-Verfahrens homogen erfolgt. Die Einlagerung solcher Nanocluster in leitende Polymere durch Abscheidung aus kolloidaler Lösung wurde in dieser Arbeit erstmals beschrieben.

6 Verzeichnis der verwendeten Gleichungen



$$i = nFkS \quad (1.3)$$

$$nFkS = \frac{\rho}{M} nF \left(\frac{dV}{dr} \right) \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad (1.4)$$

$$i_{\text{ges}} = i_{\text{poly}} + i_{\text{überox}} + i_{\text{tensid}} + i_{\text{oligodiff}} \quad (3.1)$$

$$K = \frac{d_{\text{gap}}}{R_{\text{Mess}} d_{\text{poly}} l} f(\text{geom.}) \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + (0.62nFcD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2})^{-1} \quad (3.3)$$

$$c_{\text{EDT}} = c_{\text{frei}} + c_{\text{mizelle}} \quad (3.4)$$

$$cD^{2/3} = c_{\text{frei}} D_{\text{frei}}^{2/3} \left[1 + \frac{c_{\text{EDT}} - c_{\text{frei}}}{c_{\text{frei}}} \left(\frac{D_{\text{mizelle}}}{D_{\text{frei}}} \right)^{2/3} \right] \quad (3.5)$$

$$I = -\frac{2zF\pi M^2}{3\rho^2} J_{st} K_g^3 (t - t_0)^3 \quad (4.1)$$

$$I^{1/3} = -\left(\frac{2zF\pi M^2}{3\rho^2} J_{st}\right)^{1/3} K_g(t-t_0) \quad (4.2)$$

$$I^{1/3} = -C^{1/3} N_0^{1/3} \exp\left[-\frac{(n_k + 4\alpha)ze\eta}{3kT}\right] (t-t_0) \quad (4.3)$$

7 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

A	Absorption
α	Durchtrittsfaktor
ACN	Acetonitril
APG	Alkylpolyglykosid
BE	Bezugselektrode
c	Konzentration
C	Kapazität
cmc	critical micellar concentration (kritische Mizellbildungskonzentration)
d	Schichtdicke
D	Diffusionskoeffizient
e	Elementarladung
e^-	Elektron
EDT	3,4-Ethylendioxiithiophen
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
ESCA	Electron Spectroscopy For Chemical Analysis
η	Überspannung
E	Energie
E_g	Bandlückenenergie
F	Faradaykonstante
EQMW	elektrochemische Quarzmikrowaage
GE	Gegenelektrode
h	Höhe der wachsenden Scheiben
i	Stromdichte
i_d	Diffusionsgrenzstrom
i_{frei}	Stromdichte beim Keimwachstum ohne Überlappung
I	Strom
ITO	IndiumTinOxide
J_{st}	stationäre Keimbildungsgeschwindigkeit
κ	Leitfähigkeit
k	Boltzmann Konstante
k	Geschwindigkeitskonstante

K_g	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
l	mittlerer Abstand zwischen zwei Keimen
λ	Wellenlänge
LED	Light Emitting Diode
ME	Messelektrode (Arbeitselektrode)
M	molare Masse
N_A	Avogadro-Konstante
N_0	Zahl der aktiven Stellen für die Keimbildung
n	Zahle der an der Reaktion beteiligten Elektronen
n_k	Zahl der Atome des kritischen Clusters
$\Theta_{1/2}$	überspannungsabhängige Terme
PEDT	Poly(3,4-Ethylendioxi-thiophen)
PANI	Polyanilin
PBT	Polybithiophen
PPV	Polyparavenylen
PPy	Polypyrrol
PT	Polythiophen
P3MT	Poly-3-Methylthiophen
q	Ladungsdichte
Q	Ladung
r	Radius
R	Widerstand
ρ	Dichte
RDE	Rotating Disk Electrode (rotierende Scheibenelektrode)
REM	Rasterelektronenmikroskop
S	Fläche
SAM	Scanning Auger Microscopy
SC	Semiconductor (Halbleiter)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (Standardwasserstoffelektrode)
t	Zeit
t_0	Induktionszeit
T	Temperatur
U	Elektrodenpotential, Potential
UPS	UV Photoelectron Spectroscopy

V	Volumen
v	Vorschubgeschwindigkeit
v_n	normale Wachstumsgeschwindigkeit
v_l	laterale Wachstumsgeschwindigkeit
ν	kinematische Viskosität
V_m	Molvolumen
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
x, y, z	Koordinaten des 3D-Raums
Z_0	Dichte der Nukleationsstellen

