

Transportprozesse  
bei der Bildung und Modifizierung  
technisch relevanter Polythiophene

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n  
zur  
Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Christian Stromberg

aus Düsseldorf

Düsseldorf 2004

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

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

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. C. Staudt-Bickel

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2004

*„Working for the rat race  
You know you're wasting your time  
Working for the rat race  
You're no friend of mine“*

*Roddy Byers*

*„Grau, teurer Freund, ist alle Theorie.  
Und grün des Lebens goldner Baum.“*

*Georg Wilhelm Friedrich Hegel*



Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze.

Für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit möchte ich mich an dieser Stelle bedanken beim Ministerium für Schule, Wissenschaft und Forschung des Landes NRW, der Fa. Bayer im Rahmen eines Industrieprojektes sowie dem Kuratoriums der K.G. Jung-Stiftung für die großzügige Vergabe von Reisestipendien zu internationalen Konferenzen.

Des Weiteren danke ich,

Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze für die intensive Betreuung und das Interesse am Fortgang meiner Arbeit sowie für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und seine stetige Unterstützung.

Frau Prof. Dr. C. Staudt-Bickel für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Herrn Dr. Oleg Semenikhin und Frau Dr. Masha Ehrenburg für die spannende Forschungszeit an unserem Institut und die gemeinsam verbrachte freundschaftliche Zeit in Düsseldorf und Moskau.

Frau Dr. Vessela Tsakova und Herrn Dr. Franz-Hubert Haegel für die interessante und sehr angenehme Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Polymerisation aus Mikroemulsionen und der Metall-Polymer Komposite.

Herrn Dr. Dirk Allard und Frau Dr. Sibylle Allard für ihre Kooperationsbereitschaft und die Nachhilfe bei organisch-chemischen Aspekten der Strukturierung von Polythiophenen.

Herrn Dipl.-Chem. Hikmet Karabulut für großartige Momente und seine schier unerschöpfliche Geduld und Hilfsbereitschaft bei PC-Problemen und Software-Fragen.

Herrn Dr. Andre Kurowski, Herrn Dr. Than Tung Mai und Herrn Dr. Arnd Bressel für ihre freundschaftliche Unterstützung rund ums Institut und die vielfältigen Erlebnisse in gemeinsamen Promotionsjahren.

Herrn Dipl.-Ing. Martin Schramm für seine Geduld und Expertise bei unzähligen Wünschen für die eigene Messtechnik.

Herrn Dipl.-Chem. Oszkar Keray für Rat und Tat während unserer schönen Studienzeit.

allen Kolleginnen und Kollegen für die hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderer unschätzbare Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden.

Gewidmet meinem lieben Vater.



## **Eigene Vorträge**

T.T. Mai, C. Stromberg, G. Staikov, J.W. Schultze

„Direktmetallisierung isolierender Kunststoffe mit dem PLATO-Verfahren“

DGO-Tagung, Oberflächentage 2003, Bremen 09/2003

C. Stromberg, O.A. Semenikhin, M. Ehrenburg, J.W. Schultze

„Principles of Microstructuring of Conducting Polymers“

International Conference on the Spectroelectrochemistry of Conducting Polymers, Moskau 10/2002

C. Stromberg, O.A. Semenikhin, M. Ehrenburg, J.W. Schultze

„Photoelectrochemical Microstructuring of Conducting Polymers on p- and n-Si“

53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf 09/2002

C. Stromberg, V. Tsakova, J. Schlüpen, F.-H. Haegel, J.W. Schultze

„Electropolymerization of Thiophene Derivatives and Composite Materials from Microemulsions“

Joint Meeting of the International Society of Electrochemistry, San Francisco 09/2001

C. Stromberg, V. Tsakova, J. Schlüpen, F.-H. Haegel, J.W. Schultze

„Elektrochemische Polymerisation von Thiophenderivaten aus Mikroemulsionen“

5. Nachwuchstage der Kolloidforschung, Düsseldorf 03/2001

C. Stromberg, S. Winkels, J. Schlüpen, F.-H. Haegel, J.W. Schultze

„Abscheidung von leitenden Polymeren aus Mikroemulsionen“

59. AGEF-Seminar, Münster 07/2000

## **Posterbeiträge**

C. Stromberg, S. Winkels, J. Schlüpen, F.-H. Haegel, J.W. Schultze

„Elektrochemische Polymerisation von Thiophenderivaten aus Mikroemulsionen“

GDCH-Jahrestagung 2001, Würzburg 09/2001

C. Stromberg, V. Tsakova, S. Winkels, J.W. Schultze

„Characterisation of PEDOT and Metal Composites from Microemulsions“

7<sup>th</sup> International Frumkin Symposium, Moskau 10/2000

C. Stromberg, J.W. Schultze

„Galvanic Deposition of Nanomaterials in Composite Films“

3<sup>rd</sup> International Symposium on Electrochemical Microsystem Technologies, Garmisch-Partenkirchen 09/2000

weitere Posterbeiträge auf Status- und Abschlussseminaren von MSWF-Projekten des Landes NRW

## **Veröffentlichungen**

C. Stromberg, V. Tsakova, J.W. Schultze

„Composition of the Microemulsion and its influence on the Polymerization and Redox Activation of PEDOT”  
Journal of Electroanalytical Chemistry 547 (2003) 125

F.-H. Haegel, J. Schlüpen, J.W. Schultze, S. Winkels, C. Stromberg

„Anodic Polymerization of Thiophene Derivatives from Microemulsions and Liquid Crystals”  
Electrochimica Acta 46 (2001) 3973

O.A. Semenikhin, C. Stromberg, M. Ehrenburg, U. König, J.W. Schultze

„Photoelectrochemical Properties and Microstructuring of Polythiophenes”  
Electrochimica Acta 47 (2001) 171

D. Allard, S. Allard, M. Brehmer, L. Conrada, R. Zentel, C. Stromberg, J. W. Schultze

„Micro- and Nanostructuring of Oligo- and Polythiophenes in Two and Three Dimensions”  
Electrochimica Acta 48 (2003) 3137

V. Tsakova, D. Borissov, B. Ranguelov, C. Stromberg, J.W. Schultze

„Electrochemical Incorporation of Copper into Polyaniline Layers”  
Electrochimica Acta 46 (2001) 4213

Zwischen- und Abschlussberichte von MSWF-Projekten

## **Wissenschaftliche Mitarbeit in Projekten**

„Elektrochemische Mikro- und Nanosystemtechniken”, EIMiNoS-Projekt des MSWF, NRW

„Nanomaterialien für Katalysatoren in Brennstoffzellen”, NaKaB-Projekt des MSWF, NRW

„Elektrochemie von Übergangsmetalloxiden sowie leitfähigen Polymeren”, Fa. Bayer-Projekt

## **Mitorganisation von Messeauftritten der AGEF e.V.**

Achema 2000, Produktmarkt Mikrosystemtechnik

EMT 2000, AGEF e.V.

Hannovermesse 2001 / 2002, Produktmarkt Mikrosystemtechnik

E-world of energy 2002, Landesinitiative Zukunftsenergien

# Inhaltsverzeichnis

---

1	<i>Einleitung</i> .....	1
2	<i>Theoretische Grundlagen</i> .....	4
2.1	Elektronische und ionische Eigenschaften leitfähiger Polymere.....	4
2.2	Impedanzspektroskopie (EIS) und Photoelektrochemie (IMPS).....	11
2.3	Physikochemische Grundlagen kolloidaler Systeme.....	18
3	<i>Experimentelles</i> .....	27
3.1	Materialien und Chemikalien.....	27
3.2	Verwendete Elektrolyte und Elektroden.....	28
3.3	Elektrochemische Messmethodik und Messzellen.....	31
3.3	Lasermessplatz und Photoelektrochemie (IMPS).....	34
3.4	Elektrochemische Quarzmikrowaage (EQMW).....	36
3.5	Ortsauflösende elektrochemische Messmethodik (SECM, Aufsatzzelle).....	39
3.6	Oberflächen- und Schichtanalytik (XPS, REM, EDX).....	44
4	<i>Elektrochemie leitfähiger Polymere der Thiophenklasse</i> .....	49
4.1	Elektropolymerisation aus aprotischen Elektrolyten.....	50
4.1.1	Redoxverhalten typischer Polythiophene in aprotischen Elektrolyten.....	52
4.1.2	Spektroelektrochemische Untersuchung der UV-Vis Absorption.....	57
4.1.3	Oberflächenanalytik zum Dotierungsverhalten von PEDOT.....	59
4.1.4	Photoelektrochemie der Polythiophene in aprotischen Elektrolyten.....	62
4.1.5	Photoelektrochemische Impedanz (IMPS) am System PBT/p-Si.....	64
4.2	Elektropolymerisation aus wässrigen Mikroemulsionen.....	68
4.2.1	Untersuchungen zur elektrochemischen Doppelschicht und Tensidstabilität.....	69
4.2.2	Kinetik der Elektropolymerisation von PEDOT aus Mikroemulsionen.....	73
4.2.3	Redoxaktivität und Aktivierung der PEDOT Schichten.....	80
4.2.4	Elektrochemische Pulsabscheidung von PEDOT aus Mikroemulsionen.....	84
5	<i>Mikrostrukturierung der Polythiophene</i> .....	88
5.1	Photoelektrochemische Modifizierung der Polythiophen-Leitfähigkeit.....	90
5.2	Polythiophen-Mikrostrukturierung mit dem fokussierten Laserstrahl.....	96
5.3	Mikrostrukturierung von PBEDOT auf p-Si.....	102
5.4	Mikrostrukturierung über Stempeltechniken und Multilayer-Aufbau.....	105
6	<i>Darstellung und Charakterisierung von PEDOT Kompositen</i> .....	109
6.1	Elektrochemische Metallabscheidung auf polymermodifizierten Substraten.....	111
6.2	Simultan-Abscheidung aus metallsalzhaltigen Mikroemulsionen .....	115
6.3	Simultan-Abscheidung aus nanodispersen Mikroemulsionen.....	123
7	<i>Zusammenfassung</i> .....	128
8	<i>Liste der verwendeten Gleichungen</i> .....	135
9	<i>Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen</i> .....	138
10	<i>Literaturverzeichnis</i> .....	142
Anhang I.	Verwendete Monomere, Elektrolyte und ihre Abkürzungen.....	
Anhang II.	Übersicht zu den untersuchten Polythiophen-Systemen.....	



## 1 Einleitung und Problemstellung

Intrinsisch leitfähige Polymere (ICPs) finden auf Grund ihrer in weiten Bereichen einstellbaren elektronischen und ionischen Eigenschaften in unterschiedlichsten Bauteilen Anwendung und inspirieren darüber hinaus zu völlig neuartigen Technologien (OLEDs, OFETs) und funktionalen Systemen (Smart Materials).

Ausgehend vom metallischen Verhalten also leitfähigen Zustand werden ICPs als Kathodenmaterial in Batterien und Kondensatoren hoher Leistungsdichte sogenannten „Supercaps“ [Conw91, Hong01] eingesetzt sowie als Hybridmaterial in Sensoren [Brah03] und katalytisch aktiven Membranen [Shan00]. Technische Relevanz besitzt bereits seit langem der Prozess der Bohrlochmetallisierung von Leiterplatten, bei dem die galvanische Verkupferung über eine elektrisch leitfähige Primärschicht aus chemisch abgedehntem PEDOT erfolgt [Hupe93]. Auch als Anodenmaterial in OLEDs werden leitfähige Polymere als „metallische“ Zwischenschichten für eine optimierte Ladungsträgerinjektion eingesetzt [Inga97].

Die hohe Ionenleitfähigkeit und Ionenkapazität von ICPs wird auch für Ionenaustauscher in der Wasseraufbereitung genutzt, bei der die Polymermembran über eine externe Spannungsquelle geladen und auch regeneriert wird [Jutt01].

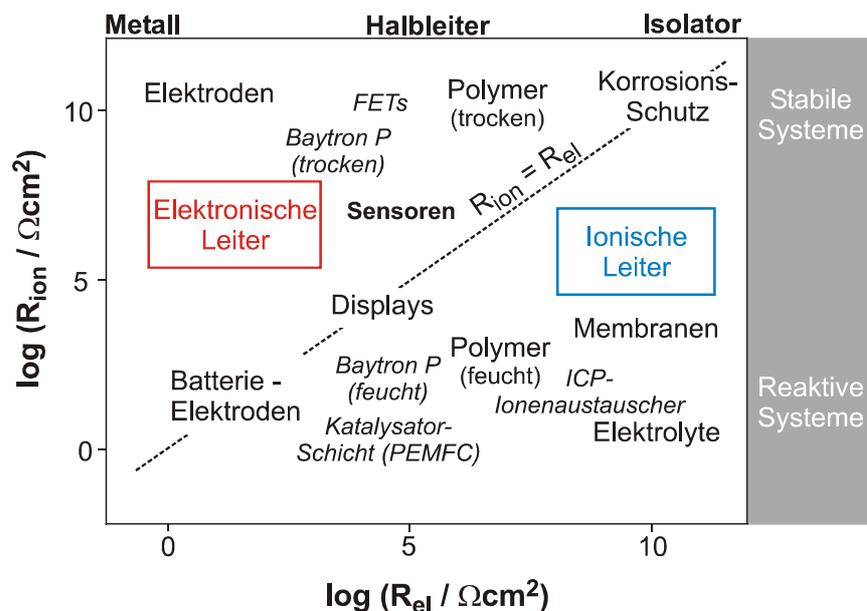


Abbildung 1-1

Polymersysteme, Polymereigenschaften und technische Applikationen im Kontext der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit [Inze00, Schu03].

Für elektrochrome Anwendungen in OLEDs, der Photovoltaik oder für elektronische Bauteile in FETs ist das Halbleiterverhalten dünner reduzierter ICP-Schichten entscheidend, in deren Zusammenhang der elektronische Transportmechanismus über konjugierte  $\pi$ -Systeme in polymeren Netzwerken Grundlage intensiver anwendungsbezogener Forschungsarbeiten ist [Kraf98, Horo98]. Die Arbeiten zur Realisierung geeigneter elektrochromer bzw. photovoltaischer Bauteile auf Basis leitfähiger Polymere fokussieren sich hierbei auf eine Derivatisierung bereits bekannter polymerer Grundgerüste wie Polypyrrol, Polythiophen und PEDOT und dies speziell zur Optimierung und Einstellung der Bandlückenenergie, Leuchtdichte bzw. des Wirkungsgrad und der Stabilität der elektrochromen Schicht [Reyn00, Reyn01].

Neben der gut kontrollierbaren elektronischen und ionischen Leitfähigkeit von ICPs ist insbesondere das geringe spezifische Gewicht, die hohe mechanische Flexibilität gefertigter Polymerstrukturen und die zumeist einfache Applikation und Prozessierbarkeit des Polymers von hohem technischen Vorteil. In der Dünnschichttechnologie sind als Applikationsmethoden für ICPs ( $d_{\text{Pol}} < 10 \mu\text{m}$ ) das Rakeln und Spin-Coaten von Monomer- oder Polymerlösungen sowie die chemische und elektrochemische Polymerisation auf geeigneten Substraten gängig und zum Teil Produktionsstandard.

#### *Schichtbildung und Eigenschaften von PEDOT im wässrigen Elektrolyten*

Seit Mitte der 90er Jahre ist das Poly-3,4-Ethylendioxythiophen (PEDOT) das Polymer der Wahl für viele der oben genannten Anwendungen und Untersuchungen. Dies liegt vornehmlich an seiner hohen Leitfähigkeit (Tabelle 1), der nahezu vollständig reversiblen Umladungscharakteristik und der guten chemischen Beständigkeit gegenüber Luftoxidation [Groe00]. Sowohl das Monomer (Baytron M<sup>®</sup>) als auch eine wässrige Polymerdispersion (Baytron P<sup>®</sup>) werden von der Fa. Bayer jährlich im Kilotonnen-Maßstab hergestellt und gehandelt. Mittlerweile ist auch ein wasserlösliches Oligomer des EDOT (Oligotron<sup>®</sup>) mit funktionalisierten Endgruppen bei der TDA Research Inc. kommerziell erhältlich ([www.tda.com](http://www.tda.com)).

Um die geringe Löslichkeit des Monomers EDOT in wässrigen Lösungen zu erhöhen und eine elektrochemische Polymerisation zu ermöglichen, wurden ionische [Sakm96] und nichtionische [Wink00a] Tenside dem Grundelektrolyten in geringer Konzentration als Solubilisatoren hinzugesetzt. Haegel et al. zeigten, dass eine Solubilisierung auch von sehr hohen EDOT-Gehalten in Mikroemulsionen bei Verwendung eines Niotensides möglich ist. Sie lieferten eine genaue Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften der Mikroemulsionen und

konnten die Elektropolymerisation von PEDOT aus diesem Medium unabhängig von der Zusammensetzung realisieren, jedoch ohne die für das PEDOT typische Redoxaktivität zu erhalten [Haeg01].

Aufbauend auf diesen vorläufigen Untersuchungen soll daher der Mechanismus der Elektropolymerisation aus sehr EDOT-reichen Mikroemulsionen im Detail untersucht und mit den mizellaren Emulsionen verglichen werden. Insbesondere ist der Dotierungsprozess der aus diesen Mikroemulsionen gebildeten Schichten von Interesse und es ist zu klären, welche Prozesse bei der Elektropolymerisation die deutlich reduzierte Redoxaktivität bedingen.

Inwieweit die EDOT-Mikroemulsion sich für eine Solubilisierung zusätzlicher Komponenten wie Metallsalze, Metallkomplexe oder Kolloide eignet und damit auch als Medium für die Abscheidung eines Metall-PEDOT Hybridmaterials mittels elektrochemischer Routinen, stellt einen weiteren anwendungsbezogenen Aspekt dieser Arbeit dar. Angestrebt ist die Darstellung eines platinmetallhaltigen PEDOT Komposites, von dem aufgrund der sowohl ionischen als auch elektronischen Ankopplung nanoskaliger Platin-Agglomerate eine messbare katalytische Aktivität, z.B. bezüglich der Wasserstoffreduktion oder Methanoxidation, zu erwarten ist.

#### *Dotierungsprozesse von Polythiophenen im aprotischen Elektrolyten*

Ein der anodischen Dotierung von ICPs analoger Prozess der n-Dotierung lässt sich bei ausreichender kathodischer Polarisierung und in einem geeigneten Elektrolyten durchführen. Der elektrochemische Prozess dieser kathodischen Dotierung ist in der Literatur für verschiedene Polythiophen-Derivate beschrieben [Levi00, Zott94] und verläuft mit einer Erhöhung der polymeren Leitfähigkeit, dem Austausch von Ionen und einem ausgeprägtem elektrochromen Verhalten. Das Auftreten von Photoströmen bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge ist ebenfalls bekannt [Kank95, Rote96]; die dem photoelektrochemischen Prozess zugrunde liegenden Veränderungen des ICPs sind hingegen noch unzureichend untersucht. Diese Arbeit gibt daher zunächst für die Polythiophene PBT (Polybithiophen), P3PhT (Poly-3-Phenylthiophen) und PBEDOT (Poly-3,4-(1,2-Dioxobenzo)-Thiophen) eine eingehende Analyse der elektrochemischen n-Dotierung, um dann ausgewählte Schichtsysteme photoelektrochemisch zu charakterisieren.

Darüber hinaus soll geklärt werden, ob sich der photoelektrochemische Prozess für eine direkte Mikrostrukturierung des Polymerfilmes bei fokussierter Bestrahlung nutzen lässt und inwieweit sich dieser Strukturierungsprozess in seiner Auswirkung auf den Polymerfilm von einer integralen Modifizierung unterscheidet.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elektronische und ionische Eigenschaften leitfähiger Polymere

Elektronisch leitfähige Polymere bestehen aus einem konjugierten, linearen  $\pi$ -Elektronensystem, dessen einfachster Vertreter das Polyacetylen ist [Shir01]. In diesen Systemen erfolgt eine energetische Relaxation zu alternierenden Bindungsabständen gemäß der Peierls-Verzerrung, die die Ausbildung einer elektronischen Bandlücke bewirkt und so das halbmetallische Verhalten der Polymere bestimmt (Abbildung 2-1).

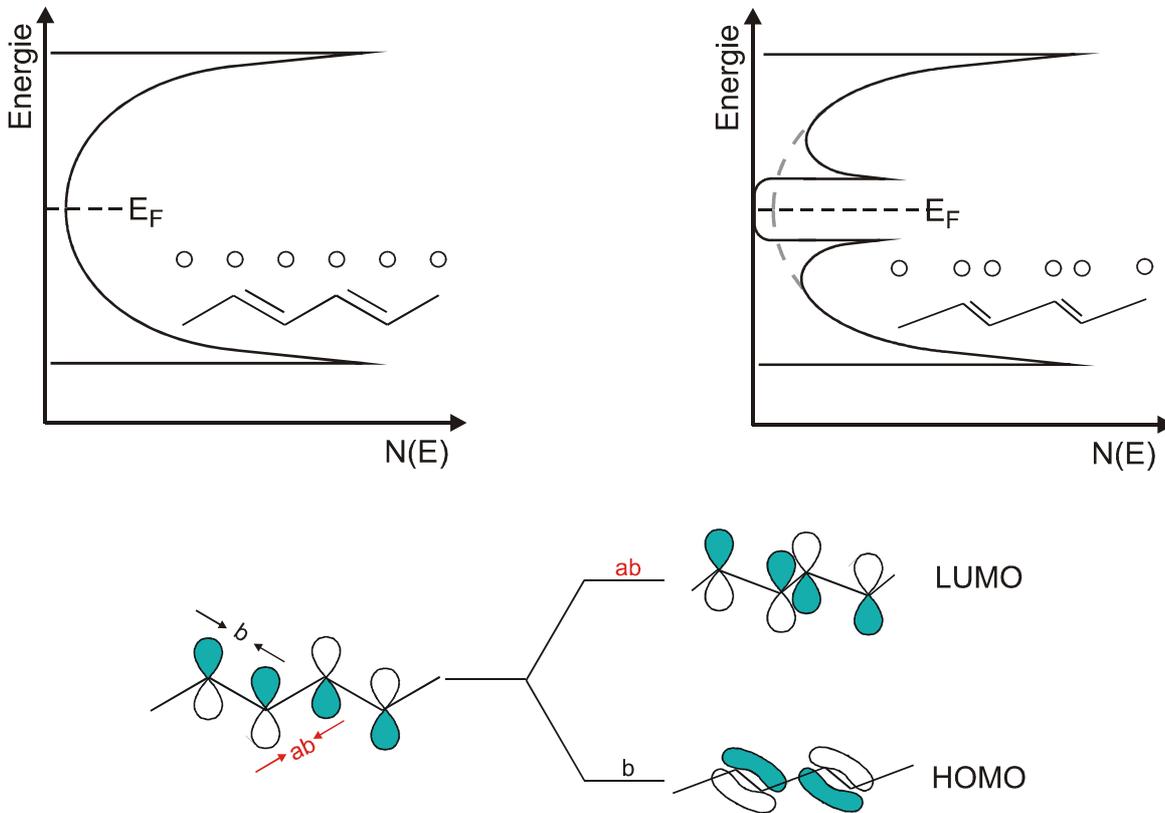
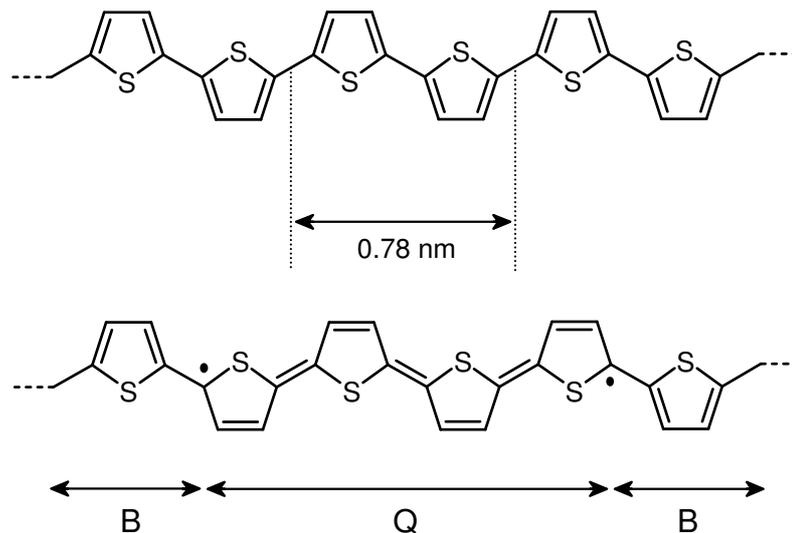


Abbildung 2-1

Entstehung der Bandlücke in konjugierten  $\pi$ -Systemen auf Grund der Peierls-Verzerrung. Schemazeichnung der Termdichte  $N(E)$  in Abhängigkeit der elektronischen Energie (oben) und entsprechende Orbitalbetrachtung der Peierls-Verzerrung (unten) mit der Hybridisierung in antibindenden  $ab$  und bindenden  $b$  Zustand.

Durch die Dotierung des Polymers wird die Fermi-Energie in Bereiche hoher Elektronendichte verschoben, so dass die Polymermatrix eine metallische Leitfähigkeit erhält. Die Korrelation von elektronischen Effekten und der chemischen Struktur der Polymerkette lässt sich anhand von

Defekten entlang der Polymerkette veranschaulichen, wie in Abbildung 2-2 dargestellt ist. So besitzt das Polythiophen einen nicht-entarteten Grundzustand in der S-anti Konformation und eine Domänenstruktur bestehend aus chinoiden (Q) und benzoiden (B) Bereichen im angeregten Zustand bzw. Defektzustand. Die chinoide Domäne besitzt die pro Wiederholungseinheit höhere Energie, so dass die Ausdehnung der Struktur auf wenige Monomereinheiten beschränkt bleibt.



**Abbildung 2-2**

**In der S-anti Konformation (oben) bilden zwei Thiophenringe die strukturelle Wiederholungseinheit im stereoregulären Polythiophen. Chinoide (Q) Domänen werden von benzoiden (B) Struktureinheiten begrenzt (unten). An den Domänengrenzen kann eine positive oder negative Dotierung der Polymerkette erfolgen [Fich99].**

Die Injektion von Ladungen und die Photogeneration von Ladungsträgern in der Polymerphase kann anhand des Domänenkonzeptes beschrieben werden. Für nicht-entartete Polymere mit zwei nichtentarteten Midgap-Zuständen liefert die p-Dotierung ein über das chinoide System delokalisiertes Radikalkation. Dieses Polaron mit dem Spin  $s = \frac{1}{2}$  und einer positiven Ladung  $q = +1$  geht als bindender Zustand aus der Hybridisierung einer positiv geladenen und einer neutralen Domänengrenze - eines so genannten Soliton/Antisoliton-Paares - hervor [Heeg01]. Bipolaronen entstehen bei erhöhten Polaronenkonzentrationen aus Relaxationsprozessen, bei denen zwei Polaronen unter Ausbildung einer Dikations verschmelzen. Das Quasiteilchen Bipolaron ist im Gegensatz zum Polaron spinlos und besitzt die Ladung  $q = +2$ . Der weitere die ICPs (Intrinsically Conducting Polymer) auszeichnende Dotierungsprozess verläuft über die Ausbildung von Midgap-Zuständen und Polaronenbändern (Abbildung 2-3). Diese Dotierung kann chemisch mit Reduktionsmitteln oder Oxidationsmitteln als auch elektrochemisch als kathodischer oder anodischer Prozess herbeigeführt werden.

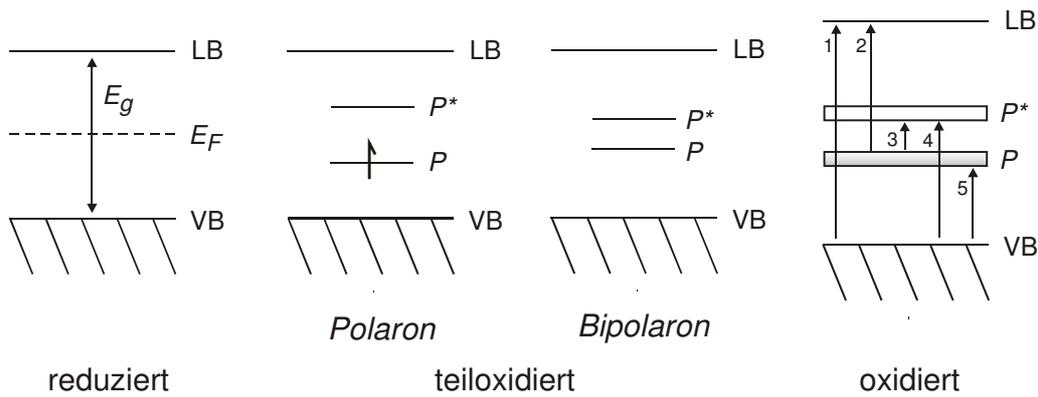


Abbildung 2-3

Entstehung von Interbandzuständen und Polaronenbändern im Zuge der anodischen Dotierung von ICPs. Direkter Bandübergang (1) sowie optische Anregungen von Polaronen (2, 3, 4, 5) und Bipolaronenübergängen (4, 5) im p-dotiertem Polythiophen.

Das Elektroneutralitätsprinzip bedingt, dass die Injektion von Ladungsträgern auf dem Polymergrundgerüst mit der Interkalation von Ladungsträgern verbunden ist. Die interkalierten Ladungsträger bilden entsprechend ihrer spezifisch ausgeprägten Coulomb- und Orbitalwechselwirkung mit den Ladungen auf der Polymerkette enge Ionenpaare oder erlauben eine weitreichende gegenseitige ionale Ladungsabschirmung entsprechend einer Solvatation in konzentrierten Lösungen\*. Je nach Natur der Ionen (Polarisierbarkeit / Ladungszahl) werden durch die Dotierung die physikalischen Grundeigenschaften der ICPs wie der maximale Dotierungsgrad und die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflusst. Darüber hinaus verleihen die in der Polymermatrix interkalierten Ionen und der Solvensanteil den ICPs typische Membraneigenschaften. Hierzu gehören die hohe ionische Leitfähigkeit im dotierten Polymer sowie ein weitgehend selektiver Ionenaustausch während des Dotierungsprozesses als auch die Ausbildung von Donnan-Potentialen in Kontakt mit einem Elektrolyten. Eine Ladungsinjektion in Polymerfilme gelingt in ultradünnen Schichten auch ohne die Interkalation von Ionen über die Ausbildung von Spiegelladungen und Raumladungsrandschichten typischerweise an Metall-ICP-Kontakten. Bei einer Trennung des Metall-Halbleiter-Kontaktes mit einer dünnen isolierenden Zwischenschicht können so durch Anlegung einer elektrischen Spannung Ladungen injiziert werden und die entstehenden Solitonen oder Polaronen spektroskopisch ohne den Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung mit Dotierungionen untersucht werden [Diar01, Geli00].

\* Aus dem Schichtbildungsfaktor für PBT von  $2.7 \text{ nm cm}^2/\text{mC}$  (Tabelle 1) und dem Dotierungsgrad von  $\gamma = 0.3$  berechnet sich eine formale Ionenstärke innerhalb des Polymerfilmes von  $I = 5 \text{ mol/l}$ .

Die Synthese leitfähiger Polymere erfolgt chemisch über oxidative Kupplungsreaktionen in homogener Lösung oder elektrochemisch als heterogene Phasengrenzreaktion an einer Elektrode. Unabhängig davon wird die Polymerisation durch die Oxidation des Monomers initiiert. Bei entsprechender Generationsrate und Konzentration der monomeren Radikalkationen entstehen in einer Kupplungsreaktion unter Abspaltung von Protonen Dimere, die wiederum oxidativ zu Radikalkationen umgesetzt werden. Das Fortschreiten dieser wiederholten oxidativen Kupplungsreaktion führt zur Bildung eines Polymerisates im Fall der chemischen Synthese und zur Ausbildung eines Polymerfilmes an der Elektrode bei der elektrochemischen Abscheidung. Die Effizienz der Schichtbildung ist bei der elektrochemischen Polymerisation stark von der Löslichkeit der Oligomere im Solvens und der Kupplungsrate von Radikalkationen in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche abhängig. Der  $(EC)_n$ -Mechanismus der Polymerbildung ist in Abbildung 2-4 als Folge von Elektronentransfer- und chemischen Kupplungsreaktionen dargestellt.

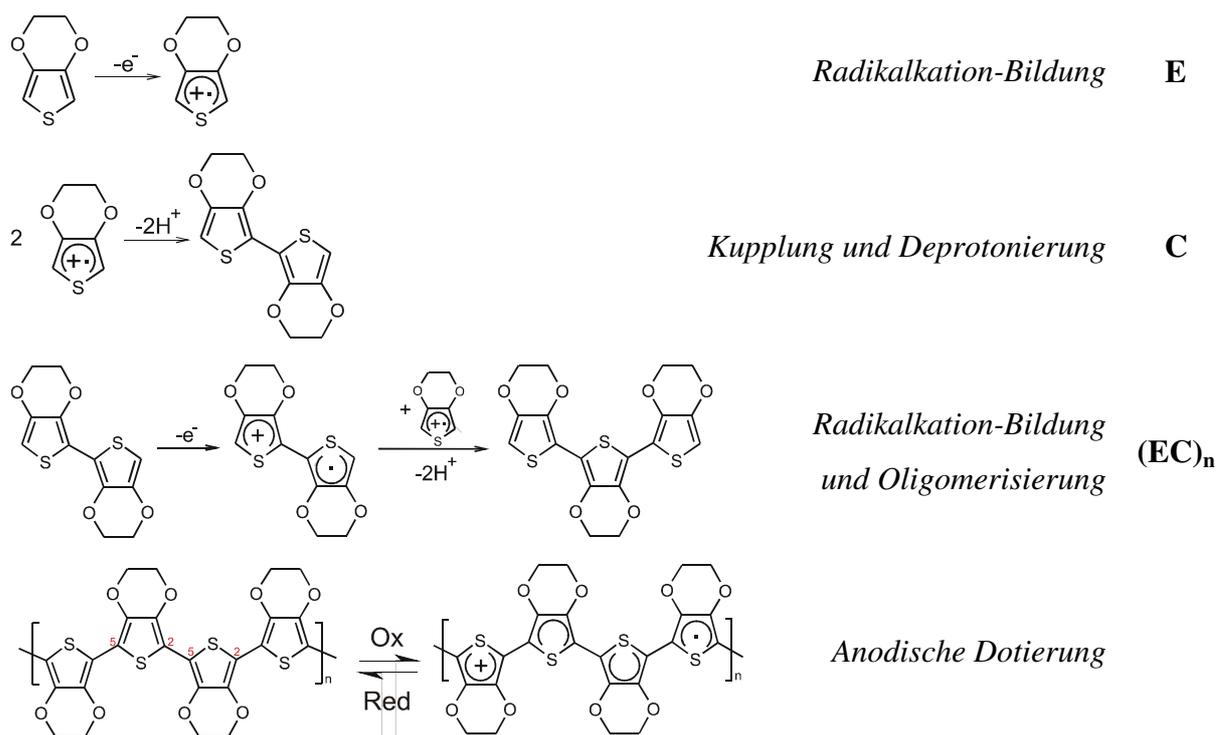
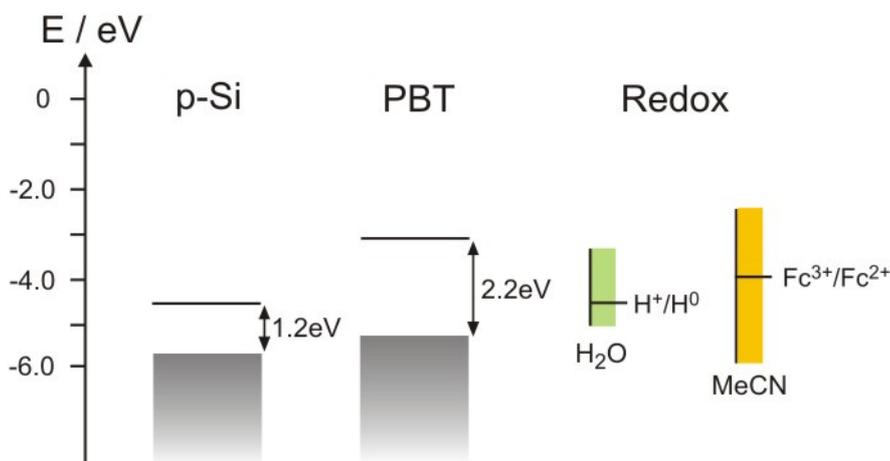


Abbildung 2-4

Reaktionsschema zur elektrochemischen Polymerisation von 3,4-Ethylenedioxy-Thiophen (EDOT) entsprechend heterogen elektrochemischer (E) und homogen chemischer (C) Folgereaktionen und zur anodischen Polymerdotierung.

Das elektrochemisch bei niedrigem anodischen Potential abgeschiedene ICP kann im monomerfreien Elektrolyten reversibel und potentialabhängig zwischen den dotierten leitfähigen und dem reduzierten halbleitenden Zustand geschaltet werden. Je nach den elektronischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials, dem Dotierungsgrad des ICPs und den Redoxspezies im Elektrolyten sind verschiedene stationäre Zustände möglich. Diese zeichnen sich in Abhängigkeit von der Polarisierung entweder durch Stoffumwandlungen und Stromfluss oder durch ein typisches Halbleiter- und Sperrverhalten der polymermodifizierten Elektrode aus\*. Die energetische Lage der Bandenergien für p-Si und Polybithiophen sowie den Stabilitätsbereich wichtiger Elektrolyte und typischer Redoxsysteme ist in Abbildung 2-5 dargestellt. Weitere elektronische Kenngrößen von ICPs wie elektrische Leitfähigkeit und Flachbandpotential sowie materialspezifische Eigenschaften wie Ladungsdichte und Schichtbildungsfaktor sind für typische Vertreter der leitfähigen Polymere in Tabelle 1 zusammengestellt.



**Abbildung 2-5**

**Bandenergien von halbleitendem p-Si und PBT sowie Energieniveaus von Redox-Systemen im wässrigen Medium und im aprotischen Lösemittel Acetonitril (Fc: Ferrocen). Die dargestellten nutzbaren Stabilitätsbereiche der Lösemittel beziehen sich auf den Leitelektrolyten NaClO<sub>4</sub> und Pt als Elektrodenmaterial [Hama03].**

\* Die Potentialverteilung innerhalb leitfähiger Polymere in Kontakt mit einem Elektrolyten wird von Vorotyntsev et al. in Abhängigkeit von der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit detailliert beschrieben [Voro???

Eigenschaft Polymer	$\frac{d_{\text{pol}}}{Q_{\text{pol}}} / \frac{\text{nm}}{\text{mC cm}^{-2}}$	$\frac{Q(\gamma_{\text{max}}^{+/-})}{m_{\text{pol}}} / \frac{\text{C}}{\text{g}}$	$\kappa_{\text{max}} / \frac{\text{S}}{\text{cm}}$	$U_{\text{FB}} / \text{V (SHE)}$	$E_{\text{g}} / \text{eV}$	Farbübergang Red → Ox
<b>PANI</b> <i>Anilin</i>	3.8 <sup>1</sup>	259 <sup>1</sup>	< 3 <sup>2*</sup>	0.90 <sup>3*</sup>	3.33 <sup>3</sup>	transparent → grün
<b>PPy</b> <i>Pyrrrol</i>	~3.7 <sup>1</sup> (MeCN, 1% H <sub>2</sub> O)	71 <sup>1#</sup> (PSS)	64 <sup>2*</sup> (Tosylat) 11 <sup>2*</sup> (LiClO <sub>4</sub> ) 8.3 <sup>3</sup> (Tosylat) 0.1 <sup>3</sup> (LiClO <sub>4</sub> )	~0.2 <sup>4</sup> -0.38 <sup>5*</sup>	2.6 <sup>6</sup>	dunkelgrün → schwarz
<b>PBT</b> <i>Bithiophen</i>	2.7 (PC) <sup>1</sup>	141 / 133 <sup>2</sup>	0.3-1 <sup>3</sup>	0.3-0.4 <sup>4</sup> 0.87 <sup>5*</sup>	2.0-2.2 <sup>6</sup>	rot → schwarz
<b>P3PhT</b> <i>3-Phenylthiophen</i>		135 / 96 <sup>1</sup>	0.5-0.9 <sup>2</sup>		2.0 <sup>3</sup>	rot → schwarz
<b>PEDOT</b> <i>3,4-Ethylendioxythiophen</i>	4.0 <sup>1*</sup>	216 / 15 <sup>2</sup>	0.2-13 <sup>3</sup> 150-180 / 400 <sup>4#</sup>	n.b.	1.6-1.7 <sup>4</sup>	schwarz → tiefblau

**Tabelle 1**

Wichtige Eigenschaftsmerkmale und physikochemische Kenngrößen für typische Vertreter elektrochemisch zugänglicher leitfähiger Polymere.

Alle Eigenschaften wurden, wenn nicht anders angegeben, im aprotischen Lösemittel Acetonitril (MeCN) nach elektrochemischer Polymerisation bestimmt.

PC Propylencarbonat

\* gemessen im wässrigen Elektrolyten

# Dotierung mit polymeren Anionen bzw. Massenanteil des Polystyrolsulfonat-Anions (PSS) in Berechnung einbezogen

PANI<sup>1,2,3</sup> [Kess90][Diar86, Diar87][Huan01]

PPy<sup>1,2,3,4,5,6</sup> [Sear96][Fan96][Kupi96][Paol94][Ramm99][Yang94]

PBT<sup>1,2,3,4,5,6</sup> [Seme00][Kara02][Popk03, Popk97][Morg95a][Fiku99][Salz98]

P3PhT<sup>1,2,3</sup> [Ferr98][Mart95][Yosh93]

PEDOT<sup>1,2,3,4</sup> [Wink00b][Kara02][Reyn98, Ahon00][Groe00, Goen02]

## 2.2 Impedanzspektroskopie (EIS) und Photoelektrochemie (IMPS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine frequenzabhängige Analyse des Phasengrenzwiderstandes einer Elektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten. Hierbei wird das elektrochemische System mit einer frequenzabhängigen Wechselspannung aus seinem Gleichgewichtszustand gebracht und der resultierende Reaktionsstrom gemessen. Die frequenzabhängige Reaktionsimpedanz  $Z$  definiert sich dabei wie folgt:

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 e^{i\varphi} \quad \text{G-2.1}$$

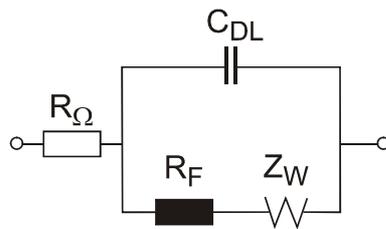
- mit  $U_0$ : Spannungsamplitude der überlagerten sinusförmigen Wechselspannung  
 $I_0$ : Amplitude des Reaktionsstromes  
 $\varphi$ : Phasenunterschied zwischen Strom und Spannungssignal

Diese Phasengrenzimpedanz setzt sich zusammen aus einer Doppelschichtkapazität  $C_{DL}$  der Elektrode und einer Faraday-Impedanz  $Z_F$ , die den Elektronentransport über die Phasengrenze beschreibt. Im elektrischen Ersatzschaltbild liegen diese Impedanzen parallel zueinander, zusätzlich muss der Gesamtstrom über den nicht kompensierten Elektrolytwiderstand  $R_\Omega$  fließen, welcher einen seriellen Widerstand darstellt. Die messbare Gesamtimpedanz  $Z_G$  des untersuchten elektrochemischen Systems erschließt sich daher in dieser allgemeinen Form:

$$Z_G = R_\Omega + Z(\omega) = R_\Omega + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + i\omega C_{DL}} \quad \text{G-2.2}$$

- mit  $R_\Omega$  Elektrolytwiderstand [ $\Omega$ ]  
 $Z_F$  Faraday-Impedanz [ $\Omega$ ]  
 $C_{DL}$  Doppelschichtkapazität [F]

Die quantitative Analyse der Impedanzspektroskopie anhand geeigneter physikalischer Modelle zum Elektronen- und Stofftransport gelingt unter anderem indem für die Faraday-Impedanz eine Serienschaltung des Ladungstransferwiderstandes  $R_F$  mit der so genannten Warburg-Impedanz  $Z_W$ , die das Frequenzverhalten des über Diffusionsprozesse bestimmten Massentransportes beschreibt, postuliert wird (Abbildung 2-6).



**Abbildung 2-6**  
**Randles-Circuit als Serienschaltung der Faraday-Impedanz  $Z_F$  aus Ladungstransferwiderstand  $R_F$  und Warburg-Impedanz  $Z_W$ .**

In einer ersten Näherung kann der Ladungstransferwiderstand  $R_F$  gemäß der Butler-Volmer-Beziehung mit  $R_F = \frac{RT}{zFi_0}$  angegeben werden, wobei die Austauschstromdichte  $i_0$  auch aus Polarisationskurven experimentell leicht zugänglich ist. Die Warburg-Impedanz zeigt für diffusionsbestimmte Elektrodenprozesse\* folgende Frequenzabhängigkeit:

$$Z_W(\omega) = \sigma \omega^{-1/2} - i \cdot \sigma \omega^{-1/2} \quad \text{G-2.3}$$

mit  $\sigma$ : Warburg-Konstante

$$\sigma = \left( \frac{RT}{(nF)^2} \right) \cdot \left( \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{D} \cdot C_0} \right) \quad \text{G-2.4}$$

D: Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]

$C_0$ : Konzentration der redoxaktiven Spezies [ $\text{mol}^{-1}$ ]

In der Nyquist-Darstellung der Gesamtimpedanz dieses in der Literatur unter *Randles-Circuit* bekannten Ersatzschaltbildes (Abbildung 2-6) ergibt sich je nach der Dominanz der Einzelimpedanzen ein charakteristischer Verlauf aus dem die reaktionsbestimmenden elektrochemischen Größen auch graphisch abgeleitet werden können (Abbildung 2-7).

\* G-2.3 gilt nur für einen semi-infiniten Diffusionsprozess und bei identischer Konzentration sowie gleichem Diffusionskoeffizienten und Durchtrittsfaktor der reduzierten und oxidierten Spezies.

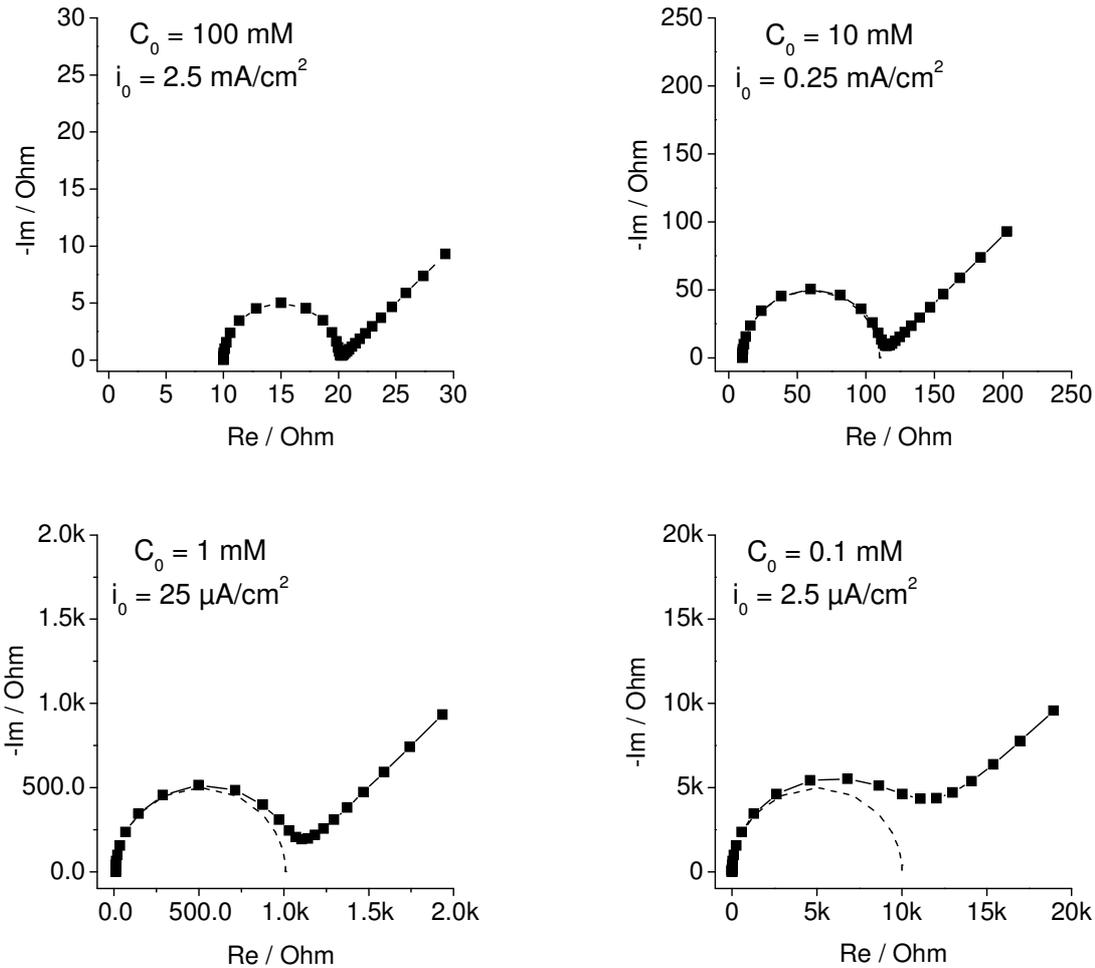


Abbildung 2-7

Nyquist-Darstellung des Übergangs von einer durchtrittskontrollierten zu einer massentransportlimitierten Elektronentransferreaktion (ETR) mit abnehmender Konzentration der redoxaktiven Spezies.  $C_{ox} = C_{red} = C_0$ ; Faradayscher Widerstand  $R_F = 10, 10^2, 10^3, 10^4 \Omega$ ; Doppelschichtkapazität  $C_{dl} = 10 \mu F cm^{-2}$ , Elektrolytwiderstand  $R_{el} = 10 \Omega$ ;  $0.06 \text{ Hz} < f < 6 \text{ MHz}$ ; "Randles Circuit".

Analog kann eine Analyse impedanzspektroskopischer Daten anhand von Ersatzschaltbildern auch auf polymermodifizierte Elektroden übertragen werden, wenn geeignete physikalische Modelle der Einzelelemente zugrunde gelegt sind. Allerdings zeigen intrinsisch leitfähige Polymere (ICP) in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad also entsprechend ihrer in weiten Bereichen schaltbaren elektronischen und ionischen Eigenschaften ein deutlich differenziertes Impedanzverhalten. Im dotierten und elektrisch leitfähigen Zustand kann die Polymerelektrode als eine Serienschaltung von Elektrolyt- und Polymerwiderstand mit einer Pseudokapazität angesehen werden (Abbildung 2-8a).

Die Pseudokapazität  $C_{\text{Pseudo}}$  liegt im volldotierten Zustand in der Größenordnung von mehreren  $\text{mFcm}^{-2}$  \*. Für das jeweilige Elektrodenpotential und den Elektrolyten ist die Pseudokapazität ein direktes Maß für das differentielle Dotierungsverhalten und ist damit eine für Batterieanwendungen charakteristische Materialgröße. Das Ersatzschaltbild für den neutralen oder teildotierten Polymerzustand hingegen stellt im Prinzip ein „*Randles Circuit*“ dar, der um eine Pseudokapazität  $C_{\text{Pseudo}}$  und einen parallelen Schichtwiderstand  $R_P$  erweitert ist (Abbildung 2-8b). Dieser zusätzliche Schichtwiderstand berücksichtigt das Vorliegen von „Kriechströmen“, z.B. die Reduktion von gelöstem Luftsauerstoff an der elektrolytseitigen Polymerphasengrenze.

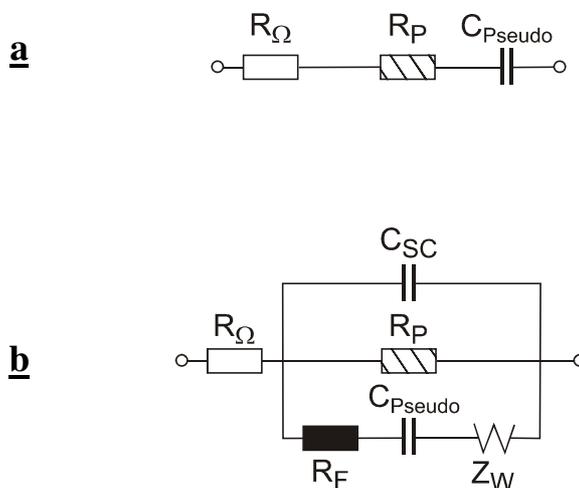


Abbildung 2-8

Ersatzschaltbilder für ICPs im dotierten und leitfähigen (a) sowie im undotierten und halbleitenden (b) Zustand.

Im halbleitenden Zustand gilt für die Polymerkapazität  $C_{\text{SC}}$  gemäß Mott-Schottky näherungsweise:

$$C_{\text{SC}} = \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon_{\text{SC}}N_{\text{A}}}{2\phi_{\text{SC}}}} \quad \text{G-2.5}$$

Die Warburg-Konstante  $\sigma$  und der Diffusionskoeffizient der Polaronen bzw. der Ladungsträger stehen in folgenden proportionalen Zusammenhang:

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{D_{\text{A}} \cdot N_{\text{A}}}} \quad \text{G-2.6}$$

Die Kapazität  $C_{\text{SC}}$  im Bereich von wenigen  $\mu\text{Fcm}^{-2}$  \* erstreckt sich hierbei über die Raumladungsrandschicht des polymeren Halbleiters oder im vollständig reduzierten Zustand über die gesamte Polymerschicht, so dass für diesen Grenzfall ein einfaches Kondensatormodell das Kapazitätsverhalten der Polymerschicht beschreibt. Im teildotierten Polymerzustand kann die Potentialabhängigkeit dieser Schichtkapazität analog einer Mott-Schottky Analyse z.B. zur Bestimmung des Flachbandpotentials oder der Ladungsträgerkonzentration im Polymerfilm ausgewertet werden (Abbildung 2-8b). Die Diffusion dieser Ladungsträger im Polymerfilm wird von der Warburg-Impedanz quantitativ wiedergegeben.

\* Die quantitativen Angaben beziehen sich auf typische Werte und Größenordnungen für Polymerfilme mit Schichtdicken im sub- $\mu\text{m}$  bis  $\mu\text{m}$ -Bereich.

Ebenfalls charakteristisch für die halbleitenden Eigenschaften der ICPs, den Stofftransport innerhalb der Polymermatrix und der Durchtrittsreaktion an der Phasengrenze Polymer/Elektrolyt sind die im vollständig undotierten oder teildotierten Zustand bei Bestrahlung gemessenen Photoströme. Neben einer rein potentiostatischen /-dynamischen Betrachtung und quantitativen Analyse gemäß dem Butler-Gärtner Modell\* liefert die frequenzabhängige Photostromanalyse zusätzlich kinetische Daten der zugrunde liegenden Photoreaktion. Bei dem sich aus der Impedanzspektroskopie (EIS) ableitenden Messprinzip IMPS (*Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy*) wird eine Halbleiterelektrode unter potentiostatischen Bedingungen von einer intensitätsmodulierten Lichtquelle bestrahlt. Die Modulation erfolgt dabei entweder über einen mechanischen Chopper oder mittels Kerr-Zelle, die über eine sinusförmige Spannungsquelle optisch transparent oder lichtundurchlässig geschaltet wird. Die Intensität des resultierenden sinusförmigen Photostroms und sein charakteristischer Phasenunterschied wird in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz mit Hilfe der Lock-In Technik erfasst. Die Frequenzanalyse der Photoimpedanzen zum Dotierungsprozess von leitfähigen Polymeren wird im Folgenden kurz beschrieben. Weitere Einzelheiten zu dieser Technik und zur quantitativen Analyse finden sich bei Peter et al. sowie bei Rotenberg et al. [Pete90, Rote91a, Rote91b].

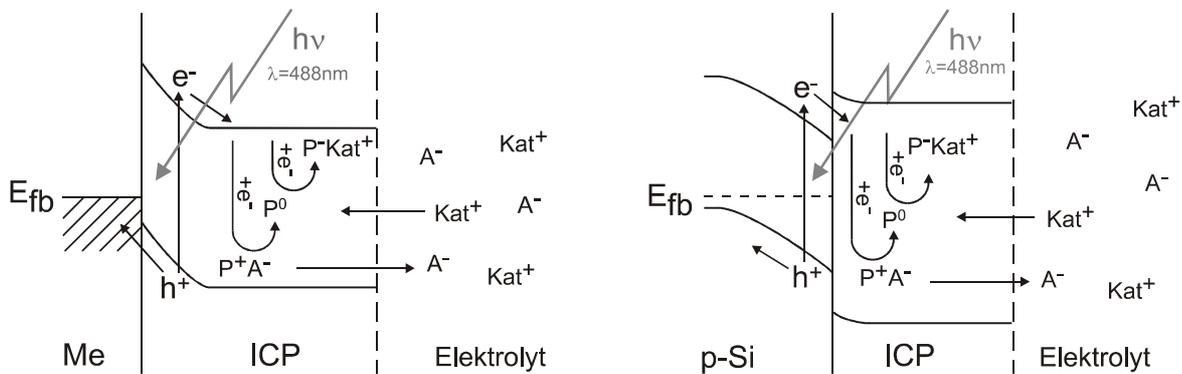


Abbildung 2-9

**Bändermodell zur photostimulierten n-Dotierung von ICPs auf metallischen (oben) und halbleitenden (unten) Substraten.**

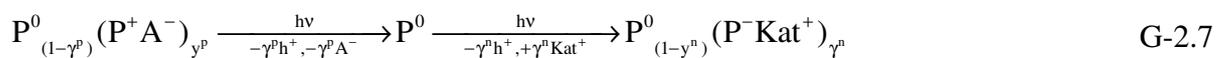
\* Quantitativer Zusammenhang zwischen dem Photostrom eines Halbleiters und dem angelegtem Potential gemäß

$$\text{Butler-Gärtner } i_{\text{photo}} = e \cdot J_0 \cdot \epsilon_A \cdot \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_A}} \cdot (U - U_{\text{Fb}}) \quad \text{mit } J_0 : \text{Photonenflußdichte [cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{] und}$$

$\epsilon_A$  : Absorptionskoeffizient [cm<sup>-1</sup>]

Der während der Bestrahlung einer ICP-modifizierte Elektrode messbare Photostrom bewirkt für den Fall, dass ein Elektronentransfer an der Phasengrenze Polymer / Elektrolyt unterbleibt, die Dotierung des Polymerfilmes selbst (Abbildung 2-9).