8 Literatur

- [Ales97] A. Aleshin, R. Kiebooms, R. Menon and A. J. Heeger,
Synthetic Metals, **90** (1997) 61
- [Bade92] K. Bade, V. Tsakova, J. W. Schultze
Electrochim. Acta, **37** (1992) 2255
- [Bäue99] P. Bäuerle
persönliche Mitteilung
- [Bant97] W. Bantikassagen, O. Inganäs
Thin Solid Films, **293** (1997), 138
- [Bay95] Bayer AG,
Product Information Product AI 4060, (1995)
- [Bell72] M. F. Bell, J. A. Harrison
Electroanal. Chem., **41** (1973) 15
- [Breda82] J. L. Bredas, R. R. Chance, R. Silbes
Phys. Rev. B **26** (1982) 5843
- [Buss00] G. Buss
Dissertation, Universität Düsseldorf, 2000
- [Chen93] C.C. Chen, C.S.C. Bose, K. Rajeshwar
J. Electroanal. Chem., **350** (1993) 161
- [Chen96] X. Chen, O. Inganäs
J. Phys. Chem., **100** (1996), 1502
- [Chen97] X. Chen, O. Inganäs
Thin Solid Films, **293** (1997)138
- [Cont94] A. Q. Contractor, T. N. Sureshkumar, R. Narayanan, S. Sukeerthi, R. Lal, R. S.
Srinivasa
Electrochim. Acta, **39** (1994) 1321
- [Conk94] J. A. Conklin
Dissertation, Universität von Kalifornien Los Angeles, 1994

- [Croi98] M.J. Croissant, T. Napporn, J.M. Leger and C. Lamy
Electrochim. Acta, **43** (1998) 2447
- [Daya92] E. Dayalan, S. Qutubuddin, J. Texter, in
R. A. Mackey, J. Texter (Hrg.), Electrochemistry in Colloids and Dispersions,
189, Weinheim, 1992
- [Debe85] D. W. DeBerry
J. Electrochem. Soc., **132** (1985) 1022
- [Diet94] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang and F. Jonas
J. Electroanal. Chem., **369** (1994) 87
- [Dörf94] H.-D- Dörfler
Grenzflächen-und Kolloidchemie, VCH, Weinheim, 1994
- [Duns97] L. Dunsch, P. Rapta, A. Neudeck, A. Bartel, R.-N. Peters, E. Reinecke, I.
Apfelstedt
Synth. Met., **85** (1997) 1401
- [Evan90] G.P. Evans
The Electrochemistry of Conducting Polymers in Advances in Electrochemical
Science and Engineering, Vol. 1, Hrsg. H. Gerischer and C.W. Tobias, VCH
Weinheim (1990) p.1
- [Falb90] J. Falbe, M. Regitz
Römpp Chemie Lexikon, Stuttgart, 1990
- [Fici98] F.Ficicioglu, F. Kadirgan
J. Electroanal. Chem., **451** (1998) 95
- [Flei63] M. Fleischmann, H. R. Thirsk
"Metal Deposition and Electrocrystallization" in Advances in Electrochemistry
and Electrochemical Engineering" Vol.3, Hrsg. P. Delahay, Wiley. New York,
1663
- [Fren55] J. I. Frenkel
"Kinetic theory of liquids", Dover, 1955
- [Geni83] E. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz
J. Electroanal. Chem. **149** (1983) 113

- [Geni85] E. M. Genies, J.-M. Pernaut
J. Electroanal. Chem. **191** (1985) 111
- [Genz94] O. Genz, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze
Electrochim. Acta **39** (1994) 179
- [Genz95] O. Genz, J. W. Schultze
Mat. Sci. Forum **191** (1995) 207
- [Genz96] O. Genz
Dissertation Universität Düsseldorf, 1996
- [Gust94] J. C. Gustafsson, B. Liedberg and O. Inganäs
Solid State Ionics, **69** (1994) 145
- [Harr71] J.A. Harrison and H.R. Thirsk
in A.J. Bard (Hrsg.) "Fundamentals in Metal Deposition" in Electroanalytical
Chemistry, Vol.5, Marcel Dekker, New York, 1971, p.67.
- [Haupt82] S. Haupt
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1982
- [Hepe98] M. Hepel
J. Electrochem. Soc., **145** (1998) 124
- [Heer99] L. Heerman, A. Tarallo
J. Electroanal. Chem. 470(1999) 70
- [Heer00] L. Heerman, A. Tarallo
Electrochem. Commun. 2(2000) 85.
- [Hey91] G. Heywang, F. Jonas
Adv. Materials, **4** (1991) 116
- [Hill87] A. R. Hillman, E. F. Mallen
J. Electroanal. Chem., **220** (1987) 351
- [Hill88] A. R. Hillman, M. J. Swann
Electrochim. Acta, **33** (1988) 1303
- [Hill88a] A. R. Hillman, E. F. Mallen
J. Electroanal. Chem., **243** (1988) 403