Die Ladungsträger werden dabei im halbleitenden Polymer oder in einem halbleitenden Substrat erzeugt, im Bereich der Raumladungsrandschicht getrennt und entsprechend des elektrischen Potentialgradienten transportiert. Daraufhin findet in der Polymerphase eine Relaxation der photogenerierten Ladungsträger zu Midgap-Zuständen also lokalisierten Polaronen-Termen statt, so dass eine Dotierung der Polymerphase gemäß der folgenden Reaktionsgleichung resultiert:

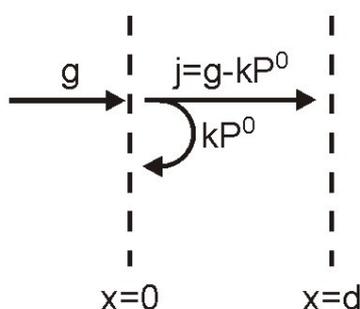


Besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Photodotierung in der Diffusion der Polaronen in der Polymermatrix, so ist das zweite Ficksche Gesetz grundlegend für die Größe und die Frequenzabhängigkeit des Photostroms bei modulierter Bestrahlung.

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = i\omega P \quad G-2.8$$

mit P:      Zeitabhängige Polaronenkonzentration [mol/cm<sup>3</sup>]  
 $P = P_0 \cdot e^{-i\omega t}$

Der Photostrom  $j_{\text{photo}}$  der Polymerdotierung ergibt sich aus dem im Bereich der Raumladungsrandschicht in die Polymerphase eintretenden Photogenerationsstrom  $g$  reduziert um die entsprechende Rückreaktionsrate  $k_0$  der dotierten Spezies  $P^0$ . Auf Grundlage dieser Bilanz zum Photostrom  $j_{\text{photo}}$  können folgende Randbedingungen für die Differentialgleichung bei finiter Diffusion festgelegt werden (Abbildung 2-10):



Photostrombilanz:

$$j_{\text{photo}} = g - k_0 P|_{x=0} \quad G-2.9$$

Randbedingungen:

$$(I) \ x = 0: \ g = -D \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_{x=0} + k_0 P|_{x=0} \quad G-2.10$$

$$(II) \ x = d: \ P|_{x=d} = 0 \quad G-2.11$$

Abbildung 2-10

Schemabild zur Photostrombilanz bestehend aus Generationsstrom  $g$  und Geschwindigkeit der Rückreaktion  $kP^0$  einschließlich der Randbedingungen an den Polymerphasengrenzen.

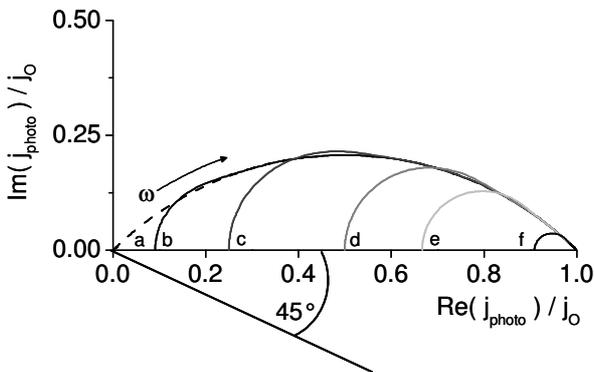
Für die spezielle Lösung der Differentialgleichung resultiert folgender Zusammenhang, wobei die Extrapolation des Realteils des komplexen Photostromes auf unendliche Messfrequenz den Photogenerationsstrom liefert:

$$j_{\text{photo}} = g \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \sqrt{i\omega\tau} \cdot \text{ch}\left(\sqrt{\frac{i\omega}{D}} \cdot d\right)} \right) \quad \text{mit } \tau = \frac{D}{k_0^2} \quad \text{G-2.12}$$

$$\text{Re}(j) \Big|_{\omega=\infty} = g \quad \text{G-2.13}$$

$$\text{Re}(j) \Big|_{\omega=0} = g \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + D/(k_0 d)} \right) \quad \text{G-2.14}$$

Eine Darstellung des komplexen Photostromes bei Diffusionskontrolle des Dotierungsprozesses ist über den gesamten Frequenzbereich gemäß Gleichung 2.8 in Abbildung 2-11 wiedergegeben. In dieser Cole-Cole Darstellung wird ein idealer um  $\varphi = 45^\circ$  gekippter Halbkreis lediglich bei hoher Polymerfilmdicke, schneller Rückreaktion und gehemmter Diffusion realisiert [Seme99]. Der Realteil bei sehr niedrigen Frequenzen  $\text{Re}(j_{\text{photo}}) \Big|_{\omega=0}$  entspricht dem stationären Photostrom für den Fall einer unmodulierten Bestrahlung der Polymerelektrode (Abbildung 2-11).



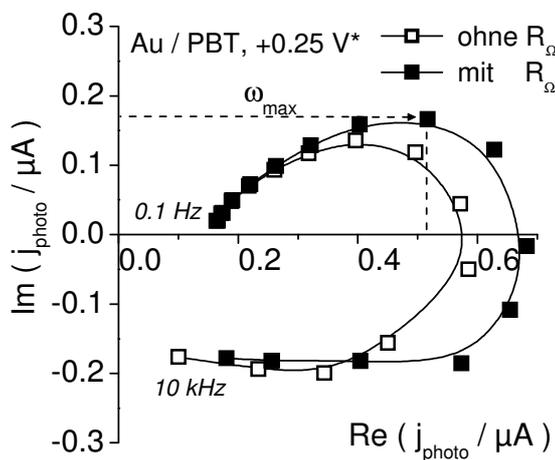
**Abbildung 2-11**  
**Darstellung der Frequenzabhängigkeit des komplexen Photostromes  $j_{\text{photo}}$  im Zeigerdiagramm.**  
**Effekt der finiten Diffusion bei endlicher Schichtdicke  $d$ .**  
**a**  $k_0 d / D = \infty$     **b**  $k_0 d / D = 10$   
**c**  $k_0 d / D = 3$     **d**  $k_0 d / D = 1$   
**e**  $k_0 d / D = 0.5$     **f**  $k_0 d / D = 0.1$

Die quantitative Beschreibung der Frequenzabhängigkeit des Photostromes aus Gleichung 2.8 kann für eine qualitative Auswertung der Messergebnisse in folgende allgemeine Form überführt werden:

$$j_{\text{photo}} = g \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \right) \quad \text{mit } 0.5 \leq \alpha \leq 1 \quad \text{G-2.15}$$

Dabei liefert ein diffusionskontrollierter Photoprozess einen Alpha-Wert von  $\alpha = 0.5$ , wohingegen ein über den Ladungstransfer bestimmter Reaktionsverlauf ein  $\alpha = 1$  bedingt.

Abweichungen von diesem idealen Verhalten treten besonders dann auf, wenn ein uneinheitlicher Reaktionsweg vorliegt und eine nicht vollständige Kompensation des Elektrolytwiderstandes gewährleistet ist [Pete90]. Experimentell kann der IR-Verlust jedoch nicht vollständig unterdrückt werden, so dass besonders bei hohen Frequenzen der Photostrom der Lichtintensität nachfolgt (Abbildung 2-12). Zur kinetischen Auswertung der IMPS-Daten gemäß G-2.11 wurde daher stets die Messfrequenz  $\omega_{\text{max}}$  bei maximalem Imaginärteil des Photostromes  $j_{\text{photo}}$  herangezogen und zugleich aus dem Realteil bei  $\omega_{\text{max}}$  der Photogenerationsstrom  $g$  angenähert.



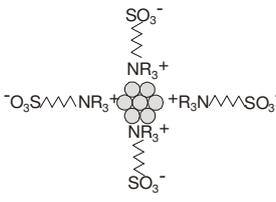
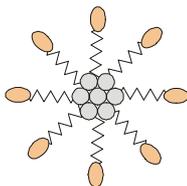
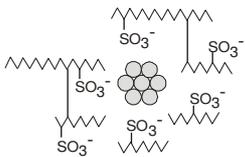
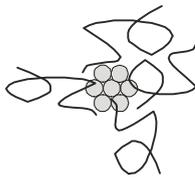
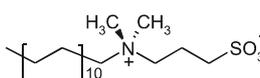
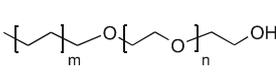
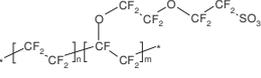
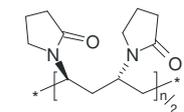
**Abbildung 2-12**

**Experimentelle IMPS-Daten eines PBT-beschichteten Goldsubstrates mit und ohne Kompensation des Elektrolytwiderstands.**

### 2.3 Physikochemische Grundlagen kolloidaler Systeme

Als kolloidales System werden diskrete Strukturen aus assoziierten Einzelmolekülen und -atomen im Nanometer- bis Submikrometermaßstab in einer kontinuierlichen Volumenphase bezeichnet. Entsprechend ihrer Zusammensetzung werden die kolloidalen Systeme in Molekül-, Assoziations- und Dispersionskolloide eingeteilt. Dabei unterscheidet man zwischen flüssig/flüssig Systemen wie den Emulsionen und Mikroemulsionen und zwischen fest/flüssig Systemen den Suspensionen und Dispersionen. Aufgrund der nanodispersen Verteilung einer Substanz in einer homogenen Phase besitzen kolloidale Systeme eine extrem große sogenannte „innere“ Grenzfläche. Kolloidale Systeme sind daher bestrebt diese Grenzfläche durch Koagulation zu minimieren und können meist nur kinetisch stabilisiert werden.

Als Stabilisatoren werden üblicherweise grenzflächenaktive Tenside oder Polymere eingesetzt. Prinzipiell lassen sich Stabilisatoren kolloiddisperser Systeme entsprechend ihrer chemischen Struktur klassifizieren. Die Tenside, deren polarer Molekülteil aus einer ionischen funktionellen Gruppe besteht, sind dabei zu unterscheiden von den nichtionischen Amphiphilen, die als Niotenside bezeichnet werden. Nichttensidische Systeme zur Stabilisierung von Dispersionen und Emulsionen sind Polymerlösungen, wobei auch hier zwischen den ionischen Polyelektrolyten und den Polymeren mit nichtionischen Funktionalitäten unterschieden wird. Eine Übersicht über typische Vertreter der verschiedenen Stabilisatoren für metallische Dispersionskolloide ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Stabilisatoren			
Tenside		Polymere	
 <p>Zwitterion</p>	 <p>Niotensid</p>	 <p>Polyelektrolyt</p>	 <p>Polymer</p>
 <p>Sulfobetain</p>	 <p>Polyethoxyalkylether</p>	 <p>Nafion®</p>	 <p>Polyvinylpyrrolidon</p>

**Tabelle 2**  
**Übersicht über Tensid- und Polymertypen für die Darstellung von Dispersionskolloiden [Lope02].**

Tenside besitzen wegen ihrer amphiphilen Molekülstruktur zudem die Fähigkeit zur Mizellaren Selbstorganisation. Die Konzentration bei der die Einzelmoleküle Mizellen ausbilden ist eine für das Tensid charakteristische Größe\*, sie liegt meist im millimolaren Bereich. Oberhalb dieser kritischen Mizellkonzentration formieren sich im Lösemittel bei weiterer Tensidzugabe größere Assoziationskolloide wie Stäbchenmizellen oder lyotrope Phasen (Abbildung 2-13).

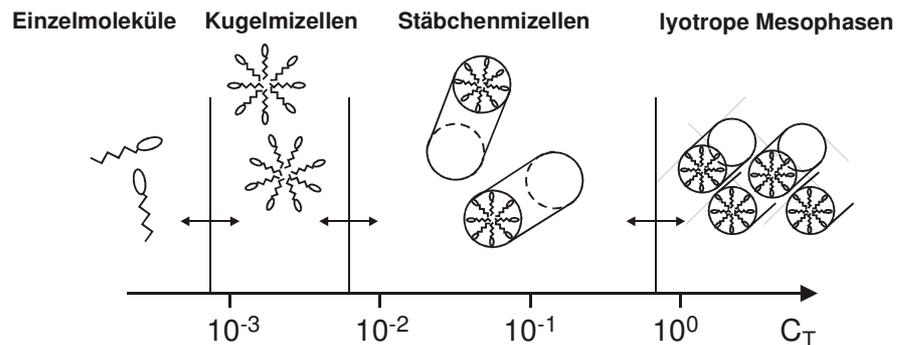


Abbildung 2-13

Übergang von Einzelmolekülen zu Mizellaggregaten und Tensidphasen in den typischen Konzentrationsbereichen [Dörf94].

Für die Vorhersage von Solubilisierungseigenschaften von Tensiden und Tensidmischungen hat sich der HLB-Wert als empirische Größe bewährt. Der HLB-Wert (*hydrophilic-lipophilic-balance*) ist dabei das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Anteilen gewichtet nach der Molekülmasse:

$$\text{HLB} = 20 \left( 1 - \frac{M_h}{M} \right) \quad \text{G-2.16}$$

mit  $M_h$ : Molmasse des hydrophilen Tensidteils [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$M$ : Molmasse des Tensides [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

\* Critical Micellar Concentration (CMC); für nichtionische Tenside der Polyoxoethylalkylether liegt sie im Bereich von  $10^{-4}$  M [Mair00, Balz91, Mura97].

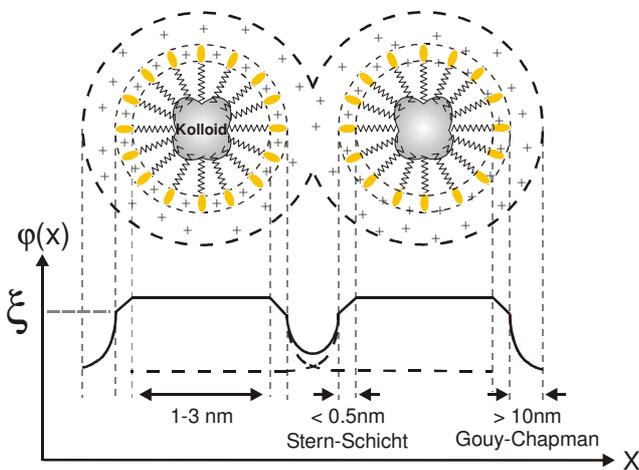
Tendenziell kann über den HLB-Wert z.B. das Emulgatorverhalten eines Tensides empirisch bewertet werden, wie es in Tabelle 3 dargelegt ist.

HLB-Wert des Tensides	Verwendungszweck
1,5 - 3	Antischaummittel
3 - 8	W/O Mikroemulsionen
7 - 9	Netzmittel
8 - 18	O/W Mikroemulsionen
13 - 15	Waschaktive Stoffe
12 - 18	Lösungsvermittler für wässrige Systeme

**Tabelle 3**  
**Zuordnung von HLB-Werten und Tensidapplikationen [Dörf94].**

*Dispersionen*

Dispersionen sind feindisperse Verteilungen von Festkörpern in Flüssigkeiten mit einer Primärpartikelgröße im Nanometerbereich. Derartige Lösungen sind auch bei Zugabe von Tensiden oder Polymeren thermodynamisch nicht stabil und neigen zur Sedimentation des Feststoffes in Form agglomerierter Primärpartikel. Die Natur der elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze Primärpartikel / Elektrolyt ist die Ursache einer kinetischen Stabilisierung der Kolloide auf Grund elektrostatischer Abstoßungspotentiale (Abbildung 2-14). Eine zusätzliche tensidische Schutzhülle erhöht die Stabilität dadurch, dass sie den minimalen Partikelabstand erhöht und damit die kurzweitreichenden attraktiven Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln erniedrigt.



**Abbildung 2-14**

**Stabilisierung kolloidaler Partikel über die Repulsion der diffusen elektrochemischen Doppelschichten.**  
**Die elektrostatische Abstoßungsenergie  $E_A$  von Dispersionskolloiden für sich annähernde sphärische Partikel entspricht ungefähr:**

$$E_A(r) = ze \phi_{HHL} e^{-Kr} \tag{G-2.17}$$

mit

$\phi_{HHL}$  : Doppelschichtpotential

r : Partikelabstand

K : konzentrationsabhängige Konstante

Die mathematische Behandlung der Abstoßungsenergie  $E_A$  zwischen zwei Dispersionskolloiden ist in der DLVO-Theorie gegeben. Hierbei nimmt die Abstoßungsenergie und damit die Stabilität der Dispersion mit ansteigendem elektrischen Doppelschichtpotential  $\phi_{\text{HHL}}$ , abnehmendem Partikelabstand  $r$  und sinkender Ionenkonzentration  $n_0$  zu:

$$E_A(r) = \frac{\epsilon R}{2} \phi_{\text{HHL}} \ln(1 + e^{-\chi r}) \quad \text{G-2.18}$$

- mit  $\epsilon$ : Dielektrizitätskonstante [ $\text{AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$ ]  
 $\phi_{\text{HHL}}$ : Doppelschichtpotential [mV]  
 $R$ : Partikelradius [nm]  
 $r$ : Abstand der Partikeloberflächen [nm]  
 $\chi$ : Reziproker Debye-Hückel Parameter [ $\text{nm}^{-1}$ ]

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi n_0 z^2 e^2}{\epsilon k T}} \quad \text{G-2.19}$$

- mit  $n$ : Anzahldichte der Ionen [ $\text{cm}^{-3}$ ]  
 $z$ : Ionenwertigkeit  
 $k$ : Boltzmann-Konstante [ $\text{JK}^{-1}$ ]

Dies bedeutet, dass die Agglomeration und damit die Sedimentation durch hohe Ionenstärken begünstigt wird und die Ausflockung ausgelöst werden kann. Der Verlauf der Gesamtenergie bestehend aus Dispersionsenergien (Attraktion) und Coulomb-Wechselwirkungen (Repulsion) ist als Funktion des Partikelabstandes in Abbildung 2-15 dargestellt. Insgesamt resultiert eine energetische Barriere, die die Dispersion kinetisch stabilisiert und so die Ausbildung von Agglomeraten verhindert.

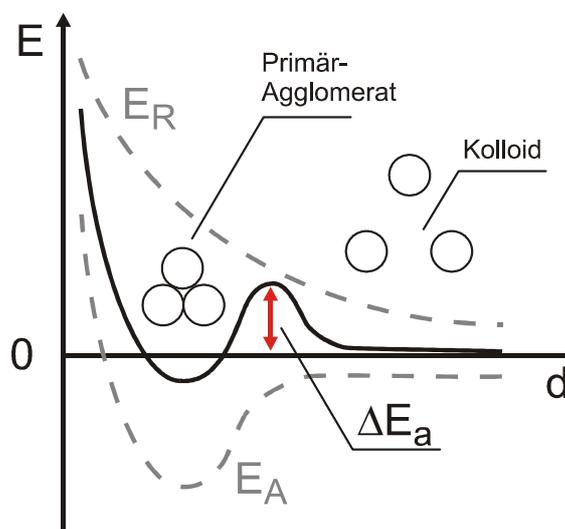


Abbildung 2-15

**Energiediagramm zur kinetischen Stabilisierung kolloidaler Partikel gemäß der DLVO-Theorie.**

$\Delta E_a$ : Energiebarriere der Primär-Agglomeration / Koagulation

$E_R$ : Repulsionsenergie gemäß G-2.14

$E_A$ : London-Anziehungspotential  $\sim 1/d^2$

Eine sterische Stabilisierung wird von Polymerlösungen vermittelt, in denen Polymeradsorbate das gegenseitige Durchdringen der polymeren Schutzhüllen verhindern (Abbildung 2-16). In diesem Fall wird die attraktive Wechselwirkungsenergie von einem Entropieverlust bei der Polymerkettendurchdringung überkompensiert. Allerdings kann bei nicht vollständiger Polymerbelegung der Kolloide also bei zu niedriger Polymerkonzentration eine Agglomeration und Ausflockung durch Überbrückung von Kolloiden ausgelöst werden. Die Konzentration der Polymerlösung und der Bedeckungsgrad der Kolloidpartikel ist daher von entscheidender Bedeutung für die Stabilität der Dispersionen.

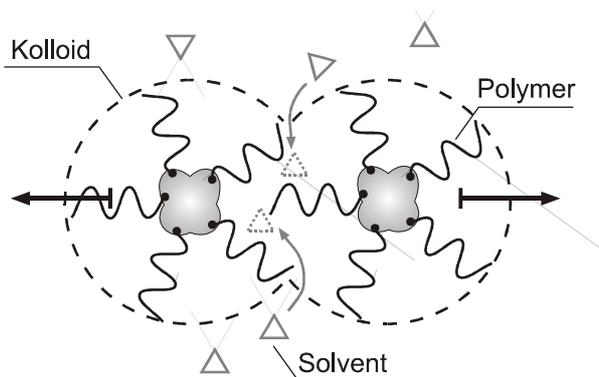


Abbildung 2-16

**Stabilisierung kolloidaler Partikel aufgrund sterischer und osmotischer Effekte bei der Kettenstauchung und – durchdringung der polymeren Adsorbathülle.**

### *Mikroemulsionen*

Mikroemulsionen stellen thermodynamisch stabile Dispersionen aus mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Phasen und einem Tensid als Lösungsvermittler dar. Derartige Lösungen bilden sich beim Mischen der Komponenten spontan und stellen ein optisch transparentes Medium dar. Im thermodynamisch definierten System Mikroemulsion wird die Koaleszenz der Tröpfchen und damit eine Phasenseparation durch Temperaturerhöhung oder – erniedrigung ausgelöst (Abbildung 2-17). Ähnlich den Feststoff-Dispersionen kann die Größe der Primärpartikel oder in diesem Fall der Primärtröpfchen nur wenige Nanometer betragen. In Abhängigkeit vom Massenverhältnis der zu mischenden Komponenten spricht man von einer Öl-in-Wasser (O/W) Mikroemulsion bei niedrigem Ölgehalt und entsprechend von einer Wasser-in-Öl (W/O) Mikroemulsion mit inverser Mizellstruktur bei niedrigem Wassergehalt.

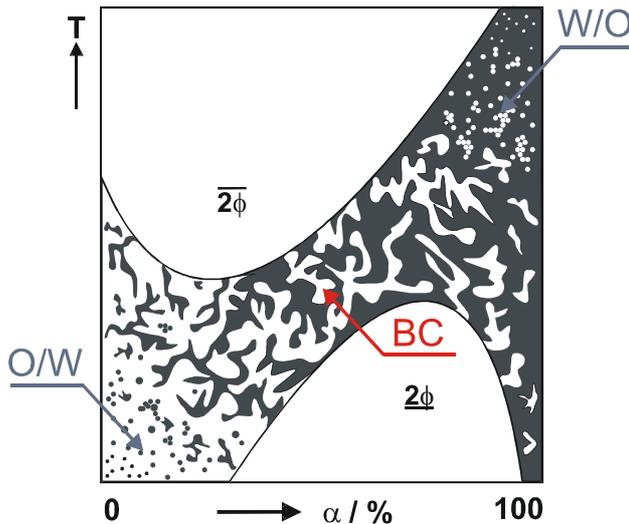


Abbildung 2-17

Darstellung des temperaturabhängigen Phasenverhaltens typischer Mikroemulsionen als Funktion des Ölgehaltes. Die innere Struktur der stabilen Mikroemulsion ist ebenfalls in Abhängigkeit des Massenbruchs schematisch dargestellt.

$$\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}}} \quad \text{G-2.20}$$

Im Übergangsbereich liegt das Gebiet der bikontinuierlichen Mikroemulsion, in dem koexistierende, pseudokontinuierliche Wasser- und Ölphasen nebeneinander vorliegen. Solchen bikontinuierlichen Mikroemulsionen liegt eine schwammartige Domänenstruktur zugrunde, bei der sich einzelne Domänen über mehrere hundert Nanometer erstrecken und das Tensid in der Grenzfläche zu beiden Pseudophasen angereichert ist (Abbildung 2-18).

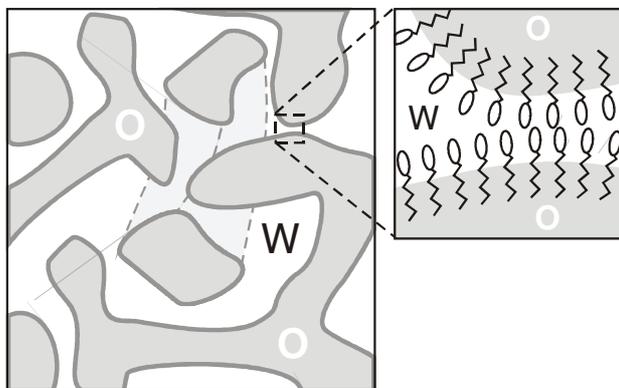


Abbildung 2-18

Modellstruktur von bikontinuierlichen Mikroemulsionen bestehend aus pseudokontinuierlichen Wasser- und Öl-Domänen.

Das isotherme Phasenverhalten von Mikroemulsionen wird in ternären Phasendiagrammen dargestellt. Die Stabilitätsbereiche der in dieser Arbeit eingesetzten Mikroemulsion bestehend aus dem hydrophoben, ölartigen 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT), einem wässrigen Elektrolyten und einem Polyethoxyalkylether (Lutensol ON110) als Tensid mit einem HLB-Wert von 15.6 können aus Abbildung 2-19 entnommen werden. Das Phasenverhalten ist gekennzeichnet durch ein breites Mehrphasengebiet unterhalb eines Massenanteils des Tensides

von 35 Gew.-%. Bei diesem Niotensid-Gehalt ist eine Solubilisierung des Monomers EDOT bis zu 65 Gew.-% möglich [Haeg01, Schlu021].

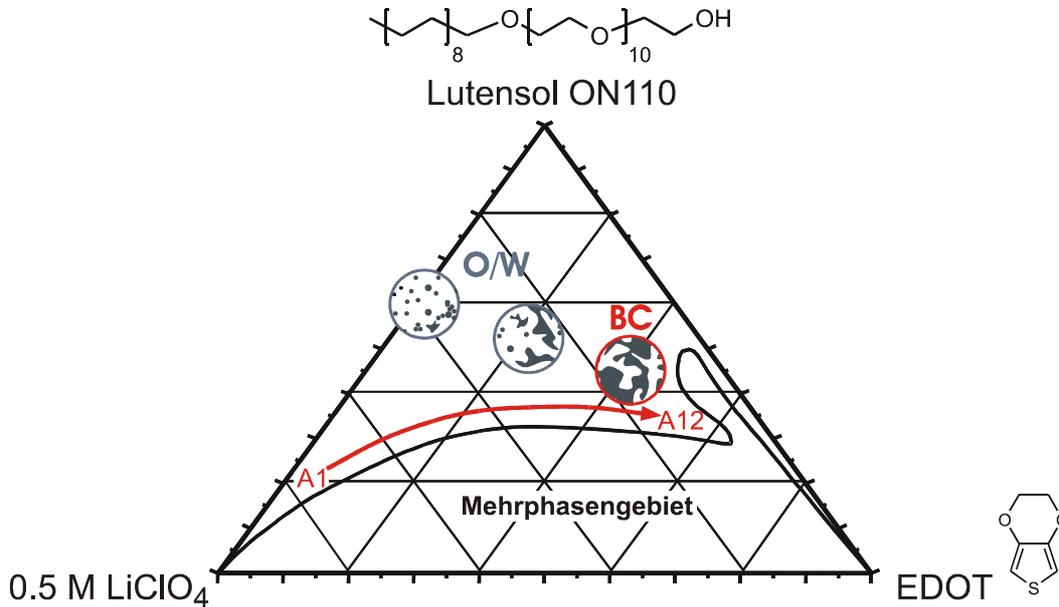


Abbildung 2-19

Isothermes ( $T = 20\text{ °C}$ ), ternäres Phasendiagramm der Komponenten EDOT, Lutensol ON110 und der Pseudophase  $0.5\text{ M LiClO}_4$ . Die physikochemische Charakterisierung wurde von Mikroemulsionen mit einer Zusammensetzung entlang des Mehrphasengebietes (A1-A12) vorgenommen [Haeg01, Schlu01]. Die Inlets beschreiben qualitativ die Struktur der Mikroemulsion und den Übergang zu einer bikontinuierlichen Phase mit steigendem Ölgehalt.

Anhand verschiedener physikalischer Eigenschaften der Mikroemulsionen, lassen sich strukturelle Änderungen mit sich ändernden Zusammensetzung identifizieren und verfolgen. So gibt die dynamische Viskosität Auskunft über den steigenden hydrodynamischen Radius quellender Öltröpfchen mit ansteigendem Ölgehalt. Signifikant ist auch das Absinken der dynamischen Viskosität sobald die bikontinuierliche Phase vollständig ausgebildet ist (Abbildung 2-20). Dies ist der Fall für einen EDOT-Gehalt von  $\alpha > 65\%$ .

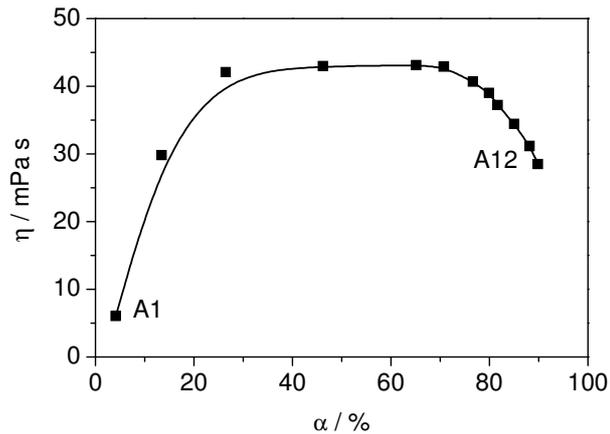


Abbildung 2-20

Änderung der dynamischen Viskosität  $\eta$  mit steigendem Ölanteil [Haeg01].

Der sukzessive Übergang in eine bikontinuierliche Mikroemulsion kann für das relevante EDOT-System auch über die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels dynamischer Lichtstreuung belegt werden (Abbildung 2-21). Bereits oberhalb eines  $\alpha$ -Wertes von 15% kann bereits eine um eine Dekade langsamer ablaufende Diffusion  $D_2$  von Ölaggregaten nachgewiesen werden, die aufgrund des Wegfalls des schnelleren Diffusionsprozesses  $D_1$  oberhalb von  $\alpha=65\%$  eindeutig den Öl- und Wasserdomänen der bikontinuierlichen Mikroemulsion zuzuordnen ist.

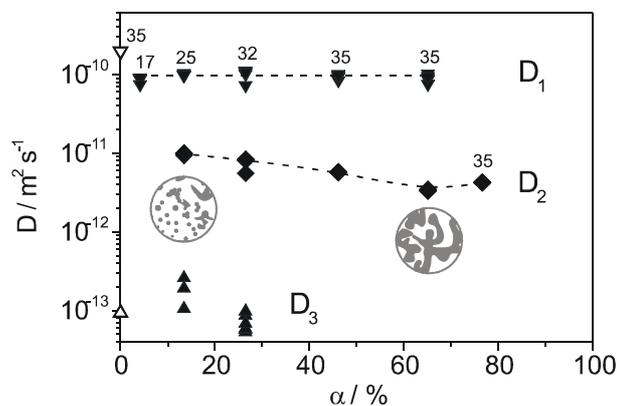


Abbildung 2-21

Diffusionskoeffizienten  $D_1$ ,  $D_2$  und  $D_3$  in der EDOT Mikroemulsion mit steigendem Ölanteil [Haeg01].

Inlets kennzeichnen den Übergang von der O/W in eine bikontinuierliche Mikroemulsion.

Aus elektrochemischer Sicht ist die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom EDOT- und Tensid-Gehalt von besonderem Interesse, da für die Experimentführung zur Elektropolymerisation aus dem Medium Mikroemulsion stets eine hinreichend große Leitfähigkeit vorliegen muss. Für die EDOT Mikroemulsion konnte eine sehr starke Abnahme der Leitfähigkeit mit ansteigendem Ölgehalt festgestellt werden.

Die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit über nahezu zwei Dekaden verdeutlicht eine starke Wechselwirkung des Leitsalzes  $\text{LiClO}_4$  mit den organischen Komponenten der Mikroemulsion (Abbildung 2-22). So ist die Löslichkeit des lyotropen Leitsalzes, die über die Komplexbildung der  $\text{Li}^+$ -Kationen durch die polare Polyethoxy-Gruppe des Tensides vermittelt wird, im unpolaren EDOT nicht zu vernachlässigen. Insgesamt ist die Leitfähigkeit bei mittlerem EDOT-Gehalt jedoch ausreichend für eine elektrochemische Charakterisierung der Mikroemulsion.

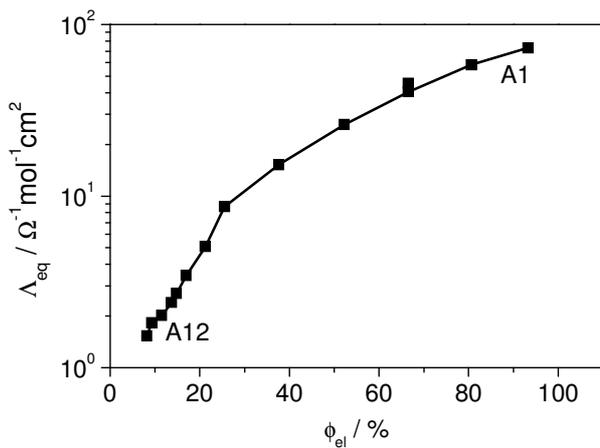


Abbildung 2-22

Änderung der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_{eq}$  mit steigender Volumenfraktion  $\phi_{el}$  des Elektrolyten [Haeg01].

$$\phi_{el} = \frac{V_{el}}{\sum V_i} \quad \text{G-2.21}$$

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Materialien und Chemikalien

Im Folgenden findet sich eine Auflistung der wichtigsten verwendeten Materialien und Chemikalien einschließlich ihrer Spezifikationen, Reinheitsgrade und der Hersteller.

##### *Monomere*

Baytron M 3,4-Ethylendioxy-Thiophen	techn., destilliert	Bayer	n.b.*
BEDOT 3,4-(1,2-Dioxobenzo)-Thiophen	techn.	Bayer	n.b.
Bithiophen	p.a.	Aldrich	
3-Phenylthiophen	p.a.	Aldrich	n.b.

##### *Platinmetallsalze*

K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	p.a., 99.99%	Aldrich	R25-41-42/43 S22-26-36/37/39-45	T
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	p.a., 38%	Aldrich	R22-36/38/-42/43 S23.3-24-37-45	Xn
Pt(acac) <sub>2</sub>	p.a., 99.99%	Aldrich	R22 S22	Xn
Pd(acac) <sub>2</sub>	p.a., 99%	Aldrich		
Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	p.a.	Aldrich	R36	Xi

##### *Tenside*

Lutensol ON110 Alkylpolyoxoethylenether, C10E11	techn.	BASF	n.b.
Glucopon 225DK (C8-C10)-Alkylpolyglukosid	techn., 70%	Henkel	n.b.
PVP 360 $M_r = 360000 \text{ g mol}^{-1}$	techn.	Aldrich	

##### *Lösemittel*

Reinstwasser	<10 <sup>-6</sup> Scm <sup>-1</sup>	Millipore		
Acetonitril	p.a., destilliert u. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> getrocknet	Aldrich	R11-20/21/22-36 S16-36/37	F Xn
Propylencarbonat	p.a.	Aldrich	R36	Xi

\* Nicht bekannte (n.b.) oder ungeprüfte Verbindungen wurden gekennzeichnet und behandelt wie sehr giftige Substanzklassen (T<sup>+</sup>)

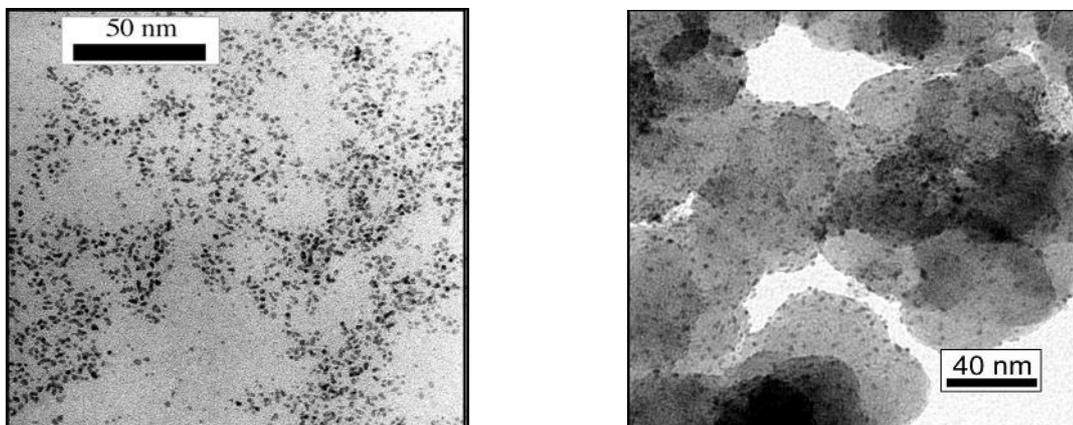
Isopropanol	techn.	Aldrich	R11-36/38-67 S7-16-24-26	F Xi
Ethanol	p.a., 99.8%	Merck	R11 S7-16	F
Chloroform	techn.	Aldrich	R22-38-40-48/20/22 S36/37	Xn
<i>Elektrolytsalze</i>				
LiClO <sub>4</sub>	p.a.		R9-22 S13-22-27	O Xn
N(Butyl) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	p.a., 99%	Aldrich	R38	Xi
<i>Redoxmediatoren</i>				
Ferrocen(II)	p.a., 98%	Fluka	R22-51/53 S61	Xn N
Chloranil	p.a., 99%	Fluka	R36/38-50/53 S37-60-61	Xi N
<i>Sonstige</i>				
Flusssäure, 48%	p.a.	Fluka	R26/27/28-35 S7/9-26-28.1-36/37/39-45	T <sup>+</sup> C
Schwefelsäure, 96%	p.a.	Fluka	R35 S26-30-45	C
Salpetersäure	p.a.	Fluka	R35 S23.2-26-36/37/39-45	C
Wasserstoffperoxid, 30%	p.a.	Sigma	R34 S3-26-36/37/39-45	C
Kaliumhydroxid	techn.	Merck	R22-35 S26-36/37/39-45	C

### 3.2 Verwendete Elektrolyte und Elektroden

Die Schichtbildung der verschiedenen Polymere und deren elektrochemische Charakterisierung und Modifizierung wurde in aprotischen Lösemitteln, in wässrigen Lösungen und in Mikroemulsionen durchgeführt. Als aprotische Elektrolyte wurden Acetonitril und Propylencarbonat eingesetzt. Während das Acetonitril (Sdp. 81°C) zur Entfernung von Wasser mehrere Tage über Phosphorpentoxid unter Rückfluss siedete und vor dem Ansetzen der Elektrolyte frisch destilliert wurde, konnte das kommerziell erhältliche wasserfreie Propylencarbonat (Sdp. 243°C) über ein Septum mittels einer 50 ml-Spritze entnommen und direkt eingesetzt werden. Als Elektrolytsalze wurden Lithiumperchlorat LiClO<sub>4</sub> und das Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat TBABF<sub>4</sub> verwendet und eine Molarität von 0.1 M im jeweiligen aprotischen Lösemittel eingestellt. Die wasserfreien Elektrolyte sind in einem weiten elektrochemischen Potentialbereich stabil und erlauben so die Charakterisierung der Polythiophene auch bei extrem kathodischen Potentialen von  $U < -2.5\text{V SHE}$  [Izut02, Hama03].

Mikroemulsionen haben sich für die PEDOT Synthese aus wässrigen Lösungen etabliert [Wink00a, Haeg01]. Als Lösungsvermittler für das hydrophobe EDOT in der wässrigen 0.5 M LiClO<sub>4</sub> Lösung dient das Niotensid C11E10, welches bei der Fa. BASF unter dem Handelsnamen Lutensol ON110 erhältlich ist. Das Monomer kann dabei mit Gewichtsanteilen bis zu 65 Gew.-% solubilisiert werden\*.

Ein Alkylpolyglukosid (Glucopon 225DK) der Fa. Henkel wurde für die Formulierung monomerhaltiger Dispersionen von Platinmetallkolloiden aufgrund der höheren Stabilität der Lösungen mit vergleichsweise geringen EDOT Konzentrationen ( $c_{\text{EDOT}} = 50 \text{ mM}$ ) zur Emulgierung verwendet. Das hierbei eingesetzte Pt-Ru Dispersionskolloid<sup>†</sup> ist mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) polymerstabilisiert und besitzt ein Atomverhältnis Pt:Ru von 1:1. Der Durchmesser der einzelnen Metallcluster wurde mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie zu 2-3 nm bestimmt werden (Abbildung 3-1), wobei der metallische Gewichtsanteil im Kolloidpulver mit 5.8 Gew.-% sehr niedrig, so dass ein beträchtlicher Polymeranteil die Stabilisierung der Nanopartikel leistet [Reetz95]. Die hydrolytische Synthese und Aufarbeitung der nanoskaligen Platinmetallkolloide wird von Reetz et al. detailliert beschrieben [Reetz03]. Als Grundlektrolyt für die Dispersionen wurde ebenfalls 0.5 M LiClO<sub>4</sub> verwendet.



**Abbildung 3-1**

**TEM-Aufnahmen von PVP-stabilisierten (links) und rußgetragerten (rechts) Pt-Ru-Dispersionskolloiden [Lope02].**

---

\* Eine detaillierte Darstellung des Phasendiagrammes und der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Mikroemulsion ist in Kapitel 2.3 gegeben.

† Sämtliche Platinmetallkolloide wurden am MPI für Kohlenforschung (Mülheim) in der Arbeitsgruppe von Prof. Reetz hergestellt und charakterisiert

Im Zuge der elektrochemischen Beschichtung und Charakterisierung wurden verschiedene metallische und halbleitende Substrate verwendet. Als inerte Elektrodenmaterialien wurde typischerweise Gold als Drahtelektrode ( $A \sim 0.2 \text{ cm}^2$ ) oder Platin als in Glas eingeschmolzene polykristalline Elektrode ( $A = 7.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ) eingesetzt. Die aktive Oberfläche der Platinelektrode wurde anhand der Wasserstoffad- und Desorptionsladung nach Biegler et al. bestimmt [Biegler70].

Dünne Goldfilme mit einer Schichtdicke von  $\sim 300 \text{ nm}$  wurden in einer Bedampfungsanlage (Balzer Union MED 010) auf Siliziumsubstraten aufgedampft und als Substrate für photoelektrochemische Messungen und Untersuchungen zur Mikrostrukturierung dünner Polythiophenfilme verwendet.

Die Gold- und Platinelektroden wurden vor jeder Messung zur Reinigung der Oberfläche in halbkonzentrierter Salpetersäure wechselstromgeätzt, wohingegen die aufgedampften Goldschichten in reinem Ethanol und Millipore-Wasser gereinigt wurden.

Die Untersuchungen auf p-Si Substraten mit einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 125 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  erfolgten nach Entfernen des natürlichen Oxides mit 48 Gew.-% Flusssäure und anschließender Spülung mit Millipore-Wasser.

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden auf optisch transparentem, Indium-Zinn dotiertem Glas (ITO) als leitfähigem Substrat durchgeführt. Das ITO Glas wurde von der Fa. Bayer im Rahmen eines Industrieprojektes zur Verfügung gestellt.

Die Standard-Dreielektrodenanordnung bestand demzufolge aus den bereits beschriebenen Elektroden und Substraten als Messelektroden, einem Platindraht als Gegenelektrode und einer konventionellen neutralen  $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / 0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  Referenzelektrode ( $U = +0.662 \text{ V SHE}$ ). Für die elektrochemischen Messungen in den aprotischen Elektrolyten wurde eine wässrige Kalomelelektrode verwendet, die zur Vermeidung der Kontamination des aprotischen Elektrolyten mit geschlossenem Teflon-Hahn eingesetzt wurde, so dass der elektrische Kontakt nur über einen dünnen Elektrolytfilm gegeben war. Um das Einschleppen von Spuren von Wasser zu unterbinden und die Versuchsanordnung zu vereinfachen, wurde verschiedentlich auf eine konventionelle Potentialreferenz verzichtet und ein polierter und gereinigter Silberdraht als Pseudo-Bezugselektrode eingesetzt. Die Elektrodenpotentiale sind im Folgenden relativ zum jeweils angegebenen Bezugspotential definiert, z.B. Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) oder Standard-Kalomel-Elektrode (SCE) mit  $0.28 \text{ V SHE} \equiv 0 \text{ V SCE}$ .

### 3.3 Elektrochemische Messmethodik und Messzellen

Die in dieser Arbeit angewendeten elektrochemischen Standard-Messmethoden umfassen die Zyklovoltammetrie, Transientenmessungen, dynamische Kapazitätsmessungen und die Impedanzspektroskopie. Die hierzu benötigten elektronischen Bauelemente einschließlich der Messdatenerfassung sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet und beschrieben. Alle elektronischen Bauteile wurden, wenn nicht anders beschrieben, von Dipl.-Ing. M. Schramm (AGEF Institut an der HHU Düsseldorf) entwickelt.

#### *Zyklovoltammetrie*

Potentiostat / integrierter Funktionsgenerator Strommesssystem LOCCON	Ausgangsspannung Anstiegszeit	$\pm 10 \text{ V}$ $10^6 \text{ Vs}^{-1}$
--	----------------------------------	--

#### *Transientenmessungen*

Pulsgenerator  Strommesssystem FACCON	Anstiegszeit	$10^6 \text{ Vs}^{-1}$
	Pulsdauer	$1 \mu\text{s} \leq t_{\text{puls}} \leq 1 \text{ Ms}$
	Amplitude	$-10 \text{ V} \leq U \leq 10 \text{ V}$
	Strombereich	$33 \text{ pA} - 2 \text{ A}$
	Messwiderstände	$5 \Omega - 30.5 \text{ G}\Omega$

#### *dynamische Kapazitätsmessungen*

Zwei-Phasen-Lock-In-Verstärker	HMS Dynatrac S03	Frequenzbereich	$20 \text{ Hz} \leq f \leq 20 \text{ kHz}$
		Empfindlichkeit	$1 \mu\text{V} - 1 \text{ V}$
		Integrationszeit	$10 \text{ ms} - 10 \text{ s}$
		Verstärkungsfaktor	$10 - 10^7$
Frequenzgenerator, AC Signalgeber	EG&G Brookdeal Model 9473		

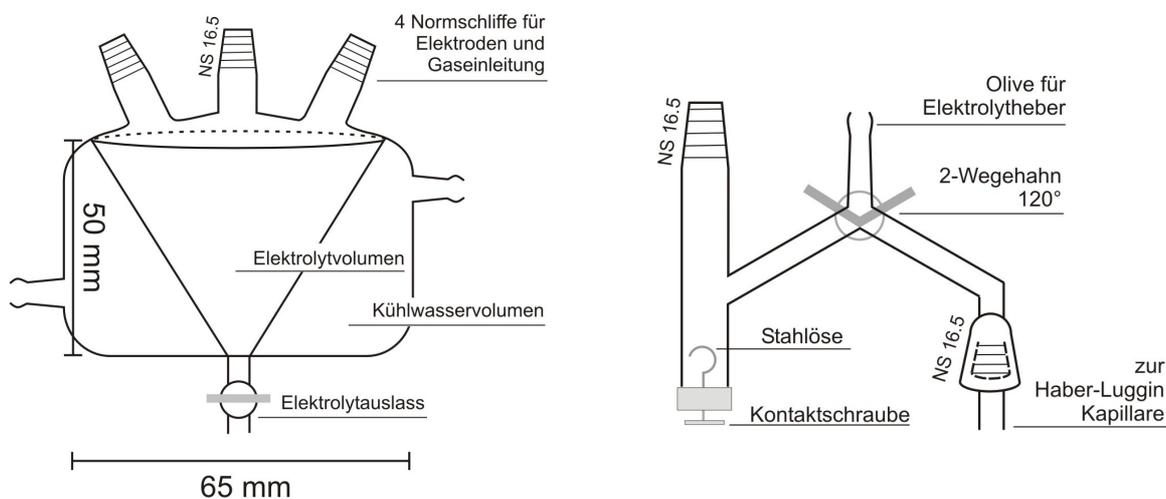
#### *Impedanzspektroskopie*

Frequenzanalysator	Capcis Voltech CV2001
Messsoftware	EIS (H. Forker, HHU D'ordf)
Fitsoftware	BOUK45 (Boukamp, Universität Twente)

#### *Messdatenerfassung*

A/D-Wandlerkarte	Meilhauskarte-ME 30
Messsoftware	OSIRIS (A. Thies, HHU D'ordf)

Für die elektrochemischen Messungen wurden Glaszellen für Dreielektrodenanordnungen mit Gaseinleitung konzipiert, in denen mit geringen Elektrolytvolumina von  $>10$  ml gearbeitet werden kann (Abbildung 3-2). Das Elektrodengefäß für den Einsatz wässriger Bezugsелеktrodensysteme in aprotischen Elektrolyten ist ebenfalls in Abbildung 3-2 skizziert. Insbesondere bei Messungen in wasserfreien aprotischen Elektrolyten mit eingeschränkter Verfügbarkeit spezieller Thiophene oder mit kostenintensiven Platinmetallsalzen konnte so deutlich effizienter und unter konventionellen elektrochemischen Bedingungen experimentiert werden.

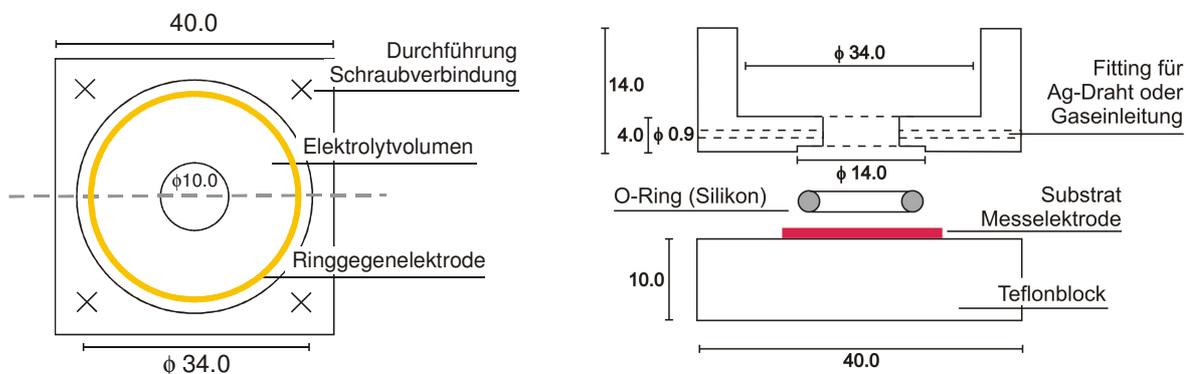


**Abbildung 3-2**

**50 ml-Glaszelle für elektrochemische Messungen unter Inertgas (links) und Aufbau des Elektrodengefäßes für die wässrige Kalomelektrode in Kontakt mit aprotischen Elektrolyten (rechts).**

Speziell für die Lasermodifizierung der Polythiophene (Kapitel 5) und die Charakterisierung der Polymerstrukturen wurde eine Teflon<sup>®</sup>-Aufsatzzelle entwickelt, die zum einen die Fokussierung des Laserstrahles auf das Polymersubstrat durch die Optik eines Aufrichtmikroskopes (Kapitel 3.4) und zum anderen eine definierte elektrochemische Versuchsführung erlaubt. Die Zelle bei der ein chemisch inerter Silikon-Dichtungsring eine definierte Oberfläche des Substrates über die Fixierung des Teflonaufsatzes mittels Schraubfedern elektrolytdicht umschließt und für elektrochemische Messungen zugänglich macht, ist in Abbildung 3-3 maßstabsgerecht wiedergegeben. Die elektrische Kontaktierung des Substrates mit flexiblem Kupferdraht und Silberleitkleber, das Einlegen einer Drahring-Gegenelektrode und ein über ein Schlauchfitting (MINSTAC 062, The Lee Company) in den Elektrolyten eingebrachter Silberdraht ( $d=0.8$  mm) als Pseudoreferenz komplettieren die Dreielektrodenanordnung. Über ein weiteres Bohrloch mit Schlauchfitting kann der Elektrolyt zudem mit Argon gespült und so

weitgehend von Luftsauerstoff befreit werden. Mit einem minimalen Elektrolytvolumen der Aufsatzzelle von ca. 3 ml kann darüber hinaus äußerst effektiv experimentiert werden.



**Abbildung 3-3**

**Teflon®-Aufsatzzelle für die Messungen zur Lasermikrostrukturierung und zur lokalen Charakterisierung der Lasermodifizierung in der Aufsicht (links) und im Querschnitt (rechts).**

Die klassische elektrochemische Messmethodik umfasst üblicherweise die Schichtbildung, Modifizierung und Charakterisierung von Substraten im Zentimeter bis Millimetermaßstab. Eine geschickte Experimentführung erlaubt in speziellen Fällen auch die Beschreibung und Erfassung elektrochemischer Eigenschaften von Mikrostrukturen mit integraler Messtechnik, wie z.B. die Kontrolle der Abscheidung leitfähiger Polymere in porösen Mikrostrukturen mit der Chronopotentiometrie [Jung95] oder die Bestimmung von Porenverteilung und -habitus mit der Impedanzspektroskopie [Gabr80, Song99]. Für eine elektrochemische Untersuchung diskreter Mikrostrukturen sind jedoch Messmethoden mit entsprechender Ortsauflösung unbedingt notwendig.

Im doppeltlogarithmischen Diagramm der Abbildung 3-4 sind die in dieser Arbeit zur Mikrostrukturierung und zur Charakterisierung der modifizierten leitfähiger Polymere verwendeten Methoden mit ihren spezifischen Ortsauflösungen zusammengefasst dargestellt. Die konventionellen elektrochemischen Methoden beinhalten die Abscheidung der Polythiophene und erlauben ihre integrale Charakterisierung bezüglich Polymerisationsladung, Redoxaktivität und Filmmassenänderung. Allerdings kann bei einigen Methoden eine erhebliche Steigerung der Ortsauflösung erreicht werden, so dass lokale Photoströme, Photoimpedanzen und laserinduzierte Filmmassenänderungen im fokussierten Laserstrahl bei entsprechender Kenntnis der Messempfindlichkeiten prinzipiell gemessen werden können.

Bis auf Photostrommessungen, die in-situ während der Laserstrukturierung gemessen werden können, gelingt eine bildgebende Auflösung der Strukturen und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften lediglich mit den hochauflösenden elektrochemischen Rastermethoden. Im Folgenden werden die Kapillaraufsatzzelle und das Scanning Electrochemical Microscope (SECM) detaillierter beschrieben.

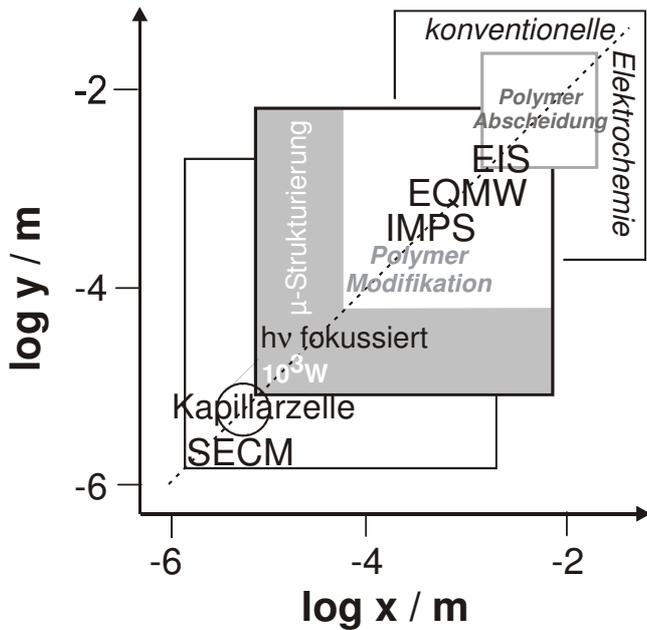


Abbildung 3-4

Einordnung der dargestellten ICP-Systeme und Strukturen sowie potentieller elektrochemischer Analysemethoden im doppelt-logarithmischen Ortsdiagramm x-y.

### 3.4 Lasermessplatz und Photoelektrochemie (IMPS)

Der Laserquelle des optischen Messplatzes besteht aus einem Ar<sup>+</sup>-Ionen Laser, dessen kohärente Strahlung mit der intensivsten Bande bei  $\lambda = 488 \text{ nm}$  über ein Spiegelsystem in ein Auflichtmikroskop eingekoppelt wird. Ein System semipermeabler Spiegel und die Optik des Mikroskopes erlauben die Fokussierung des Laserstrahles auf das gewünschte Substrat. Eine detaillierte Beschreibung des Messaufbaus findet sich unter anderem bei Michaelis et al. [Bade92, Mich96]. Das in der Teflon<sup>®</sup>-Aufsatzzelle eingespannte polymer-beschichtete Substrat befindet sich auf einem steuerbaren xy-Tisch, so dass eine genaue Positionierung im  $\mu\text{m}$ -Maßstab oder eine periodische Bewegung des Substrates im fokussierten Laserstrahl möglich ist. Für die Mikrostrukturierung der Polythiophene wurde ein Objektiv mit 10 bzw. 20facher Vergrößerung gewählt, so dass insgesamt eine Laserspotgröße von ca. 30 bzw. 15  $\mu\text{m}$  resultierte.