- [Hold88] S. Holdcroft, L. Flunt,
J. Electroanal. Chem. **240** (1988) 89
- [Hupe95] J. Hupe, G.-D. Wolf, F. Jonas
Galvanotechnik, **86** (1995) 3404
- [Inz00] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev
Electrochim. Acta, **45** (2000) 2403
- [Ives61] D. J. G. Ives, J. Janz
"Reference Electrodes", New York, 1961
- [Jon97] F. Jonas, K. Lerch
Kunststoffe, **87** (1997) 1401
- [Jung95] K. G. Jung
Dissertation, Universität Düsseldorf, 1995
- [Kale98] A. K. Kaleidopoulou, G. Kokkinidis, A. Milchev
J. Electroanal. Chem., **444** (1998) 195
- [Koch99] M. Koch
Dissertation, Mülheim, 1999
- [Kess90] R. Kessel
Dissertation, Universität Düsseldorf, 1990
- [Kob91] G. Koßmehl, M Niemitz
Synth. Met., **41** (1991) 1065
- [Kost88] K. Kost, D. Bartak, B. Kazee, Th. Kuwana
Anal. Chem., **60** (1988) 2379
- [Kraf98] A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes
Angew. Chem. **110** (1998) 416
- [Kude92] S. Kudelka
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1992
- [Lai97] E. Lai, P. Beattie, S. Holdcroft
Synthetic Metals, **84** (1997) 87
- [Lang92] J. Langmaier, J. Janata
Anal. Chem., **64** (1992) 523

- [Leon92] A. Leone, W. Marino and B.R. Scharifker
J. Electrochem. Soc., **139** (1992) 438
- [Li95] H.-S- Li, M. Josowicz, D. R. Baer, M. H. Engelhard, J. Janata,
J. Electrochem. Soc. **142** (1998) 798
- [Lima98] A. Lima, Ph. Schottland, S. Sadki and C. Chevrot
Synthetic Metals, **93** (1998) 33
- [Lope99] M. Lopez
persönliche Mitteilung
- [Lukk93] J. Lukkari, M. Alanko, L. Heikkilä, R. Laiho, J. Kankare
Chem. Mater., **5** (1993) 289
- [Macd80] A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger
Synth. Met., **1** (1980) 101
- [Meye94] H. Meyer, R.J. Nichols, D. Schröer, L. Stamp
Electrochim. Acta, **39** (1994) 1325
- [Merc99] Merck-Chemikalienkatalog, Darmstadt, 1999
- [Milc76] A. Milchev, S. Stoyanov
J. Electroanal. Chem., **72** (1976) 33.
- [Milc80] A. Milchev, E. Vassilleva, V. Kertov
J. Electroanal. Chem., **107** (1980) 32.
- [Milc85] A. Milchev and V. Tsakova
Electrochim. Acta, **30** (1985) 132
- [Milc85a] A. Milchev
Electrochim. Acta, **30** (1985) 125
- [Milc86] A. Milchev
Electrochim. Acta, **31** (1986) 977
- [Morg94] T. Morgenstern
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1994
- [Morg95] T. Morgenstern, U. König, J. W. Schultze
Mat. Sci. For., **191** (1995) 213

- [Morg98] T. Morgenstern
Dissertation, Universität Düsseldorf, 1998
- [Morv98] M. Morvant and J. R. Reynolds
Synthetic Metals, **92** (1998) 57
- [Mout95] J.C. Moutet, Y. Ouennoughi, A. Ourari, S. Hamar-Thibault
Electrochim. Acta, **40** (1995) 1827
- [Murr92] R.W. Murray (ed.)
Molecular Design of Electrode Surfaces, Techniques of Chemistry, Vol. 22,
New York, (1992)
- [Musi90] M. Musiani
Electrochim. Acta, 35 (1990) 1665
- [Musi00] M. Musiani
Electrochim. Acta, special issue "Electrochemical Material Science", im Druck
- [Nata85] M. J. Natan, M. S. Wrighton,
Progresses in organic chemistry, **37** (1985) 391
- [Neug95] H. Neugebauer
Macromol. Symp., **94** (1995) 61
- [Nova97] P. Novak, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas,
Chem. Rev., **97** (1997) 202
- [Oter93] T. F. Otero, J. Rodriguez, E. Angulo, C. Santamaria
Synth. Metals, **55-57** (1993)3713
- [PCT89] Blasberg Oberflächentechnik GmbH
PCT/EP/89/00204, , 08.09.1989
- [Pane92] R. Panero, P. Prospero and B. Scrosati
Electrochim. Acta, **37**, (1992) 419.
- [Pett98] L. Pettersson, F. Carlsson, O. Inganäs, H. Arwin
Thin Solid Films, **313-314** (1998) 356.
- [Perk66] H. H Perkampus, I. Sandeman
DMS UV-Atlas, Weinheim, 1966