Die Laserleistung wurde vor der Mikrostrukturierung mit einem Leistungsmessgerät (UDT, United Detector Technology) für alle Aperturen bei konstantem Laserstrom  $I_{hv}$  gemessen. Für die Messung des Photostromes im fokussierten und defokussierten ( $d = 3$  mm) Laserstrahl wurde das Laserlicht mit einem mechanischen Chopper (ITHACO) rechteckförmig moduliert. Das AC-Messsignal wurde anhand eines Referenzsignal mittels Lock-In Technik (HMS) in eine DC-Spannung gewandelt und als photostromproportionale Größe erfasst und von der A/D-Wandlerkarte (MEILHAUS) ausgelesen. Die für die frequenzabhängige Analyse des Photostromes (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy, IMPS) notwendige sinusförmige Modulation der Laserintensität erfolgte mit einer Kerr-Zelle als elektrooptischen Modulator (GSÄNGER), die mit einem Spannungsoffset von 50-80V und einem an einem Hochspannungsverstärker angeschlossenen Frequenzgenerator (CAPCIS Voltech) betrieben wurde. Der Photostrom wird über das rechnergesteuerte Strommesssystem (HIDYN Schramm) in eine proportionale Wechselspannung gewandelt, die auf den Eingang des Frequenzanalysators (CAPCIS Voltech) gegeben wird.

Die Lasermodifizierung der Polythiophen-Substrate erfolgte in der Teflon<sup>®</sup>-Aufsatzzelle im aprotischen Elektrolyten und unter elektrochemischer Kontrolle. Vor der eigentlichen Modifizierung mit dem Laser wurde der Elektrolyt für wenige Minuten mit Argon gespült, um den Anteil der Sauerstoffreduktion während des photoelektrochemischen Strukturierungsprozesses zu minimieren. Die Laserbestrahlung erfolgte sodann fokussiert über die Optik des Auflichtmikroskopes oder defokussiert als direkt über das Spiegelsystem auf das Substrat gelenktes Laserlichtbündel ( $d \sim 3$  mm). Im Strukturierungsmodus, d.h. für die Modifizierung mit dem fokussierten Laserstrahl, wurde eine periodische Bewegung des xy-Tisches mit der Steuerungssoftware (MOVEMASTER) vorgegeben, so dass Linien und quadratische Strukturen im Polythiophen realisiert werden konnten (Kapitel 5). Während des in-situ Strukturierungsprozesses konnte der Photostrom aufgenommen, das Substratpotential und die Laserintensität variiert werden.

Im Folgenden sind die zum Lasermessplatz und für die Photostrommessung verwendeten Instrumente und elektronischen Bauteile tabellarisch zusammengefasst.

*Laser*

---

Ar <sup>+</sup> -Laser	SPECTRA PHYSICS 2020	Wellenlängen / nm	456, 472, <b>488</b> , 514
		Max. Ausgangsleistung	1.2 W
		Max. Laserleistung ohne / mit Mikroskopoptik bei I <sub>hv</sub> =24 A	3 mW / 1.7 mW
Optischer Leistungsmesser	UDT 371		
Beamchopper mit Steuerung	ITHACO 383A / 383B		
Elektrooptischer Modulator	GSÄNGER LM24P		

*Mikroskoptisch*

---

Auflichtmikroskop	LEITZ Metallux III	Objektiv, VIS	10x / 0.2 bis 125x
Mikropositionierung	PI Typ M224.20	xy-Linearversteller	1µm
CCD-Videokamera	JVC TK870E		
Videobildschirm	SONY		

*Messelektronik / Datenerfassung*

---

Siehe Kapitel 3.3			
Hochspannungsverstärker	M. Schramm, HHU D´dorf	Spannung	+/- 220V
Mittelspannungsnetzgerät	FUG MCN 14-2000	Ausgangsleistung	0-2000V / 0-6mA
xy-Motorkontrolle	PI MOVEMASTER Version 4.5		

### 3.5 Elektrochemische Quarzmikrowaage (EQMW)

Für die elektrochemische Quarzmikrowägung sind unbeschichtete 5 MHz Schwingquarze (KVG Quarz Crystal Technology) eingesetzt worden (Abbildung 3-5). Die Auftragung einer 250 nm dünnen Goldschicht zum Aufbau der Anregungselektroden bzw. der Messelektrode erfolgte in der Bedampfungsanlage (BALZER) mit einer Abscheidungsrate von <10 nm/min. Zuvor wurden die Quarze sorgfältig in einer Mischung aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1:1) gereinigt und anschließend in Millipore-Wasser ausgekocht. Für die Messungen wurde der Quarz mit selbstaushärtendem Silikongel unter die Elektrolytöffnung der Teflon<sup>®</sup>-Aufsatzzelle (Abbildung 3-3) elektrolytdicht eingeklebt. Nach dem Experiment wurde das ausgehärtete Silikon zur Quellung in Chloroform eingelegt, so dass der Quarz nach einiger Zeit vorsichtig von der Teflonzelle getrennt werden konnte. Auf dem Quarz zurückbleibendes Silikon wird in einer

KOH / Isopropanol-Lösung entfernt und anschließend die Goldbeschichtung in siedendem Königswasser vollständig entfernt.

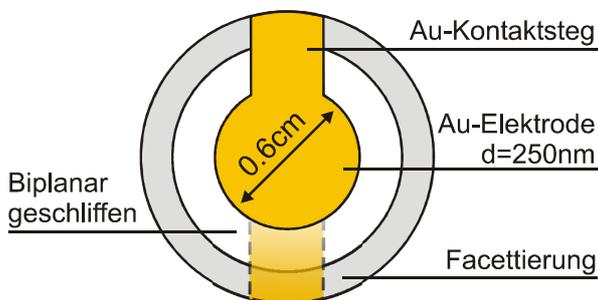


Abbildung 3-5

**Biplanar geschliffener 5 MHz AT-cut Schwingquarz (d=13 mm) mit facettiertem Rand und aufgedampften Goldelektroden.**

Die Änderung der Schwingungsfrequenz wurde mit einem Frequenzmessgerät zur Schichtdickenmessung (BALZERS QSG301) mit modifizierter Frequenz-Spannungswandlung über die A/D-Wandlerkarte aufgenommen. Die Frequenz des Schwingquarzes hängt dabei wie folgt von der abgeschiedenen Masse ab [Oltr94]:

$$f_0 - f = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R K_f(r, \theta) \mu(r, \theta) r dr \tag{G-3.1}$$

- mit R: Radius der Goldelektrode [cm]
- f<sub>0</sub>: Frequenz des unbeladenen Quarzes [Hz]
- K<sub>f</sub>(r, θ): Differentielle Massensensitivität [Hz g<sup>-1</sup>]
- μ(r, θ): Flächendichte der abgeschiedenen Masse [g cm<sup>-2</sup>]

Für eine vollständige und homogene Beschichtung der piezoelektrischen Oberfläche mit einem Film der Dicke l<sub>f</sub> und der Dichte ρ<sub>f</sub> resultiert ein linearer Zusammenhang der Frequenzänderung mit der Masse m<sub>f</sub>, der in der Literatur als Sauerbrey-Gleichung bekannt ist [Sauc68]:

$$f_0 - f = \frac{2f_0^2}{\rho_q c_q} l_f \rho_f = K_{int} \frac{m_f}{\pi R^2} \tag{G-3.2}$$

- mit ρ<sub>q</sub>: Dichte des Quarzes, 2.648 g cm<sup>-3</sup>
- c<sub>q</sub>: Ausbreitungsgeschwindigkeit Scherschwingung, 3.34·10<sup>5</sup> cm s<sup>-1</sup>
- K<sub>int</sub>: Integrale Massensensitivität, 57 kHz cm<sup>2</sup> mg<sup>-1</sup>

Bei einer lokalen, aber konzentrischen Massenbelegung hingegen muss die differentielle Massensensitivität des Schwingquarzes berücksichtigt werden, die mit einer zentralsymmetrischen Gaussverteilung angenähert werden kann [Hein00].

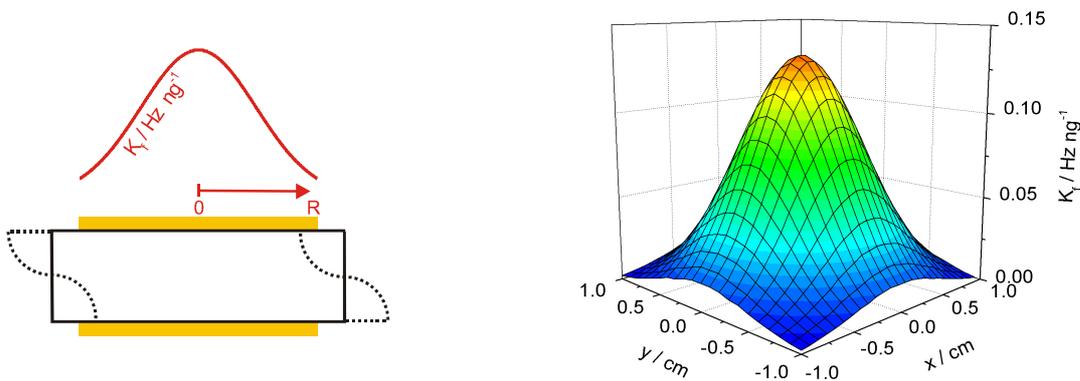
$$K_f = K_{f,0} e^{-a \cdot r^2} \tag{G-3.3}$$

$$K_{\text{int}} = \frac{K_{f,0}}{A} \int_0^A e^{-a \cdot r^2} dA = \frac{2\pi K_{f,0}}{A} \int_0^R r e^{-a \cdot r^2} dr \tag{G-3.4}$$

mit  $K_{f,0}$ : differentielle Massensensitivität im Mittelpunkt des Schwingquarzes ( $r = 0$ ),  $0.133 \text{ Hz ng}^{-1}$

a: Gauss-Faktor 2.11 [Hein00]

Die lokale differentielle Massensensitivität der Scherschwingungsfrequenz ist schematisch und quantitativ richtig für einen 5 MHz Schwingquarz in Abbildung 3-6 wiedergegeben.



**Abbildung 3-6**

Schematische Darstellung der Dickenscherschwungung der ~0.4 mm dicken Quarzplatte einschließlich der differentiellen Massensensitivität  $K_f$  (links) und der 3D-Darstellung zur Gaussverteilung der lokalen Massensensitivität  $K_f$  entsprechend der Gleichung 3.4 (rechts).

Die Integration von Gleichung 3.4 ergibt für die integrale Massensensitivität einer zentralsymmetrischen Massenbelegung eine stetig abnehmende Sensitivität des Schwingquarzes mit zunehmender Bedeckung der Golddelektrode. So erzeugt eine scheibenförmige Massenbelegung mit einem relativen Radius von  $r/R = 0.5$  eine um den Faktor zwei erhöhte Frequenzantwort verglichen mit einer identischen Massenbelegung der gesamten piezoelektrisch aktiven Fläche. Der genaue quantitative Zusammenhang ist in Abbildung 3-7 dargestellt.

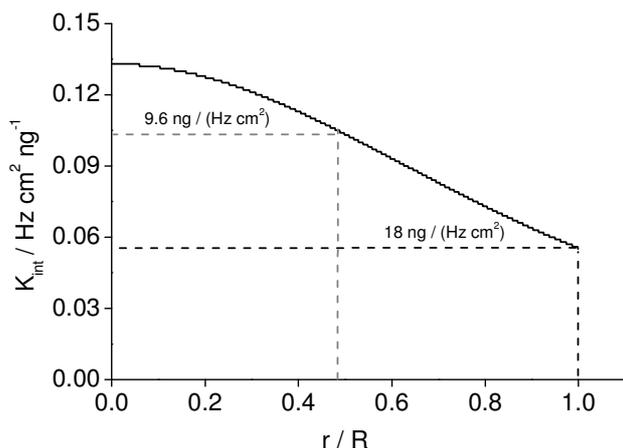


Abbildung 3-7

**Integrale Massensensitivität  $K_{\text{int}}$  in Abhängigkeit vom dimensionslosen Radius  $r/R$  des 5MHz Schwingquarzes (AT-cut).**

### 3.6 Ortsauflösende elektrochemische Messmethodik (SECM, Aufsatzzelle)

Um elektrochemische Eigenschaften von modifizierten Polymerbereichen und Mikrostrukturen abzuleiten, wurden Messmethoden mit entsprechender lokaler Auflösung eingesetzt. Als rasterelektrochemisches Instrument zur Aufklärung von Leitfähigkeitskontrasten wurde das Scanning Electrochemical Microscope (SECM) angewand und lokale Impedanzspektroskopie mit der elektrochemischen Aufsatzzelle [Loh00] gemessen.

#### *Rasterelektrochemisches Mikroskop (SECM)*

Für die Messungen mit dem SECM konnte ein Gerät der Arbeitsgruppe von Prof. Schuhmann\* (Universität Bochum) eingesetzt werden. Das SECM-Instrument bestand aus einer Vorrichtung zur Ausrichtung und Fixierung der Pt-Glaselektrode mit dem Schlitten des z-Antriebes, einem xy-Tisch mit den entsprechenden Schrittmotoren zur Bewegung des Substrates bzw. der Messzelle, einem A/D-Wandler und einem Notebook als Messrechner. Die Motoren konnten mit einer speziellen Software (T. Erichsen\*, Ruhr-Universität Bochum) über den A/D-Wandler gesteuert und die Proben- und Elektrodenpositionierung kontrolliert werden. Die Software erlaubte die Aufnahme von Stromspannungskurven und Chronoamperogrammen. Zur Messdatenwiedergabe und -erfassung wurden die entsprechenden Ausgangssignale eines

\* Technische Details zum portablen SECM-Instrument und der Software zur Motorsteuerung und Messdatenerfassung liegen vor bei Prof. Wolfgang Schuhmann, Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Elektroanalytik & Sensorik.

externen Potentiostaten einschließlich des Strommesssystems (HIDYN M. Schramm, HHU Düsseldorf) über den A/D-Wandler eingespeist und ausgelesen.

In den Fällen, in denen das Substrat während der SECM-Messung auf ein definiertes Elektrodenpotential gebracht werden sollte, wurde ein Bipotentiostat (M. Schramm, HHU Düsseldorf) mit der A/D-Wandlerkarte des SECM-Gerätes und der Messzelle harmonisiert. Als Messzelle diente die bereits in Kapitel 3.3 beschriebene Teflon<sup>®</sup>-Aufsatzzelle\*.

Zur Präparation der Pt- $\mu$ -Elektroden wurde ein 2-3 cm langer Platindraht ( $d = 10 \mu\text{m}$ ) in die Spitze einer am Kapillaren-Ziehgerät (H. SAUR) ausgezogenen Glaskapillare (Borosilikat) gebracht. Um den Platindraht ohne Lufteinschlüsse mit der Spitze der Kapillare gleichförmig einzuschmelzen, wurde die Glaskapillare mittels Wasserstrahlvakuum-Pumpe evakuiert und die Kapillarenspitze langsam in die Glühwendel des Kapillarziehers herabgelassen bis der Platindraht für die weitere Präparation hinreichend eingeglast vorlag. Für die darauf folgende Kontaktierung des Platindrahtes wurde der untere Teil der Glaskapillare mit Spänen der Woodschen Legierung (Bi: 50%, Pb: 25%, Cd: 12.5%, Sn: 12.5 Gew.-%, Smp. 73°C) gefüllt, diese mit einem Heißluftfön aufgeschmolzen und gleichzeitig ein Kupferdraht nachgeführt. Zur Freilegung einer Pt-Scheibenelektrode wurde die Kapillarspitze in mehreren Schritten mit Schleifpapier abnehmender Körnung auf den gewünschten Durchmesser zurückgeschliffen und abschließend mit einer Aluminiumoxid-Suspension (Korngröße  $<1\mu\text{m}$ ) glatt poliert. Die Reinigung der fertigen Pt- $\mu$ -Elektroden erfolgte unter Ultraschallbehandlung in Ethanol<sup>†</sup>.

Das Mikroelektrodenverhalten der so gefertigten Pt-Elektroden zeigte sich im potentiodynamischen Experiment an der hysteresefreien Einstellung des quasistationären Diffusionsstromes (Abbildung 3-8). Für das SECM-Experiment sind der Pt-Scheibenradius  $r_{\mu}$ , der Kapillarspitzenradius  $r_{\text{tip}}$  und das Verhältnis der beiden Radien  $RG = r_{\text{tip}}/r_{\mu}$  von entscheidender Bedeutung für das örtliche Auflösungsvermögen und die Abbildung von Leitfähigkeitskontrasten oder Substrattopographien. Jede Pt- $\mu$ -Elektrode besitzt daher mit seiner spezifischen Spitzengeometrie unterschiedliche Abbildungseigenschaften.

---

\* Im Regelfall folgte direkt im Anschluss an die Laserstrukturierung der Polythiophene und nach einem Elektrolytwechsel die Charakterisierung der Strukturen mit dem SECM. Die Teflon<sup>®</sup>-Aufsatzzelle konnte demnach direkt vom Lasermessplatz zum SECM-Setup überführt werden.

† Die Vorbehandlung und Reinigung von Pt- $\mu$ -Elektroden für die elektrochemische Analytik ist von Prof. W. Schuhmann detailliert beschrieben worden [Schuh98].

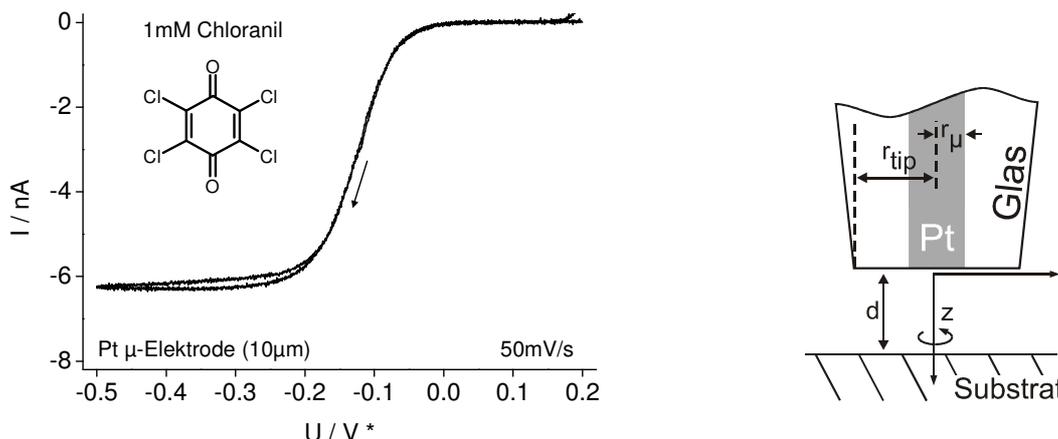


Abbildung 3-8

Potentiodynamisches Verhalten einer Pt- $\mu$ -Elektrode ( $d = 10 \mu\text{m}$ ) in einer 1 mM Chloranil-Lösung in 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/MeCN. Einstellung des Diffusionsgrenzstromes bei Potentialen  $U < -0.3 \text{ V}^*$  (links). Skizze der Pt- $\mu$ -Elektrode mit den charakteristischen Abmessungen im Arbeitsabstand zum Substrat (rechts).

Im SECM-Experiment wurde die  $\mu$ -Elektrode schrittweise an die polymerbedeckte Substratoberfläche angenähert und der Verlauf des Diffusionsstromes verfolgt. Ein auf Gold abgeschiedener, reduzierter P3PhT Film zeigte dabei einen abnehmenden Diffusionsstrom („negativer Feedback“), der auf die Abschirmung des Diffusionsfeldes der  $\mu$ -Elektrode beruht (Abbildung 3-9).

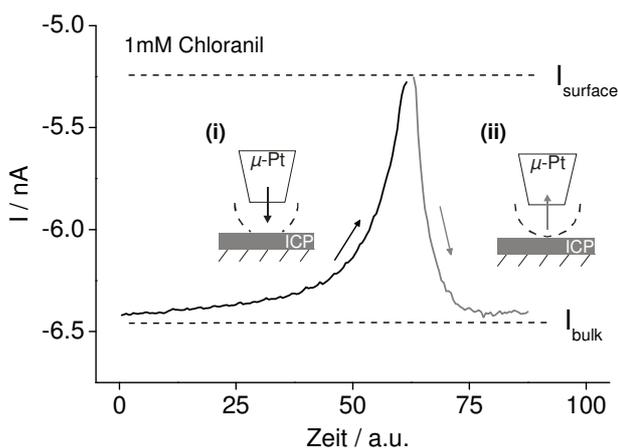


Abbildung 3-9

(i) Annäherung der bei  $U = -0.5 \text{ V}^*$  polarisierten Pt- $\mu$ -Elektrode an eine P3PhT bedeckte Goldoberfläche,  $v_z = 1 \mu\text{m s}^{-1}$ . Die Abnahme des Diffusionsgrenzstromes indiziert eine geometrische Abschirmung des Diffusionsfeldes der Elektrode ("Negativer Feedback").

(ii) Entfernung der  $\mu$ -Elektrode vom Substrat (Relaxation des Diffusionsfeldes).

Dabei kann für den negativen Feedback folgende analytische Form angenähert werden [Hein03]:

$$\Gamma^- = \frac{i^-}{i_\infty} = \frac{\pi}{2 \ln(r_{\text{tip}}/r_\mu)} \frac{d}{r_\mu} = \frac{\pi}{2 \ln(RG)} L \quad \text{G-3.5}$$

- mit  $i^-$  : Diffusionsstrom bei negativem Feedback [A]  
 $\Gamma^-$  : normierter negativer Feedbackstrom  
 $i_\infty = 4nFDc_0r_\mu$  : Diffusionsstrom im Elektrolytinneren [A]  
 $n$  : Anzahl der Elektronen  
 $F$  : Faraday Konstante  $9.6485 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$   
 $D$  : Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]  
 $r_\mu$  : Radius der elektroaktiven Elektrode [cm]  
 $d$  : Abstand der Elektrode vom Substrat  
 $r_{\text{tip}}$  : Gesamtradius der Elektrode mit Glasummantelung  
 $L$  : Verhältnis von Elektrodenabstand zu Elektrodenradius  
 $RG$  : Verhältnis von Gesamtradius zu Elektrodenradius

Entsprechend kann für die Annäherung der  $\mu$ -Elektrode an ein leitfähiges Substrat also für Messungen im positiven Feedback-Modus folgende analytische Näherung angegeben werden:

$$\Gamma^+ = \frac{i^+}{i_\infty} = \frac{\pi r_\mu}{4d} = \frac{\pi}{4} L^{-1} \quad \text{G-3.6}$$

- mit  $i^+$  : Diffusionsstrom bei positivem Feedback [A]  
 $\Gamma^+$  : normierter positiver Feedbackstrom

Eine Regeneration des Redoxmediators an einer leitfähigen Polymeroberfläche geht mit einer heterogenen ETR an der Polymer / Elektrolyt Phasengrenze einher (Abbildung 3-10). Im Prinzip kann über die Höhe des positiven Feedbacks die Kinetik dieser ETR bestimmt werden. Hierfür muss die Regeneration des Redoxmediators an der heterogenen Phasengrenze ladungstranferkontrolliert sein, dies ist insbesondere für dicke Polymerschichten und hohe Mediatorkonzentrationen der Fall.

Generell kommen nach Bard et al. für die kinetische Betrachtung des faradayschen Gesamtstromes an der ICP / Elektrolyt Phasengrenze mehrere konsekutive Einzelprozesse in Betracht [Bard98]:

$$\frac{1}{i_{\text{Total}}} = \frac{1}{i_{\text{Diff}}^{\text{tip}}} + \frac{1}{i_{\text{ETR}}^{\text{ICP/EI}}} + \frac{1}{i_{\text{ETR}}^{\text{ICP}}} + \frac{1}{i_{\text{ETR}}^{\text{Me/ICP}}} \quad \text{G-3.7}$$

- mit  $i_{\text{Total}}$  : kinetische Gesamtstromdichte
- $i_{\text{Diff}}^{\text{tip}}$  : Regenerationsstrom des Redoxmediators an der SECM Sonde
- $i_{\text{ETR}}^{\text{ICP/EI}}$  : Stromdichte gemäß ETR an der ICP / Elektrolyt Phasengrenze
- $i_{\text{ETR}}^{\text{ICP}}$  : Stromdichte gemäß ETR innerhalb der Polymerschicht
- $i_{\text{ETR}}^{\text{Me/ICP}}$  : Stromdichte gemäß ETR an der Metall / ICP Phasengrenze

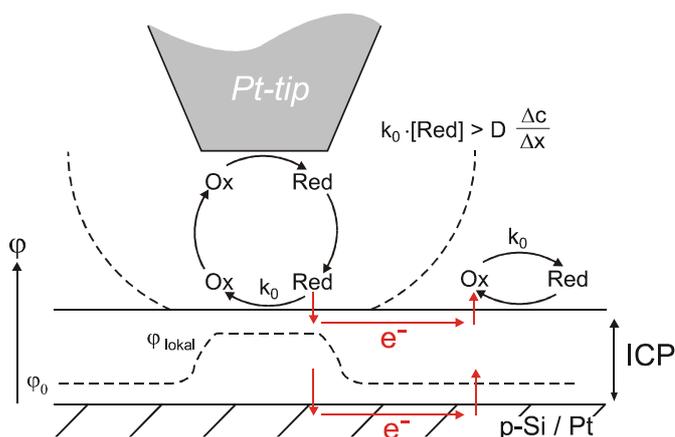


Abbildung 3-10

Modell zur Erhöhung des Diffusionsgrenzstromes an einer SECM-Sonde über einer leitfähigen Materialoberfläche ("Positiver Feedback").

Grundsätzlich kann das Verhalten des quasistationären Stromes an der  $\mu$ -Elektrode unmittelbar über dem Substrat mit der dimensionslosen Geschwindigkeitskonstante  $K$  qualitativ beschrieben werden:

$$K = \frac{k_0 \cdot r_{\mu}}{D} \quad \text{G-3.8}$$

- mit  $k_0$  : Regenerationsrate des Redoxmediators an der ICP Oberfläche [ $\text{cm s}^{-1}$ ]

Für ein leitfähiges Substrat resultiert ein  $K \rightarrow \infty$  und damit ein positiver Feedback-Strom, während für eine Isolatoroberfläche mit  $K \rightarrow 0$  kein Regenerationsstrom des Redoxmediators als positiver Feedback an der SECM-Sonde messbar wird.

### *Elektrochemische Aufsatzzelle*

Lokale Impedanzspektroskopie auf lasermodifizierten Polymerbereichen wurde mit der elektrochemischen Aufsatzzelle nach Lohrengel et al. gemessen [Lohr00, Lohr01]. Hierzu wurden Kapillaren mit  $\sim 50 \mu\text{m}$  und  $150 \mu\text{m}$  Öffnungsdurchmesser eingesetzt, die in einer lösemittelbeständigen Teflon<sup>®</sup>-Zelle mit Goldgenelektrode und Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode eingefasst wurde.

## **3.7 Oberflächen- und Schichtanalytik (XPS, REM, EDX)**

### *XP-Oberflächenanalytik (ESCA)*

Für die Messungen zur UHV-Analytik stand ein modifiziertes ESCALAB 5 von VG Instruments zur Verfügung. In dieser Apparatur werden die Proben unter sukzessiver Erhöhung des Vakuums über drei getrennte Kammern eingeschleust. Über den Fast-Entry-Lock, welches das Einschleusen der Proben in die Apparatur ermöglicht, werden die Proben in die Präparationskammer transportiert, in der typischerweise ein Vakuum von  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar vorlag. Von dieser Präparationskammer aus werden die Proben in die Analysenkammer des ESCALABs eingebracht in der ein Druck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar vorherrscht. Die für die XP-Analyse eingesetzte Röntgenanode, ist eine Mg/Al-Twin-Anode, die die Aufnahme von XPS-Spektren mit unterschiedlichen Anregungsenergien erlaubt. Die in dieser Arbeit ausschließlich eingesetzte Al-K $\alpha$ -Strahlung besitzt eine Anregungsenergie von 1486.6eV. Die Röntgenröhre wurde mit einer Leistung von 300W betrieben, so dass ein maximaler Emissionsstrom von 24mA bei einer Beschleunigungsspannung von 12kV erreicht werden konnte. Für sämtliche XPS-Messungen wurde der Kugelsektoranalysator (CHA, Concentric Hemispherical Analyzer) im CAE-Modus betrieben. Die Passenergie des Analysators betrug bei der Aufnahme von Übersichtsspektren 50eV und bei der Aufnahme von Detailspektren 20eV.

Die Sputtertiefenprofilierung erfolgte in der Präparationskammer, die hierfür mit Argon bis zu einem Druck von  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar geflutet wurde. Die Sputterkanone AG21 von VG Instruments wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 4keV betrieben.

Die XP-Analytik erlaubt die Zuordnung von Elementen, ihrer Verteilung in der Probenmatrix und der zugrunde liegenden chemischen Bindungszustände anhand der kinetischen Energie der durch Röntgenstrahlung herausgelösten Photoelektronen. Die der Analyse zugrunde liegende Energiebilanz liefert unmittelbar die element- und substanzspezifische elektronische Bindungsenergie:

$$E_B = h\nu_R - E_{\text{kin}} - \phi_A \quad \text{G-3.9}$$

- mit  $E_B$  : elektronische Bindungsenergie [eV]  
 $E_{\text{kin}}$  : kinetische Energie des Photoelektrons [eV]  
 $\phi_A$  : elektronische Austrittsarbeit [eV]  
 $h\nu_R$  : Photonenenergie der Röntgenstrahlung,  $h\nu_{\text{Al-K}\alpha} = 1486.6$  eV

Eine entsprechende schematische Übersicht über die Energiebilanz für die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie im Ultrahochvakuum ist in Abbildung 3-11 gegeben [Schae97].

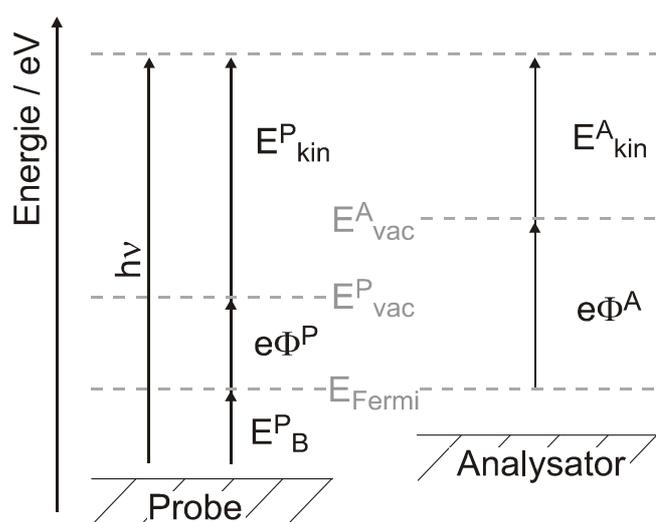
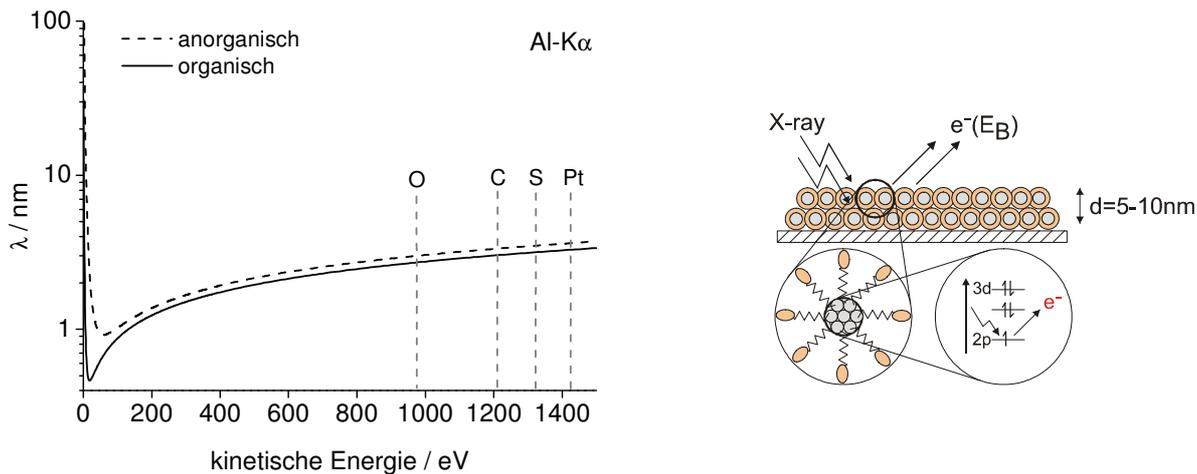


Abbildung 3-11

Energieschema zur XP-Analytik im Ultrahochvakuum (ESCA).

Da auf Grund unspezifischer inelastischer Streuprozesse im Probeninnern ausgelöste Photoelektronen für die energiedisperse Analyse größtenteils nicht mehr zur Verfügung stehen,

ist die XP-Analytik eine ausgesprochen oberflächensensitive Messmethode. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Photoelektronen liegt bei wenigen Nanometern und ist von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig (Abbildung 3-12). Die Signale der Auger-Elektronen mit typischerweise geringeren kinetischen Energien sind daher Elementverteilungen aus noch oberflächennäheren Schichten zuzuordnen.



**Abbildung 3-12**

Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Photoelektronen von der kinetischen Energie für anorganische und organische Probenmatrizes [Seah79]. Um die lediglich geringen Unterschiede der analytischen Informationstiefe für in dieser Arbeit relevante Elemente darzustellen, sind deren spezifische Photoelektronenenergien im Diagramm markiert.

Die Korrektur des Peakuntergrundes [Shir72] und die Peakentfaltung wurde mit der Auswertesoftware UNIFIT durchgeführt [Hess99]. Die Quantifizierung der XP-Signale erfolgte nach Korrektur der Signalintensitäten um einen elementspezifischen Photoionisationsquerschnitt gemäß folgender Gleichung [Scof97, Reil97]:

$$x_a = \frac{I_a / \sigma_a}{\sum_i I_i / \sigma_i} \tag{G-3.10}$$

- mit  $x_a$  : Molenbruch des Elementes
- $I_{a,i}$  : Peakfläche des Signals
- $\sigma_i$  : elementspezifischer Photoionisationsquerschnitt

Element	Photoionisationsquerschnitt $\sigma_i$
Pt	17.310
S	1.899
C	1.232
O	3.610
N	2.220

Tabelle 4

Elementspezifische Photoionisationsquerschnitte für Al-K $\alpha$  Röntgenanregungsstrahlung im ESCALAB 5 [Scof97, Reil97]

### EDX-Schichtanalytik / REM

Die Messungen zur Aufklärung der Schichtmorphologie (REM) und der Schichtzusammensetzung (EDX) wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop ESEM 30XL (PHILLIPS) vorgenommen. Dieses Elektronenmikroskop kann sowohl im Hochvakuum ( $p = 6 \cdot 10^{-6}$  mbar) als auch unter reduzierter Atmosphärenbedingungen ( $p = 26$  mbar) betrieben werden, wobei die Beschleunigungsspannung zwischen 200 V und 30 kV variiert werden kann. Eine integrierte EDAX-Einheit (Phoenix pro System) erlaubt die lokale Elementanalyse bis in den Submikrometerbereich und rasternde Aufnahmen von lateralen Elementverteilungen sogenannten EDX-Mappings. Die dabei für die Quantifizierung eingesetzte Software (EDAX Genesis) arbeitet nach dem Prinzip der holographischen Peakentfaltung.

Der anregende Elektronenstrahl führt zu einem effektiven Anregungsvolumen in der zu untersuchenden Probe, welches abhängig von Material und Beschleunigungsspannung Substrattiefen von 0.5-2  $\mu\text{m}$  erreicht und direkt der räumlichen Analysenschärfe der EDX-Methode entspricht (Abbildung 3-13).

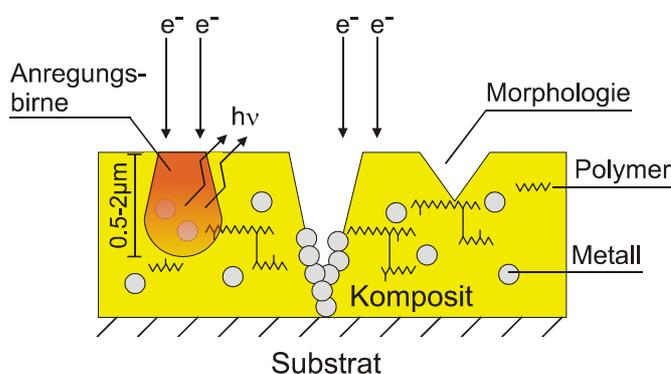


Abbildung 3-13

Modellbild zur EDX-Schichtanalyse eines Metall-Polymer Komposites (Informationstiefe 0.5-2  $\mu\text{m}$ ).

Bei der Analyse der Polythiophene und der Kompositmaterialien wurde bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen eine möglichst geringe Energie des rasternden Elektronenstrahls gewählt. Hohe Elektronenenergien verbessern zwar den Kontrast und die Auflösung führen oberhalb von 10 kV jedoch zu einer merklichen Degradation der Polymere. Entsprechend wurde bei der EDX-Analyse lediglich eine zur Auslösung der elementspezifischen Röntgenstrahlung notwendige Schwellenenergie des Elektronenstrahls gewählt, um einen Materialabtrag während der Messung möglichst zu unterbinden.

## 4 Elektrochemie leitfähiger Polymere der Thiophenklasse

Bei der Abscheidung leitfähiger Polymere auf elektrisch leitfähigen Substraten können prinzipiell alle Elektrolyte eingesetzt werden, die folgenden Kriterien genügen:

- (a) ausreichende Solvatisierung eines geeigneten Elektrolytsalzes ( $c_{EI} > 0.1 \text{ M}$ )
- (b) genügend hohe Löslichkeit des Monomeren im verwendeten Lösemittel ( $c_{ME} > 10 \text{ mM}$ )
- (c) zur Schichtbildung notwendige geringe Oligomerlöslichkeit im Elektrolyten
- (d) genügend hohe elektrochemische Stabilität des Lösemittels gegenüber anodischer Oxidation bei den Potentialen der Polymerisation
- (e) ausreichende elektrochemische Stabilität des Lösemittels gegenüber Disproportionierung. Sie bestimmt den experimentell verfügbaren Potentialbereich im verwendeten Elektrolyten.
- (f) keine Inhibierung der Aktivität der Metallelektrode durch elektrosorbierte Elektrolytbestandteile

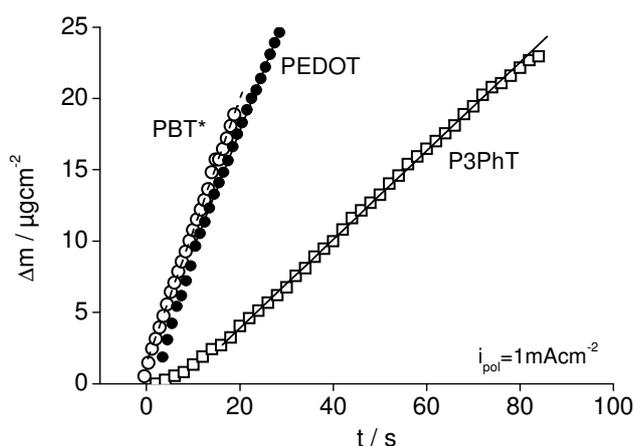
Inwieweit diese Kriterien für die Abscheidung von Thiophenderivaten erfüllt sind, wird in den folgenden Kapiteln anhand der Elektropolymerisation aus aprotischen Lösemitteln (Kapitel 4.1) und wässrigen Mikroemulsionen (Kapitel 4.2) aufgezeigt. Während die Abscheidung und Charakterisierung von leitfähigen Polymeren in aprotischen Lösemitteln in der Literatur für verschiedene Systeme gut beschrieben ist [Seme98, Rand99, Visy98], stellen die wässrigen Mikroemulsionen ein innovatives, aber noch unzureichend untersuchtes Polymerisationsmedium dar [Sakm96, Tsak00, Haeg01].

Aus diesem Grund liegt der Schwerpunkt der elektrochemischen Untersuchungen in aprotischen Medien auf dem Dotierungsverhalten der verschiedenen halbleitenden Polythiophene auf metallischen und halbleitenden Substraten. Darüber hinaus soll für die Polymerabscheidung aus wässrigen Lösungen die Kinetik der Elektropolymerisation selbst sowie die resultierende Redoxaktivität detailliert untersucht und Einflüsse der Mikroemulsion identifiziert werden.

#### 4.1 Elektropolymerisation aus aprotischen Elektrolyten

Im Folgenden (Kapitel 4.1) wird die Elektropolymerisation von Thiophenderivaten aus wasserfreien aprotischen Lösemitteln grundlegend und vergleichend dargestellt. Dabei steht das Redoxverhalten der leitfähigen Polymere sowie die charakteristischen, halbleitenden Eigenschaften der verschiedenen, undotierten Polythiophene im Vordergrund.

Für die Kontrolle der Schichtbildung ist die Kenntnis der Stromausbeute für die Abscheidung des Polythiophens aus dem aprotischen Elektrolyten entscheidend. Zur Bestimmung dieser Polymerisationseffizienz kann die galvanostatische Polythiophenabscheidung bei gleichzeitiger Aufnahme der Massenänderung herangezogen werden. Die Messungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQMW) belegen für die untersuchten Polymere PBT, PEDOT und P3PhT einen linearen Anstieg der Filmmasse mit der Polymerisationszeit (Abbildung 4-1).



**Abbildung 4-1**

**EQMW-Messungen zum galvanostatischen ( $i_{\text{pol}} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) Polymerwachstum aus aprotischen Lösemitteln (MeCN, PC).**

**Die Auswertung der Massenänderungen während der Polymerisation ist in Tabelle 4-1 gegeben.**

Für die galvanostatische Abscheidung aus den aprotischen Lösemitteln Acetonitril und Propylencarbonat ergibt sich eine nahezu 100% ige Stromausbeute  $\zeta_{\text{pol}}$  der Polymerisation für PEDOT und das PBT entsprechend folgender quantitativen Analyse der experimentellen Daten:

$$\Delta m = K \cdot \frac{1}{(2 + \gamma)F} \int_0^{t_{\text{pol}}} i_{\text{pol}}(t) dt \quad \text{G-4.1}$$

mit  $\Delta m$ : Filmmasse [ $\text{mgcm}^{-2}$ ]  
 $i_{\text{pol}}$ : Polymerisationsstrom [ $\text{mAcm}^{-2}$ ]  
 $t_{\text{pol}}$ : Polymerisationsdauer [s]  
 $F$ : Faraday Konstante  $9.6485 \cdot 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$   
 $K$ : experimenteller Proportionalitätsfaktor [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$$K_{\text{theor.}} = M_{\text{ME}} + \gamma M_{\text{BF}_4^-} + (\gamma \cdot \sigma + \delta) M_{\text{Solvens}} \quad \text{G-4.2}$$

$K_{\text{theor.}}$ : theoretischer Proportionalitätsfaktor [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$M_{\text{ME}}$ : Molmasse Monomereinheit [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$M_{\text{BF}_4^-}$ : Molmasse interkaliertes Gegenion [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$M_{\text{Solvens}}$ : Molmasse Solvens [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

$\gamma$ : Oxidationsgrad von 0.3 [Seme98]

$\sigma$ : Solvationsgrad der interkalierten Ionen

$\delta$ : Lösemittelanteil im Polymer pro Monomereinheit

Die Inkorporation von Solvensanteilen in den leitfähigen Polymerfilm kann quantitativ nicht aufgelöst werden, da weder der Solvationsgrad  $\sigma$  noch der Anteil an Nichtsolvensanteilen  $\delta$  des Lösemittels bekannt ist. Folglich ist die reale Polymerisationseffizienz kleiner als in Tabelle 4-1 angegeben, bei der lediglich die Interkalation unsolvatisierter Anionen zugrunde gelegt wird.

	$M_{\text{ME}} + \gamma \cdot M_{\text{BF}_4^-}$		$\zeta_{\text{pol}}$	$M_{\text{Solvens}}$
	$K_{\text{exp.}}$	$K_{\text{theor.}}$	$100 \cdot \frac{K_{\text{exp.}}}{K_{\text{theor.}}}$	
	[ $\text{g mol}^{-1}$ ]		in %	[ $\text{g mol}^{-1}$ ]
PEDOT	168	184	91	41
PBT **	218	233	94	102 *
P3PhT	70	186	38	41

\* Propylencarbonat

\*\* Oxidationsgrad  $\gamma = 0,6$  für PBT

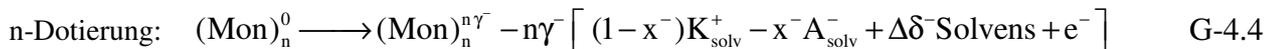
**Tabelle 4-1**

**Polymerisationseffizienz verschiedener Thiophene auf Goldsubstrat gemäß EQMW Messungen bei einer Stromdichte der Polymerisation von  $i_{\text{pol}} = 1 \text{ mAcm}^{-2}$  berechnet aus den experimentellen Daten der Abbildung 4-1.**

Bemerkenswert ist die geringe Stromausbeute der Polymerisation von < 38 % für das P3PhT. Offensichtlich spielt die Diffusion von Oligomeren zurück in das Lösungsinere für dieses Monomer eine bedeutende Rolle. Daher wird im Folgenden bei der Bestimmung von Polymerschichtdicken des P3PhT ein mit dem Faktor 0.38 korrigierter Schichtbildungsfaktor  $k_{\text{pol}}^*$  herangezogen.

#### 4.1.1 Redoxverhalten typischer Polythiophene in aprotischen Elektrolyten

Das elektrochemische Verhalten der Polythiophen-Filme in monomerfreien Lösungen wird beschrieben durch die Redox-Kapazität der im Prinzip symmetrischen Vorgänge der p- und n-Dotierung des Polymers und ihrer Reversibilität. Die dabei im Polymerfilm ablaufenden Einzelprozesse können über folgende chemische Bruttoreaktion formal stöchiometrisch dargestellt werden:



- mit  $\gamma^{+/-}$  : Anodischer bzw. kathodischer Dotierungsgrad  
 $x^{+/-}$  : Anionenanteil am Ionenaustausch während des anodischen bzw. kathodischen Dotierungsprozesses  
 $\Delta\delta^{+/-}$  : Änderung des Nicht-Solvationsanteils des Lösemittelanteils im Polymer pro Monomereinheit im p- bzw. n-dotierten Zustand

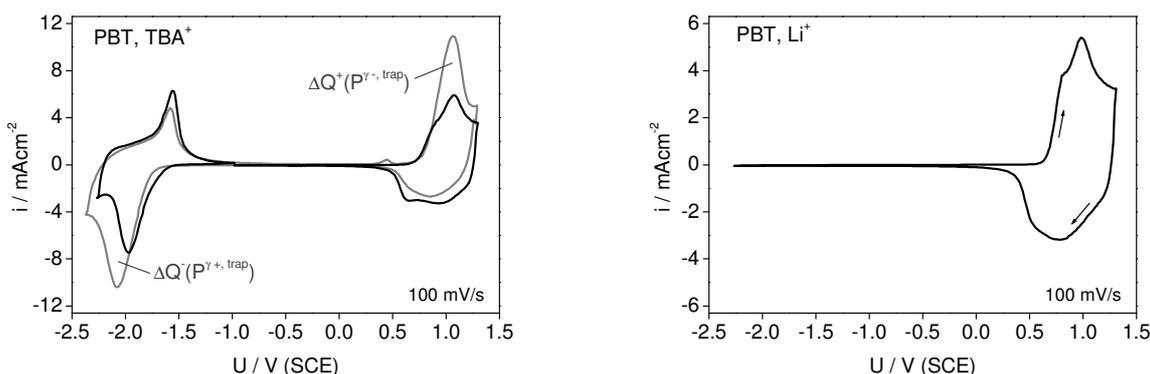
Um sowohl das anodische als auch das kathodische Dotierungsverhalten untersuchen zu können, müssen aprotische, wasserfreie Lösemittel eingesetzt werden. Die Anwesenheit "freier" bzw. solvatisierter Protonen reduziert das erreichbare kathodische Potential drastisch und eine n-Dotierung des Polymerfilms bei gleichzeitiger Wasserstoffreduktion oder Zersetzung des Solvens kann nicht erreicht werden.

Als Polythiophen der Wahl gilt das Polybithiophen (PBT), welches sich bezüglich p- und n-Dotierung nahezu indifferent verhält. PBT lässt sich in aprotischen Lösemitteln mit speziellen

---

\* Der zur Bestimmung der Polymerschichtdicke verwendete Schichtbildungsfaktor  $k_{\text{pol}} = 2.7 \text{ nm}/(\text{mCcm}^{-2})$  bezieht sich auf galvanostatisch aus MeCN abgeschiedene PBT Filme auf Au [Seme00].

Leitsalzen in gleichem Maße kathodisch wie anodisch dotieren und die Dotierungsgrade erreichen Werte von  $\gamma = 0.3$ . Allerdings findet die n-Dotierung in Gegenwart von  $\text{Li}^+$ -Kationen im untersuchten Potentialbereich nicht statt (Abbildung 4-2). Zu erklären ist dies auf der Grundlage des HSAB-Prinzips mit einer energetisch ungünstigen Orbital-Wechselwirkung zwischen den "weichen" Anionradikalen bzw. negativ geladenen Polaronen des polymeren Grundgerüsts mit den "harten"  $\text{Li}^+$ -Kationen. Mit dem "weichen", polarisierbaren Tetrabutylammonium-Kation als Elektrolytbestandteil wird der Polythiophenfilm bereitwillig kathodisch dotiert [Mast90, Seme98]. In einem ähnlichen Ansatz wird die Bildung von engen Ionenpaaren des "harten"  $\text{Li}^+$ -Kations mit ebenfalls "harten" Radikal-Anion-Polymerfragmenten zur Erklärung des Phänomens herangezogen, die eine signifikante Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Polymerfilms und damit eine vollständige kathodische Dotierung des Polymers verhindern [Kryl99].



**Abbildung 4-2**

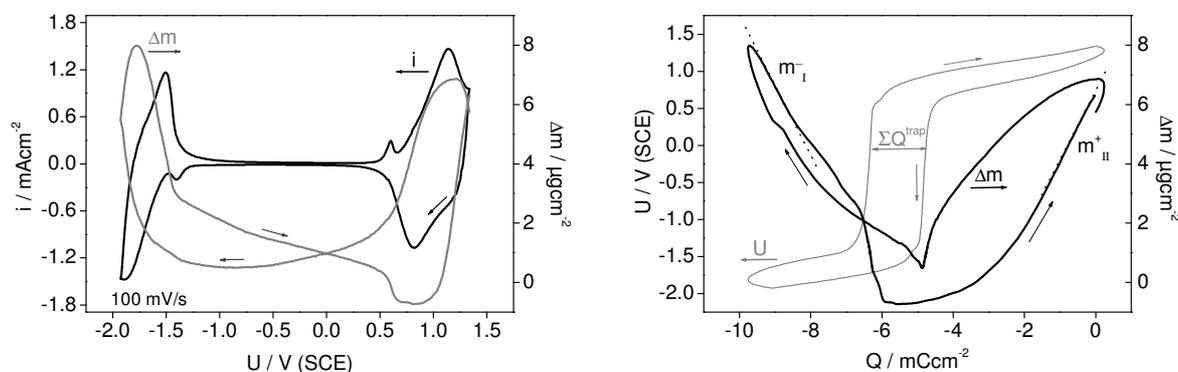
Zyklovoltamogramme von Polybithiophen ( $i_{\text{pol}} = 1 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $Q_{\text{pol}} = 100 \text{ mCcm}^{-2}$ ) in  $0.1 \text{ M TBABF}_4/\text{MeCN}$  (links) bzw.  $0.1 \text{ M LiClO}_4$  (rechts).

**PBT/TBA:**  $\Delta Q^{+/-}(\text{P}^{\gamma+/-, \text{trap}}) = 12 \text{ mCcm}^{-2}$ ;  $\Delta Q^+ / Q_{\text{Gesamt-CV}}^+ = 0.36$ ;  $\Delta Q^- / Q_{\text{Gesamt-CV}}^- = 0.33$

Der Anteil der aus den jeweiligen Dotierungsprozessen im Polymerfilm "eingeschlossenen" Ladungen ("*trapped charge*") wird anhand des über den gesamten Potentialbereich aufgenommenen Zyklovoltamogramms im jeweils spiegelbildlichen Dotierungsprozess als zu den jeweiligen Einzeldotierungs Ladungen relative überschüssige Ladung  $\Delta Q$  sichtbar (Abbildung 4-2).

Analog zum PBT verhält sich das Poly-3-Phenylthiophen (P3PhT), das ähnlich ausgewogen p- und n-dotiert werden kann mit Dotierungsgraden von  $\gamma = 0.3$ . Die simultane Aufnahme der Massenänderung während des p- und n-Dotiervorganges erlaubt eine qualitative Zuordnung der

Ionenflüsse und die quantitative Bestimmung einer Molmasse pro Ladungsäquivalent  $M_r/z$ . Zum Ladungsausgleich nimmt der P3PhT Film während der p- und n-Dotierung an Masse zu, indem er  $\text{BF}_4^-$ -Anionen im anodischen und  $\text{N}(\text{Butyl})_4^+$ -Kationen im kathodischen Dotierungsprozess interkaliert (Abbildung 4-3).



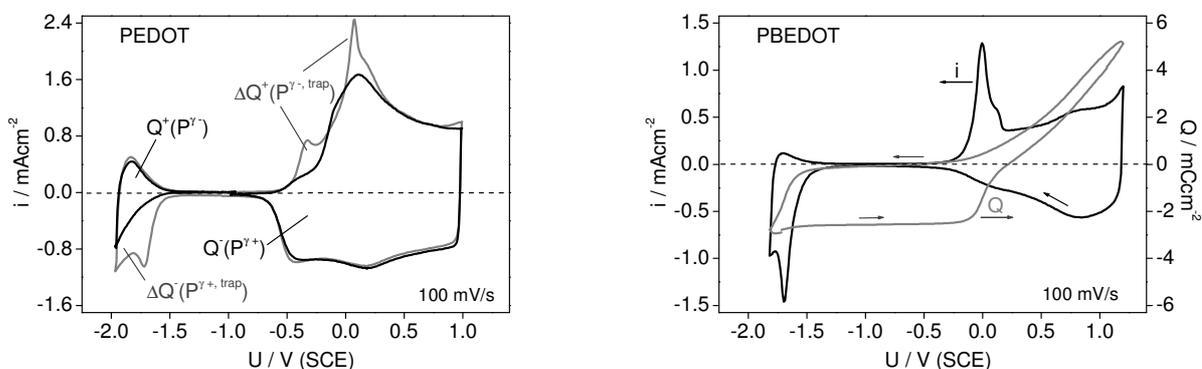
**Abbildung 4-3**

**Zykelvoltogramm und potentiodynamische EQMW Messung an Poly-3-Phenylthiophen (P3PhT) in 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / MeCN**

Quantitativ kann für das bei der n-Dotierung anodisch expulsierte Kation eine Molmasse von  $M_I^- = 230$  g/mol ermittelt werden, die der des  $\text{N}(\text{Butyl})_4^+$ -Kations entspricht. Dieselbe Molmasse findet sich für die mit dem anodischen Vorpeak der p-Dotierung korrelierende Massenänderung. Offensichtlich handelt es hierbei um „trapped charge“ der n-Dotierung. Entsprechend ist das Masse-Ladungsäquivalent der anodischen Dotierung mit  $M_{II}^+ = 230$  g/mol auf die Interkalation von  $\text{BF}_4^-$ -Anionen zurückzuführen. Die pro Ladungsäquivalent im Potentialbereich des halbleitenden Polymers resultierende sehr hohe Massenänderung kann nicht direkt einer ein- bzw. auswandernden ionogenen Spezies zugeordnet werden. Vielmehr befindet sich der nahezu vollständig ungeladene Polymerfilm unter den potentiodynamischen Bedingungen nicht im Gleichgewicht mit seinem Elektrolyten, so dass osmotische Ausgleichsprozesse massiv zur Filmmassenänderung beitragen (siehe G-4.2/G-4.3). EQMW-Untersuchungen ausschliesslich zu den beiden Dotierungstypen des P3PhT und verschiedener Derivate finden sich auch bei Ferraris et al. [Ferr98].

Das Poly-3,4-Ethylendioxy-Thiophen (PEDOT) ist ein typischer Vertreter von leitfähigen Polymeren mit einem stark ausgeprägten p-Dotierungsverhalten aber einer geringen Redox-Aktivität im Bereich der kathodischen Dotierung (Abbildung 4-4). Neben der sehr guten Reversibilität der anodischen Polymerdotierung besitzt das PEDOT ein sehr niedriges Oxidationspotential von  $U_{\text{ox}} = -0.1 - 0.0$  V für den maximalen anodischen Strompeak.