- [Pick85] P. G. Pickup, R. A. Osteryoung
J. Electroanal. Chem. **195** (1985) 271
- [Pick98] Z. Qi, M. C. Lefebvre, P. G. Pickup,
J. Electroanal. Chem. **459** (1998) 9
- [Pfei89] B. Pfeiffer, A. Thyssen, , J.W. Schultze
J. Electroanal. Chem. 260(1989) 393.
- [Pfei90] B. Pfeifer
Dissertation, Universität Düsseldorf, 1990
- [Riga88] P. M. Rigano, C. Mayer, T. Chierchie
J. Electroanal. 248 (1988) 219
- [Reet97] M. Reetz, M. Koch
zum Patent angemeldet, 1997
- [Ronc92] J. Roncali
Chem Rev., **92** (1992) 711
- [Roth95] S. Roth
One-Dimensional Metals, VCH, Weinheim, (1995)
- [Rybi96] W. von Rybinki
Alkyl polyglycosides, Weinheim, 1996
- [Sakm96] N. Sakmeche, J. J. Aaron, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J. C. Lacroix, P. C.
Lacaze
Chem. Commun., **2723** (1996)
- [Sakm97] N. Sakmeche, E. A. Bazzaoui, M. Fall, S. Aeiyaeh, M. Jouini, J. C. Lacroix, JJ.
Aaron, P.C. Lacaze
Synthetic Metals, **84** (1997) 191
- [Sato85] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **713** (1985)
- [Scha84] B. Scharifker and J. Mostany
J. Electroanal. Chem., **177** (1984) 13.
- [Scha96] D. Schattka
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1996

- [Scha97] D. Schattka, S. Winkels, J.W. Schultze
Metalloberfläche **51** (1997) 823
- [Schl00] J. Schlüpen
Dissertation, Universität Düsseldorf, in Vorbereitung
- [Schmi95] V. M. Schmidt, D. Tegtmeier, J. Heitbaum
J. Electroanal Chem., **385** (1995) 149
- [Skot98] T.A. Skotheim (ed.)
Handbook of Conducting Polymers, 2. Auflage, New York, (1998).
- [Smie98] A. Smie, A. Synowczyk, J. Heinze, R. Alle, P. Tschuncky, G. Götz, P. Bäuerle
J. Electroanal. Chem. **452** (1998) 87
- [Speck85] D. Speckmann, M.M. Lohrengel, J.W. Schultze, H.H. Strehblow
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89** (1985) 392
- [Stai95] G. Staikov in A. A.- Gewirth, H. Siegenthaler (Hrsg.)
"Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface", Amsterdam, S. 193, 1995
- [Stai97] G. Staikov, E. Budevski, W. J. Lorenz,
Electrochemical Phase Formation and Growth, Weinheim, 1997
- [Stöck93] D. Stöckert, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze
Synth. Metals, **55-57** (1993) 1323
- [Stöck93a] D. Stöckert
Dissertation, Universität Düsseldorf. 1993
- [Stro99] Ch. Stromberg
Diplomarbeit Universität Düsseldorf, 1999
- [Tour82] G. Tourillon, F. Garnier
J. Electroanal. Chem. **135** (1982) 173
- [Tsak91] V. Tsakova, A. Milchev
Electrochim. Acta, **36** (1991) 1579
- [Tsak92] V. Tsakova, A. Milchev, J. W. Schultze
J. Electroanal. Chem., **346** (1992) 85
- [Ulma92] M. Ulmann, R. Kostecki, J. Augustinski, D.J. Strike, M. Koudelka-Hep
Chimia, **46** (1992) 138

- [Vork90] F. T. A. Vork, E. Barendrecht,
Electrochim. Acta, **35** (1990) 135
- [Wolf85] M. Wolff
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1985
- [Xing97] K. Z. Xing, M. Fahlman, X. W. Chen, O. Inganäs and W. R. Salaneck
Synthetic Metals, **89** (1997) 161
- [Yam97] H. Yamoto, K. Kai, M. Ohwa, W. Wernet and M. Matsumura
Electrochim. Acta, **42** (1997) 2517
- [Yass88] A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier
J. Electroanal. Chem., 255 (1988) 53
- [Yoha97] T. Yohannes, J. C. Calberg, O. Inganäs and Th. Solomon
Synthetic Metals, **88** (1997) 15
- [Zeld43] J.B. Zeldovich
Acta Phisicochim. URSS, **18** (1943) 1