Die kathodische Dotierung hingegen ist wenig reversibel und die Redox-Ladung beträgt nur 1/12 der anodischen Polymerumladung. Zudem handelt es sich bei dem kathodischen Prozess um zum Teil irreversibel im Polymerfilm "gebundene" Ladung, die auf Grund der unzureichenden Leitfähigkeit des kathodisch partiell dotierten PEDOT Filmes im anodischen Teilprozess der n-Dotierung nicht freigesetzt werden kann. Dies wird im beide Dotierungsarten umfassenden Zyklovoltammogramm als anodische Überschussladung im Bereich der p-Dotierung deutlich. Die p-Dotierung verläuft hingegen nahezu vollständig reversibel, so dass die in der PEDOT Schicht eingeschlossene positive Ladung ("*trapped positive charge*") vernachlässigbar ist. Die bevorzugte p-Dotierung des PEDOT erklärt sich strukturell aus dem +M-Effekt der Sauerstoffsubstituenten in 1,2-Stellung des aromatischen Thiophenringes. Dieser über die  $\pi$ -Orbitale vermittelte Donoreffekt von elektronischer Ladungsdichte sorgt für eine Stabilisierung von bei der p-Dotierung erzeugten Radikal-Kationen und damit für das im Vergleich zu Polythiophen bzw. Polybithiophen herabgesetzte Oxidationspotential. Gleichzeitig resultiert eine Destabilisierung von Radikal-Anionen, so dass eine kathodische Dotierung des PEDOT-Films weitgehend unterdrückt wird. Der Zusammenhang der physikalisch-chemischen Natur der p- und n-Dotierung von PEDOT mit der elektrischen Leitfähigkeit wurde unter anderem von Kankare et al. untersucht [Kank00, Heeg99, Inga96].


**Abbildung 4-4**

Zyklovoltammogramme von PEDOT und PBEDOT in 0,1 M TBABF<sub>4</sub>/MeCN abgeschieden aus 50 mM Lösung des jeweiligen Monomeren bei einer Stromdichte  $i_{\text{pol}} = 1 \text{ mAcm}^{-2}$

- links: kathodisches und anodisches Dotieren von Poly-3,4-Ethylendioxythiophen (PEDOT) mit den entsprechenden reversiblen und irreversiblen anodischen / kathodischen Teilladungen  $Q^+ = 14,7 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $Q^- = 1,1 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $\Delta Q^{+/-} = 2 \text{ mCcm}^{-2}$  im Gesamt-CV ( $Q_{\text{pol}} = 100 \text{ mCcm}^{-2}$ )
- rechts: Gesamt-CV von Poly-3,4-(1,2-Dioxobenzo)-Thiophen (PBEDOT) einschließlich der potentiodynamischen Ladekurve ( $Q_{\text{pol}} = 71 \text{ mCcm}^{-2}$ )

Über eine gezielte Derivatisierung von EDOT sollte eine Verschiebung der Dotierungspräferenz zugunsten der n-Dotierung, ohne die grundsätzlich ausgezeichnete chemische Stabilität zu verringern, erzielt werden können. Das 3,4-(1,2-Dioxobenzo)-Thiophen (BEDOT) verfügt über einen an der Dioxo-Funktion annelierten aromatischen Benzenring und übt so einen  $-M / -I$ -Effekt auf den Dioxan-Ring aus, so dass eine erhöhte n-Dotierungskapazität des PBEDOT erwartet werden kann. Entgegen dieser Hypothese belegt das potentiodynamische Experiment eine analog dem PEDOT schwach ausgeprägte Fähigkeit zur n-Dotierung, wobei der Anteil an nicht-reversibler, kathodisch injizierter Ladungsmenge das 10fache der reversibel im Polymerfilm gebundenen Ladungsmenge ausmacht. PBEDOT lässt sich nur dann "reversibel" umladen, wenn eine vollständige anodische Umladung des Polymerfilms erfolgt wie an der geschlossenen potentiodynamischen Ladekurve in Abbildung 4-4 zu erkennen ist. Der Grad der anodischen Dotierung des PBEDOT liegt mit  $\gamma = 0.17$  deutlich unter dem für die Polythiophene üblichen Wert von ungefähr  $\gamma = 0.25 - 0.3$  und wird durch wiederholtes Umladen des Polymerfilms weiter vermindert. Offensichtlich unterliegt PBEDOT im Zuge der elektrochemischen Beanspruchung einer leichten Degradation. Ähnlich dem PEDOT ist diese Degradation als Verminderung der Redoxaktivität besonders ausgeprägt, wenn der Polymerfilm wiederholt im gesamten zugänglichen Potentialbereich der p- und n-Dotierung gezykelt wird. Aus den Zyklovoltamogrammen, die den gesamten für die p- und n-Dotierung notwendigen Potentialbereich abbilden, kann die spezifische Bandlückenenergie des jeweiligen Polymers aus der Potentialdifferenz des anodischen Strompeaks der p-Dotierung und dem kathodischen Strompeak der n-Dotierung abgeschätzt werden [Jani98]. Damit ergibt sich\*:

	PBT	P3PhT	PBEDOT	PEDOT
$E_g / \text{eV}$	3.0 (2.2)	2.8 (2.2)	1.7 (1.7)	1.7 (1.7)
$\lambda / \text{nm}$	410 (560)	440 (560)	730	730

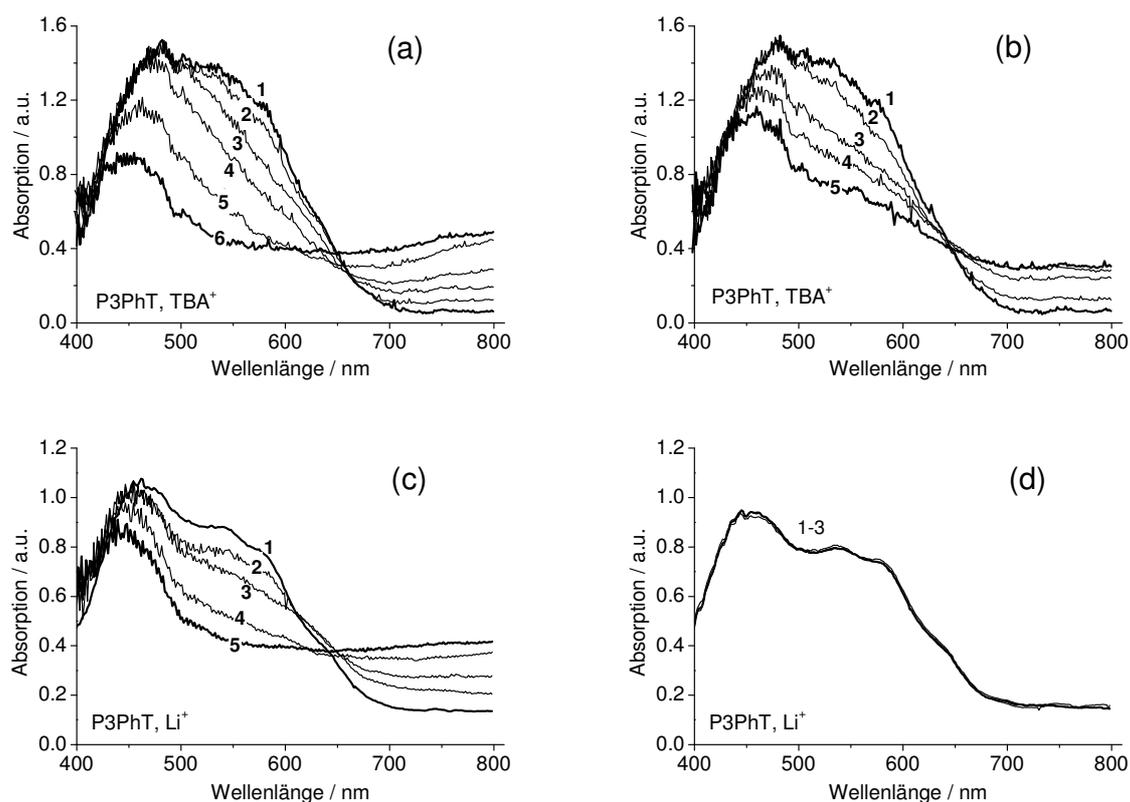
Tabelle 4-2

**Bandlückenenergien  $E_g$  und entsprechende Wellenlänge  $\lambda$  aus potentiodynamischen Strom-Spannungskurven der Polythiophene in aprotischen Lösemitteln. In Klammern finden sich die Werte berechnet aus der Potentialdifferenz des kathodischen Strompeaks der p-Dotierung und dem anodischen Strompeak der n-Dotierung.**

\* Diese Abschätzung kann nur dann vorgenommen werden, wenn keine kinetischen Hemmungen bei den Dotierungsprozessen im Elektrolyten vorliegen. Eine Korrektur der Bandlückenenergie um die einzelnen Überspannungen ist dann notwendig. Aus der Tabelle 4-2 können die Überspannungen als Differenz zu den Klammerwerten ungefähr ermittelt werden.

### 4.1.2 Spektroelektrochemische Untersuchung der UV-Vis Absorption

Das optische Verhalten dünner Polythiophen-Schichten konnte auf Indium-Zinn-beschichtetem Quarzglas (ITO-Glas) gemessen und in Abhängigkeit vom elektrochemischen Potential bestimmt werden (s 3.3). Von Interesse ist insbesondere die Entwicklung der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums während der p- und n-Dotierung des Polythiophens und in Elektrolyten verschiedener Leitsalze. Das P3PhT zeigt für die anodische Dotierung des Polymers eine starke Abnahme der Bandenintensität im kurzwelligen Bereich ( $\lambda^0 = 430\text{-}580\text{ nm}$ ) und eine zunehmende, aber strukturlose Absorption bei hohen Wellenlängen ( $\lambda^+ = 700\text{-}800\text{ nm}$ ). In Abbildung 4-5-b wird zudem deutlich, dass die n-Dotierung einen der p-Dotierung analogen Verlauf in der Bandenstruktur im UV-Vis-Spektrum bewirkt. Bei beiden Dotierungsarten und im  $\text{TBA}^+$ -haltigen Elektrolyten wird der isosbestische Punkt bei  $\lambda_{\text{iso}} = 640\text{ nm}$  im Spektrenverlauf gut abgebildet, so dass eine einheitliche elektrochemische Reaktion der absorbierenden Spezies vorliegt.



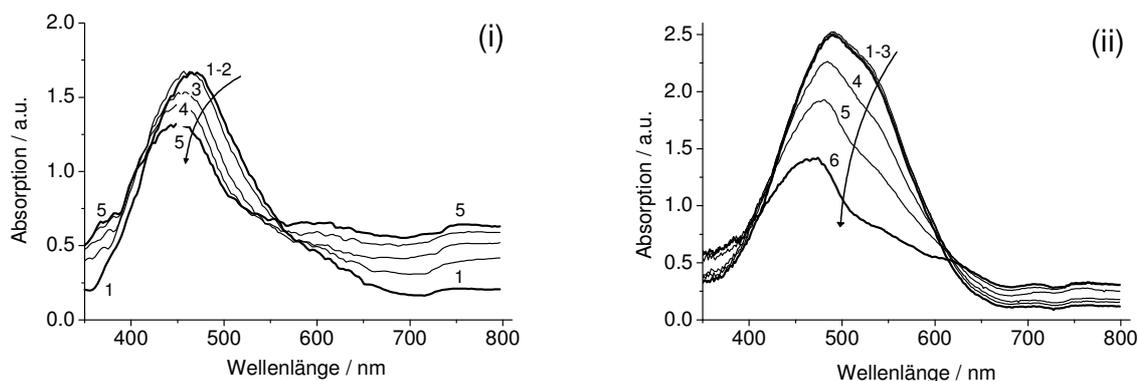
**Abbildung 4-5**

**In-situ UV-Vis Spektren von P3PhT in 0.1M TBABF<sub>4</sub> (a-b) und 0.1M LiClO<sub>4</sub> (c-d) / MeCN:**

- (a) **anodisches Dotieren:** -0.5 V (1), 0.6 V (2), 0.7 V (3), 0.8 V (4), 0.9 V (5), 1.1V (6)  
 (b) **kathodisches Dotieren:** -1.0 V (1), -1.5 V (2), -1.6 V (3), -1.65 V (4), -1.75 V (5)  
 (c) **anodisches Dotieren:** -0.5 V (1), 0.2 V (2), 0.5 V (3), 0.8 V (4), 1.1V (5)  
 (d) **kathodische Polarisation:** -0.5 V (1), -1.4 V (2), -1.8 V (3)

Bei kathodischer Polarisation im  $\text{Li}^+$ -haltigen Elektrolyten verändert sich das Absorptionsspektrum nicht und behält die charakteristischen Banden des halbleitenden Polymerfilms. Diese spektroskopische Tatsache steht im Einklang mit dem im potentiodynamischen Experiment beobachteten Fehlen der elektrochemischen n-Dotierung in Gegenwart des  $\text{Li}^+$ -Ionen enthaltenden Elektrolyten. Die anodische Dotierung ist wiederum mit der bereits diskutierten Verschiebung der Absorption in den langwelligen Bereich verbunden.

Aus Abbildung 4-6 wird deutlich, dass für das PBT ein ähnlicher Intensitätsverlauf der Absorptionsbanden im Zuge der Dotierung resultiert. Bemerkenswert für die kathodische Dotierung des PBT ist ein im Vergleich zur p-Dotierung stärkerer Absorptionsverlust im kurzwelligen Spektralbereich bei gleichzeitig niedrigerer Absorptionserhöhung im langwelligen Bereich.



**Abbildung 4-6**

**In-situ UV-Vis Spektren von PBT in 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / MeCN:**

(i) anodisches Dotieren: 0.85 V (1), 1.00 V (2), 1.10 V (3), 1.20 V (4), 1.30 V (5)

(ii) kathodisches Dotieren: -0.50 V (1), -1.50 V (2), -1.60 V (3), -1.75 V (4), -1.80 V (5), -1.85 V (6)

Eine vergleichende Darstellung der Bandenabsorption der Polymere PBT und P3PhT in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad  $Q/Q_{\text{max}}$  zeigt nochmals übereinstimmend den Intensitätsverlust der kurzwelligsten Bande und den Anstieg der Absorption im langwelligen Spektralbereich, der auf die Bildung von Polaronenzuständen zurückzuführen ist (Abbildung 4-7).

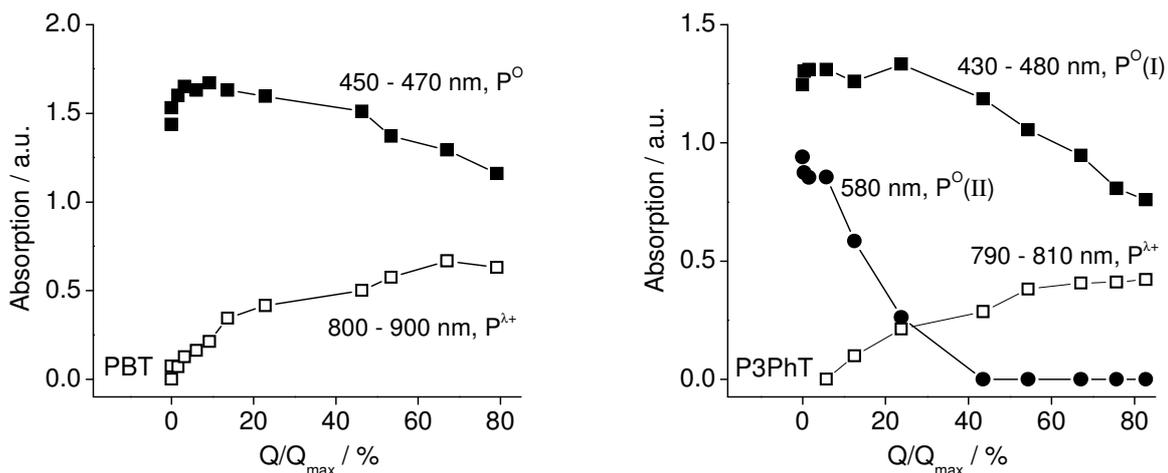


Abbildung 4-7

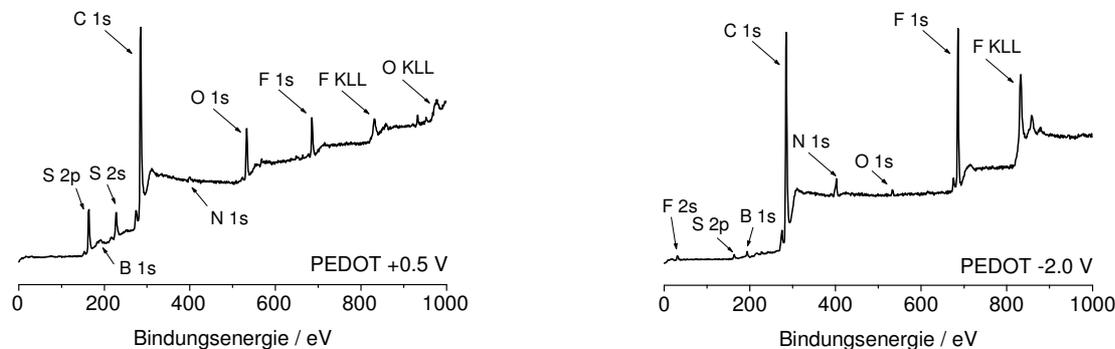
UV-Vis Absorption in Abhängigkeit vom anodischen Umladungsverhältnis  $Q/Q_{\max}$  für PBT (links) und P3PhT (rechts). Die Ladungsmenge  $Q_{\max}$  ist bestimmt bei maximalem anodischen Potential  $U_{\max} = 1.20$  V.

Für das P3PhT existiert eine zweite charakteristische Absorptionsbande im Neutralzustand des Polymerfilms, deren Intensität besonders stark mit dem Dotierungsgrad abfällt. Im Prinzip handelt es sich bei der energetischen Aufspaltung der Absorptionsbande um Polymerkonformere oder aus Sicht der elektronischen Bandstruktur des Polymers um sogenannte Midgap-Zustände, die die langwelligere Absorptionsbande ergeben und offensichtlich bei der p-Dotierung elektrochemisch bevorzugt abgebaut werden. Prinzipiell kann die Zweibandstruktur im Neutralzustand des Polymers auch für PBT diskutiert werden. Diese ist besonders ausgeprägt bei kathodischer Polarisierung sichtbar (Abbildung 4-6).

#### 4.1.3 Oberflächenanalytik zum Dotierungsverhalten von PEDOT

Am Beispiel des PEDOT kann die mit der Änderung des Dotierungszustandes verbundene Interkalation oder Expulsion von Ionen / Lösemittelmolekülen oberflächenanalytisch nachgewiesen werden. Das XP-Übersichtsspektrum einer anodisch dotierten PEDOT Schicht weist neben den Marker-Signalen S 2p und O 1s für das Polymer auch Leitsalzzugehörige Signale wie N 1s und F 1s auf. Das atomare Verhältnis von Stickstoff zu Fluor beträgt ca. 1/18 was 4-5-mal niedriger ist als beim stöchiometrischen Einbau des Leitsalzes. Folglich ist ein beträchtlicher Anteil von ca. 80% der  $\text{BF}_4^-$ -Anionen in der Polymermatrix als Gegenion gebunden. Eine analoge quantitative Aussage für das kathodisch polarisierte PEDOT zu treffen, ist nicht möglich. Hier scheint die PEDOT Schicht von einer Leitsalzsicht abgedeckt zu sein, was aus

der hohen Intensität der Leitsalzsingale bei gleichzeitig nahezu verschwindenden Marker-Signalen des eigentlichen Polymers abzuleiten ist (Abbildung 4-8).



**Abbildung 4-8**

**XP-Übersichtsspektren an einer bei  $U = 0.5 \text{ V (SCE)}$  p-dotierten und einer bei  $U = -2.0 \text{ V (SCE)}$  n-dotierten PEDOT Schicht auf Au-Blechen ( $d_{\text{pol}} \sim 250 \text{ nm}$ ). Die Polarisation bei den angegebenen Potentialen wurde in  $0.1 \text{ M TBABF}_4 / \text{MeCN}$  Elektrolyten durchgeführt.**

In den XP-Detailspektren der unterschiedlich polarisierten PEDOT Schichten wird der Dotierungscharakter lediglich im S 2p-Signal der anodisch dotierten Schicht an der energetischen Aufspaltung in zwei Einzelpeaks sichtbar (Abbildung 4-9). Aus dem Intensitätsverhältnis der gefitteten S 2p-Peaks erhält man einen Dotierungsgrad von  $\gamma = 0.4$ , der höher ist als der aus elektrochemische Daten bestimmte Wert von  $\gamma = 0.25-0.3^*$ . Umgekehrt ist eine oberflächenanalytische Abschätzung des kathodischen Dotierungsgrades anhand des Schwefel-Signals nicht bestimmbar, was zum einen in der geringen Dotierung aber auch in der zu erwartenden geringeren Stabilität<sup>†</sup> des Radikal-Anions begründet ist.

\* Hier wird nicht die energetische Aufspaltung des S 2p-Signales in ein Dublett mit dem theoretischen Intensitätsverhältnis  $2p^{3/2} : 2p^{1/2} = 2 : 1$  berücksichtigt. Da die Fitprozedur aber mit symmetrischen Einzelpeaks durchgeführt wurde, kann der dem  $\text{PEDOT}^{\text{rad}}$  zugeordnete Einzelpeak bei höheren Bindungsenergien von der Intensität des S  $2p^{1/2}$ -Peaks des  $\text{PEDOT}^0$ -Signals partizipieren und damit einen erhöhten aus XP-Daten berechneten Oxidationsgrad ergeben. Eine im Vergleich zum  $\text{PEDOT}^0$  Signal stark erhöhte Halbwertsbreite des  $\text{PEDOT}^{\text{rad}}$  S2p-Peaks deutet auf diese nicht zu vernachlässigende Asymmetrie der Schwefelsignale oder auf ein Ensemble weiterer Schwefelspezies. Entsprechende oberflächenanalytische Untersuchungen an leitfähigen Polymeren finden sich bei Salaneck et al. [Sala01].

† Der während des Transfers in den Exsikkator und letztendlich in die ESCA-Anlage erfolgende Kontakt der präparierten Bleche mit Luftsauerstoff kann eine Nivellierung der kathodischen Dotierung zur Folge haben.

Im N 1s-Signal wird sowohl das Lösemittel MeCN als auch das N(Butyl)<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kation detektiert. Auch hier wird am atomaren Verhältnis beider stickstoffhaltigen Spezies der enorme Anstieg des Leitsalzgehaltes bei kathodischer Polarisation des PEDOT Filmes sichtbar. Ist für das p-dotierte Polymer noch mindestens ein Molekül MeCN pro N(Butyl)<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kation vorhanden, so liegt im kathodisch dotiertem formal nur noch jedes dritte N(Butyl)<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kation gepaart mit einem Lösemittelmolekül vor\*.

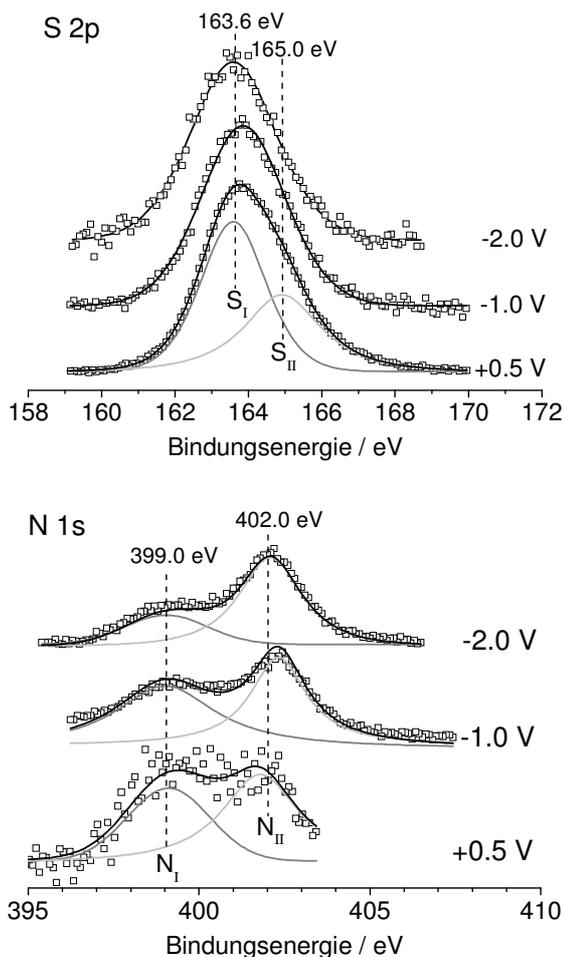


Abbildung 4-9

XP-Detailspektren des S 2p und des N 1s-Signals im p-dotierten (0.5 V), undotiertem (-1.0 V) und "n-dotierten" (-2.0 V) Zustand der PEDOT Schicht.

S<sub>I</sub>: Thiophen-S<sup>0</sup>    S<sub>II</sub>: Thiophen-S<sup>+</sup>

$$\gamma = \frac{S_{II}}{S_I + S_{II}} = 0.4$$

mit  $\gamma$ : Oxidationsgrad

N<sub>I</sub>: MeCN    N<sub>II</sub>: N<sup>+</sup>(Butyl)<sub>4</sub>

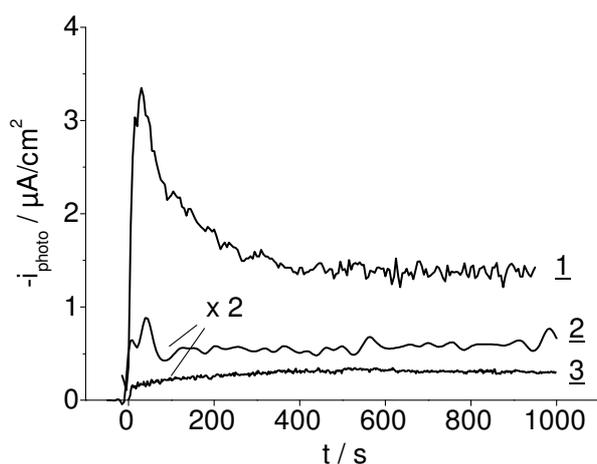
U (SHE)	N <sub>I</sub> / N <sub>II</sub>
+0.5 V	1.25
-1.0 V	0.70
-2.0 V	0.37

\* Das formale Verhältnis von N(Butyl)<sub>4</sub><sup>+</sup>-Kation / MeCN gibt keinen Solvationsgrad an, sondern ist lediglich ein Maß für den gestiegenen Leitsalzanteil bei kathodischer Polarisation von PEDOT.

#### 4.1.4 Photoelektrochemie der Polythiophene in aprotischen Elektrolyten

Im halbleitenden Neutralzustand der Polythiophene kann bei Beleuchtung mit einer geeigneten Lichtquelle ein kathodischer Photosstrom gemessen werden. Das PBT zeigt im potentiostatischen Transienten im Vergleich mit P3PHT und PBEDOT einen 5- bzw. 10-fach größeren Photosstrom und damit die höchste Effizienz in der Umwandlung von Laserlichtleistung in einen elektrochemischen Photosstrom (Abbildung 4-10).

Auffällig im Transientenverhalten der Polythiophene ist, dass das PBT auf den einfallenden Photonenstrom unmittelbar mit einer hohen Photosstromantwort reagiert, um dann allmählich abzufallen und einen konstanten Wert anzunehmen. Ein konstanter, aber deutlich niedrigerer Photosstrom wird auch für das P3PHT und das PBEDOT erreicht, allerdings nach einem allmählichen Anstieg, der einer Photosensibilisierung des Polymers gleichkommt.



**Abbildung 4-10**

**Potentiostatische ( $U = -0.5 \text{ V}$ )  
Photosstromtransienten der Polythiophene  
im sauerstofffreien  $0.1 \text{ M TBABF}_4$   
Elektrolyten (MeCN) auf Pt bei einer  
Lichtmodulationsfrequenz von  
 $f = 226 \text{ Hz}$ :**

- 1 PBT
- 2 P3PHT
- 3 PBEDOT

Nicht das verwendete Polythiophen mit definierter Schichtdicke allein bestimmt den Photosstrom, sondern auch das elektrische Potential. Abbildung 4-11 zeigt das potentiodynamische Verhalten des Photosstroms einer dünnen PBT Schicht auf Gold und beginnend bei ca.  $U = 0.3\text{-}0.4 \text{ V}$  (SHE) einen rapide einsetzenden Photosstrom mit einem frequenzabhängigen Maximum. Im weiteren kathodischen Durchlauf bleibt dieser konstant oder steigt bis zum negativen Potentiallimit moderat an. Im anodischen Rücklauf nimmt der Photosstrom kontinuierlich ab, bis er schließlich zu Beginn des faradayschen Prozesses der p-Dotierung nicht mehr gemessen werden kann. Die Messung der Kapazität liefert einen für das halbleitende, neutrale Polymer konstanten Wert, so dass eine Dielektrizitätskonstante von ungefähr  $\epsilon_{\text{PBT}} \sim 7$  aus dem Kondensatormodell abgeleitet werden kann.

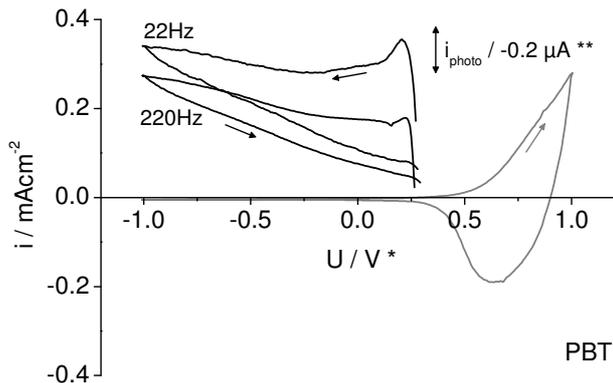


Abbildung 4-11

Potentiodynamische (\*Referenzelektrode  $Ag_{Pseudo} \sim +0.2 \text{ V SCE}$ ,  $v = 50 \text{ mV/s}$ ) Photostrommessungen an PBT ( $d_{pol} \sim 20 \text{ nm}$  auf Au) im defokussierten Laserstrahl (\*\*A  $\sim 0.07 \text{ cm}^2$ ,  $P_{hv} = 3 \text{ mW}$ ) bei variierender Modulationsfrequenz.

Entsprechend einer elektrischen Schichtkapazität von  $C = 0.09 \mu\text{Fcm}^{-2}$  ( $f = 2.2 \text{ kHz}$ ) und einer Schichtdicke von  $d_{pol} \sim 20 \text{ nm}$  resultiert aus

$$C = \frac{\epsilon_{pol} \epsilon_0}{d_{pol}} \tag{G-4.5}$$

ein  $\epsilon_{pol}$  von  $\sim 7$  bei Potentialen  $U < 0.1 \text{ V}^*$ .

Das PBEDOT (Abbildung 4-12) zeigt ein sehr ähnliches Potential- und Frequenzverhalten des Photostromes und unterscheidet sich insofern lediglich im Betrag des Photostromes, der bei einer ca. 2-3-mal dickeren Polymerschicht ungefähr 100-fach niedriger ausfällt.

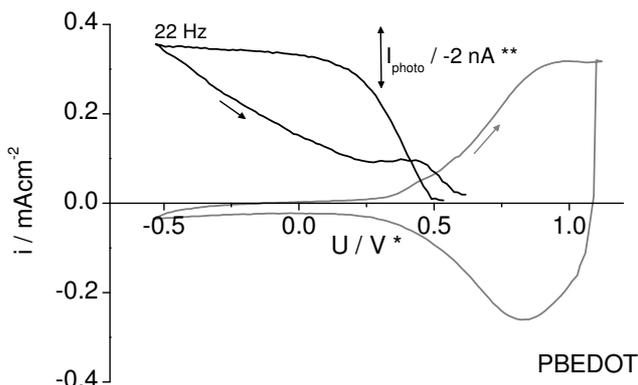


Abbildung 4-12

Potentiodynamische (\*Referenzelektrode  $Ag_{Pseudo} \sim +0.2 \text{ V SCE}$ ,  $v = 100 \text{ mV/s}$ ) Photostrommessungen an PBEDOT ( $d_{pol} \sim 50 \text{ nm}$  auf Pt) im defokussierten Laserstrahl (\*\*A  $\sim 0.07 \text{ cm}^2$ ,  $P_{hv} = 3 \text{ mW}$ ).

Der dem Photostrom zugrunde liegende elektrochemische Prozess ist eine Reduktion des Polymerfilms, bei der zunächst anodische Restladungen bzw. "trapped charge" neutralisiert und darüber hinaus der Polymerfilm eine partielle photostimulierte n-Dotierung erfährt. So kann die Hysterese in der potentiodynamischen Photostromkurve zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass die irreversibel photoreduzierte anodische "trapped charge" im anodischen Rücklauf der potentiodynamischen Strom-Spannungskurve nicht mehr zum Photostrom beitragen kann.

\* Das Potential ist gemessen relativ zu einem Silberdraht, der ein stabiles, aber im Allgemeinen elektrolytabhängiges Bezugspotential liefert ( $U_{Ag, Pseudo} \sim +0.2 \text{ V SCE}$ ). Das konventionelle Elektrodenpotential ist in der Diskussion von relativen Potentiallagen, z.B. des Flachbandpotentials  $U_{FB}$ , irrelevant.

#### 4.1.5 Photoelektrochemische Impedanz (IMPS) am System PBT/p-Si

Um die Natur und Kinetik dieses photoelektrochemischen Prozesses besser zu verstehen, wurde die Frequenzabhängigkeit des Photostromes auch auf dem halbleitenden Substrat p-Si untersucht. Für das p-Si Substrat im aprotischen Lösemittel Propylencarbonat kann anhand des Kapazitätsverhaltens gemäß Schottky-Mott und des Einsetzens des kathodischen Photostromes ein Flachbandpotential von  $U_{\text{Fb}} = -0.51 \text{ V}^*$  bestimmt werden. Bei einem PBT / p-Si Schichtsystem ergibt sich eine anodische Verschiebung des Flachbandpotentials  $U_{\text{Fb}} = +75 \text{ mV}$ . Entscheidend ist ferner, dass für das polymerbedeckte p-Si ein dem auf metallischen Substraten qualitativ analoges Frequenzverhalten gemessen wird. Der absolute Photostrom nimmt mit der Lichtmodulationsfrequenz ab, wohingegen das reine p-Si eine Erhöhung des Photostromes mit der Modulationsfrequenz zeigt (Abbildung 4-13).

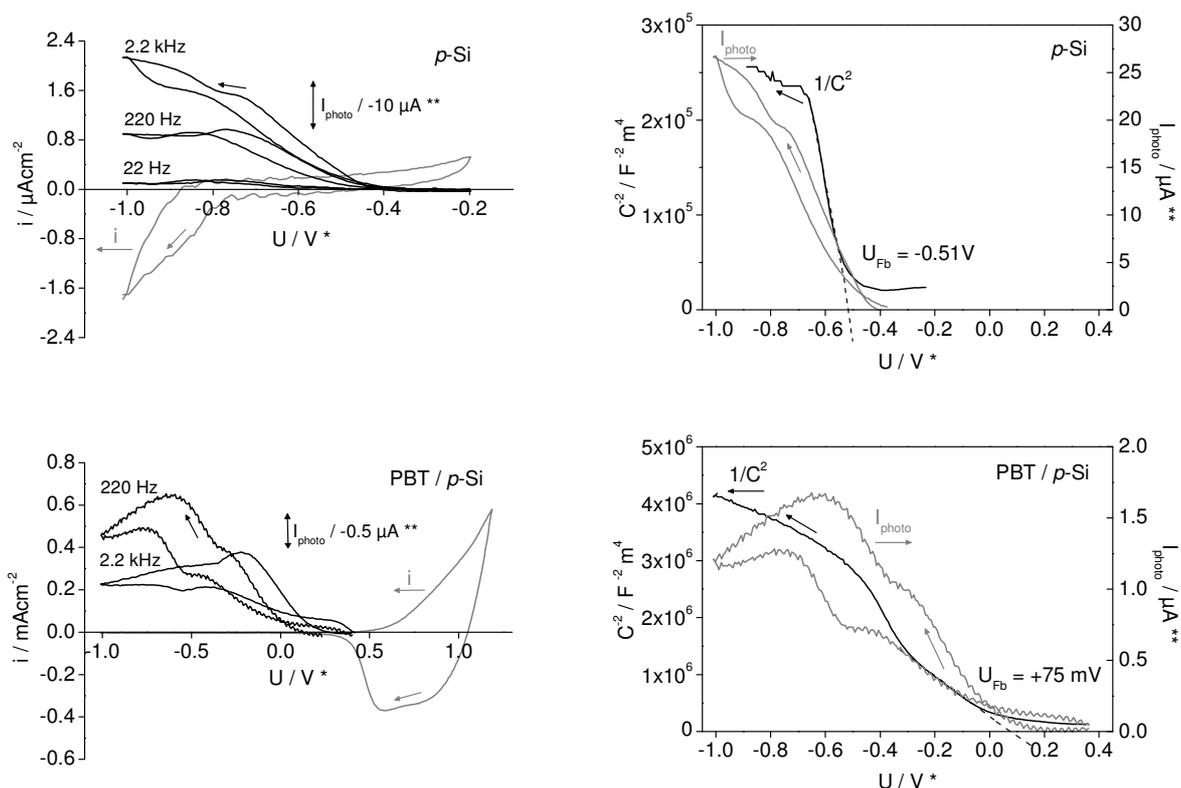


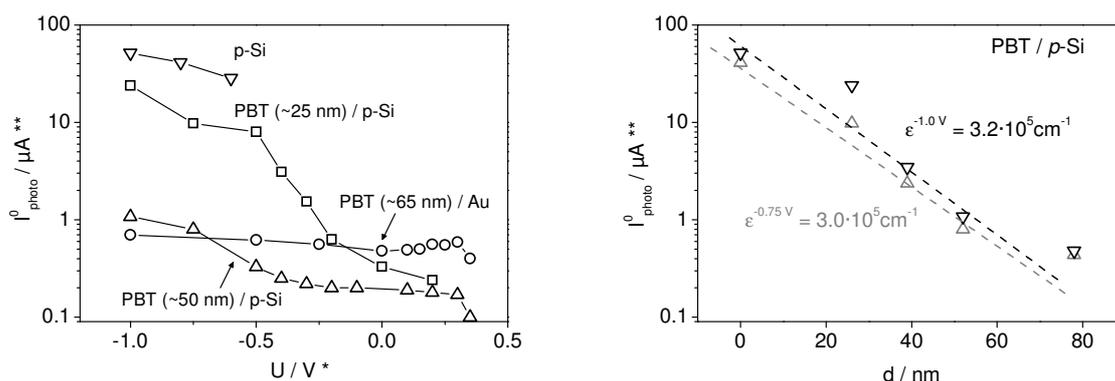
Abbildung 4-13

Potentiodynamische Photostrom- und Kapazitätsmessungen an p-Si (oben) und PBT / p-Si (unten) in 0.1M TBABF<sub>4</sub> / PC ( $Q_{\text{pol}} = 30 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $d_{\text{pol}} \sim 90 \text{ nm}$ ) Schottky-Mott-Auftragungen und Photoströme (rechts) in den jeweiligen Systemen geben Auskunft über das Flachbandpotential  $U_{\text{Fb}}$ .

(\*Referenzelektrode Ag<sub>Pseudo</sub> ~ +0.2 V SCE, \*\*defokussierter Laserstrahl  $A \sim 0.07 \text{ cm}^2$ )

Eine quantitative Betrachtung des Photostromes von der Lichtmodulationsfrequenz über einen weiten Frequenzbereich ( $10^{-1} \leq f \leq 10^5$  Hz) erfolgte mit der IMPS (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy). Eine starke Potentialabhängigkeit der aus den Frequenzspektren abgeleiteten maximalen Photoströme  $I_{\text{photo}}^0$  resultiert dabei lediglich für die auf dem p-Si abgeschiedenen PBT Schichten. Auf dem metallischen Substrat bleibt der kathodische Photostrom bei kathodischer Polarisation konstant (Abbildung 4-14). Trägt man für ein Potential den Verlauf des Photostromes mit der Polymerschichtdicke auf, so belegt ein exponentiell abfallender Photostrom mit zunehmender Schichtdicke die Gültigkeit des Absorptionsgesetzes von Lambert-Beer mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_A \sim 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  für das PBT\*.

Offensichtlich wird der Hauptanteil des Photostromes in der Raumladungsrandschicht der p-Si Phase erzeugt. Diese stellt bei zunehmender Polarisation kathodisch des Flachbandpotentials eine sich im p-Si ausdehnende Verarmungsrandschicht dar, so dass der starke Anstieg des Photostromes mit dem kathodischen Potential resultiert.



**Abbildung 4-14**

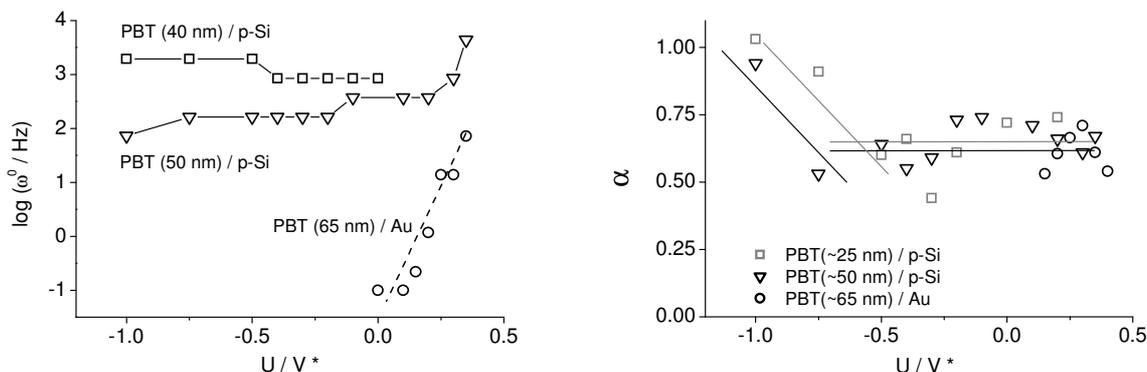
**Aus IMP-Spektren bestimmte maximale Photoströme von PBT-modifizierten Substraten (Au, p-Si) in Abhängigkeit vom Substratpotential  $U$  (links) und der Polymerschichtdicke  $d_{\text{pol}}$  (rechts).**

(\*Referenzelektrode  $\text{Ag}_{\text{pseudo}} \sim +0.2 \text{ V SCE}$ , \*\*defokussierter Laserstrahl  $A \sim 0.07 \text{ cm}^2$ )

Entsprechend kann aus dem indifferenten Potentialverhalten für das PBT / Au System geschlossen werden, dass eine konstante Raumladungsrandschicht in der PBT Phase und damit ein konstanter Potentialabfall an der Phasengrenze Metall-Polymer und ein variierender Potentialunterschied in der Helmholtz-Schicht zum Elektrolyten vorliegt.

\* In der Literatur werden Werte für den Absorptionskoeffizienten  $\epsilon_A$  von reduziertem PBT im Bereich von  $42000\text{--}10000 \text{ cm}^{-1}$  angegeben [Stoe93, Kris93]. Morgenstern fand für elektrochemisch aus MeCN abgeschiedenes PBT einen Wert von  $\epsilon_A = 58900 \text{ cm}^{-1}$  [Morg98].

In Abbildung 4-15 ist der Alpha-Exponent aus der Frequenzabhängigkeit des Photostromes mit dem Elektrodenpotential für die verschiedenen Systeme aufgetragen. Mit einem gefundenen Alpha-Exponenten von  $\alpha = 0.5$  ist der photoelektrochemische Prozess eindeutig diffusionskontrolliert. Lediglich am negativen Potentiallimit beobachtet man eine Abweichung von der ansonsten rein diffusionskontrollierten Photoreduktion des PBT.



**Abbildung 4-15**

Aus IMP-Spektren abgeleitete Auftragung der kinetischen Parameter  $w^0$  und  $\alpha$  der photoinduzierten PBT Dotierung in Abhängigkeit vom Substratpotential (Au, p-Si).

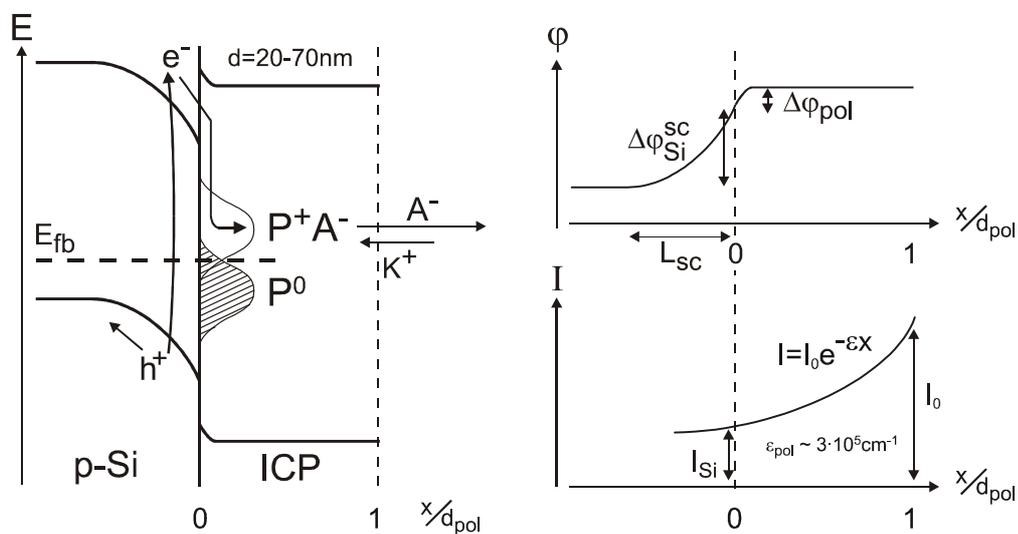
(\*Referenzelektrode  $\text{Ag}_{\text{Pseudo}} \sim +0.2 \text{ V SCE}$ )

Auch in Abbildung 4-15 dargestellt ist die Potentialabhängigkeit der Modulationsfrequenz des maximalen imaginären Photostromes  $\omega_{\text{max}}$ , welche bei gegebener Potentialunabhängigkeit der Diffusion ein Maß für die elektrochemische Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion bzw. Dunkelreaktion des photostimulierten Prozesses ist. Entsprechend belegt die exponentielle Abhängigkeit\* dieser Frequenz  $w_{\text{max}}$  vom Potential im Fall des PBT / Au Systems die Ausbildung einer kompakten polymerseitigen Helmholtzschicht an der Metall-PBT Phasengrenze. Ein ähnlicher, aber wenig ausgeprägter Verlauf kann auch im System PBT / p-Si in der Nähe des Flachbandpotentials nachgewiesen werden. Eine energetische Fixierung des Fermi-Niveaus im p-Si Halbleiter über Oberflächen- oder Polaronenzustände im PBT resultiert in der Verlagerung des Potentialabfalls in die Polymerphase ("Fermi level pinning"). Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei kathodischeren Potentialen hingegen indiziert eine energetische Fixierung der elektronischen Bänder an der p-Si / PBT Phasengrenze und so eine Verlagerung des Potentialabfalls in die p-Si Phasengrenze ("band edge level pinning").

\* Gemäß Butler-Volmer mit  $k^+ = k_0 \cdot e^{\frac{\alpha \cdot zF}{RT} \Delta\phi^{\text{ICP}}}$  und  $\Delta\phi^{\text{ICP}}$ : Potentialabfall in der Polymerphase

Die Situation des "Fermi-Level-Pinning" sowie der Potentialverlauf an der Phasengrenze p-Si / PBT ist schematisch in Abbildung 4-16 dargestellt, so dass der photostimulierte Prozess zusammenfassend wie folgt charakterisiert werden kann:

- Auf p-Si genügen die maximalen Photoströme dem Absorptionsgesetz gemäß Lambert-Beer. Der Photostrom wird nahezu vollständig in der Silizium Phase erzeugt.
- Bei der photoelektrochemischen Dotierung handelt es sich um einen Diffusionsprozess innerhalb der Polymerschicht.
- Im System p-Si / PBT ist der Potentialabfall hauptsächlich in der Silizium Phase lokalisiert und ändert sich in der Polymerphase signifikant lediglich in der Nähe des Flachbandpotentials ("Fermi level pinning")
- Im System Au / PBT ist die Raumladungsrandschicht an der Metall / ICP Grenzfläche lokalisiert. Der Potentialabfall in der Raumladungsrandschicht ändert sich kaum mit dem Elektrodenpotential. Jede Änderung des angelegten Potentials wird an die Helmholtz-Schicht an der ICP / Elektrolyt Phasengrenze weitergegeben.



**Abbildung 4-16**

**Schemabild zum Bändermodell, Potentialverlauf und der Laserlichtabsorption bei der photoinduzierten elektrochemischen n-Dotierung von ICPs auf p-dotiertem Silizium.**

## 4.2 Elektropolymerisation aus wässrigen Mikroemulsionen

In Kapitel 4.2 wird die von *Tsakova et al.* [Wink00a, Haeg01, Strom03] für das 3,4-Ethylendioxy-Thiophen (EDOT) beschriebene Elektropolymerisation aus wässrigen Mikroemulsionen im Detail bezüglich Zusammensetzung der Mikroemulsion, elektrochemischer Aktivität der Einzelkomponenten und Kinetik der heterogenen Polymerisation an der Elektrodenoberfläche untersucht.

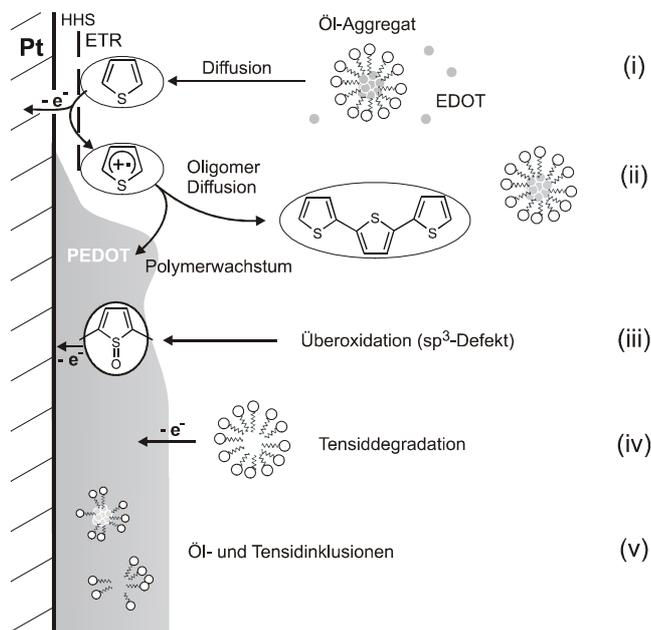


Abbildung 4-17

**Modellbild zur Elektropolymerisation aus Mikroemulsionen mit potentiellen Reaktionswegen in tensidhaltigen wässrigen Lösungen**

Die Aktivität und Morphologie der Polymerschicht wird bei der Elektropolymerisation aus wässrigen Mikroemulsionen durch mehrere Faktoren und Einzelprozesse bei der Schichtbildung bestimmt (Abbildung 4-17):

- (i) Massentransport- oder Durchtrittslimitierung der nach einem ECE-Mechanismus ablaufenden Polymerisationsreaktion
- (ii) Verhältnis von Oligomerabscheidung (Keimbildung) zu Oligomersolubilisierung in der Mikroemulsion
- (iii) Herabsetzung der elektrochemischen Aktivität und der elektronischen Leitfähigkeit durch Überoxidation und  $sp^3$ -Defektbildung
- (iv) Elektrochemische Tensiddegradation an der Substrat- bzw. Polymeroberfläche

- (v) Einbau von Tensiden und Tensidfragmenten sowie Monomeraggregaten in den Polymerfilm

Inwieweit diese hypothetischen Prozesse als reale Einflussgrößen für das Polymerwachstum und die Polymereigenschaften wirksam sind, wird im Folgenden erläutert.

#### 4.2.1 Untersuchungen zur elektrochemischen Doppelschicht und Tensidstabilität

Um den Einfluss des Tensides auf die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht zu untersuchen, wurden potentiodynamische Strom-Spannungskurven und potentiostatische Kapazitätsmessungen in tensidhaltigen und tensidfreien Elektrolyten an einer Pt-Elektrode durchgeführt (Abbildung 4-18).

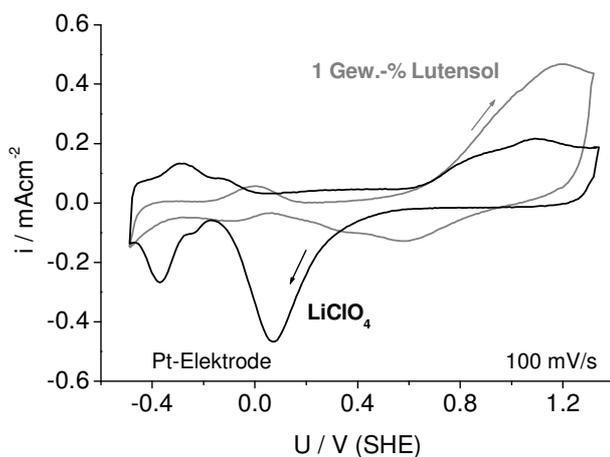
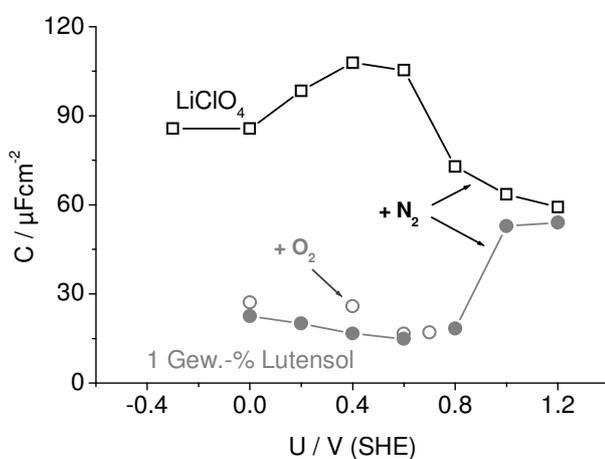


Abbildung 4-18

Zyklovoltamogramm einer Pt-Elektrode in 1 Gew.-% Lutensol und in tensidfreien 0,5 M LiClO<sub>4</sub> Elektrolyten.



Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazitäten bestimmt aus potentiostatischen EIS-Messungen im tensidfreien und tensidhaltigen Elektrolyten mit und ohne Sauerstoffsättigung.

Der Zusatz von bereits 1 Gew.-% des Polyoxoethylenalkylethers C10E11 (Lutensol ON 110<sup>®</sup>) bewirkt einen zusätzlichen anodischen Beitrag oberhalb von  $U = 0.8$  V, der auf eine oxidative Degradation des alkoholischen Tensides deutet. Die hierbei entstehenden Protonen erniedrigen lokal den pH-Wert vor der Pt-Oberfläche, so dass die  $PtO_x$ -Reduktion bereits bei  $U = 0.4-0.5$  V gemessen wird. Die Ad- und Desorption von Wasserstoff im kathodischen Potentialbereich unterbleibt gänzlich.

Die Doppelschichtkapazität, die aus potentiostatischen Impedanzmessungen bestimmt werden konnte, besitzt im Falle des reinen  $LiClO_4$ -Elektrolyten ein Maximum von  $C_{DL} = 110 \mu Fcm^{-2}$  bei  $U = 0.4$  V und fällt entsprechend im Bereich der Hydroxid-Adsorption und Platinoxidbildung auf  $C_{DL} = 60 \mu Fcm^{-2}$ . Im Vergleich dazu ist die elektrochemische Doppelschicht im tensidischen Elektrolyten um den Faktor 5-6 reduziert. Offensichtlich liegt bei Potentialen unterhalb von  $U = 0.8$  V eine Tensidadsorption der freien Pt-Oberfläche vor, die eine Reduktion der Kapazität auf  $C_{DL} = 15 \mu Fcm^{-2}$  zur Folge hat. Allerdings geht die Tensiddegradation bei anodischeren Potentialen ebenfalls mit einem Übergang zu einer hydroxylyischen bzw. oxidbedeckten Pt-Oberfläche einher, was aus der Kapazitätserhöhung auf  $C_{DL} = 55 \mu Fcm^{-2}$  ersichtlich wird. Gerade bei diesen Potentialen wird die Elektropolymerisation von EDOT aus entsprechenden Mikroemulsionen typischerweise eingeleitet. Auch im sauerstoffgesättigten tensidhaltigen Elektrolyten wird eine nur leicht erhöhte Kapazität gemessen, womit ein ähnliches Adsorptionsverhalten des Tensides in Gegenwart von Sauerstoff resultiert.

Über die Erhöhung der Tensidanteils im Elektrolyten wird ein quasi-reversibler Redox-Prozess im kathodischen Potentialbereich messbar, der eindeutig auf eine reduktive Modifizierung des Tensides zurückzuführen ist (Abbildung 4-19).

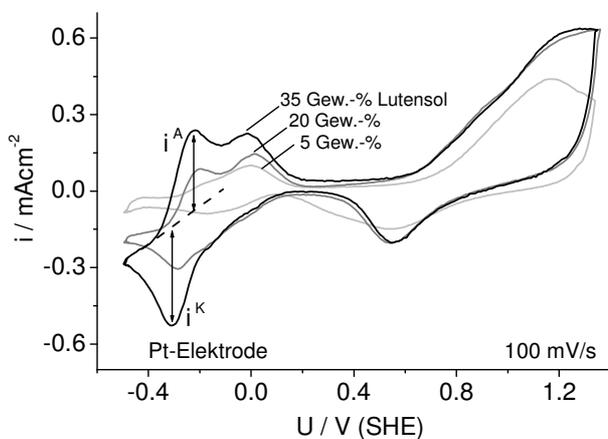


Abbildung 4-19

**Konzentrationsabhängigkeit der Tensiddegradation bei kathodischen ( $U < 0$  V) und anodischen ( $U > 0.7$  V) Potentialen im potentiodynamischen Experiment.**

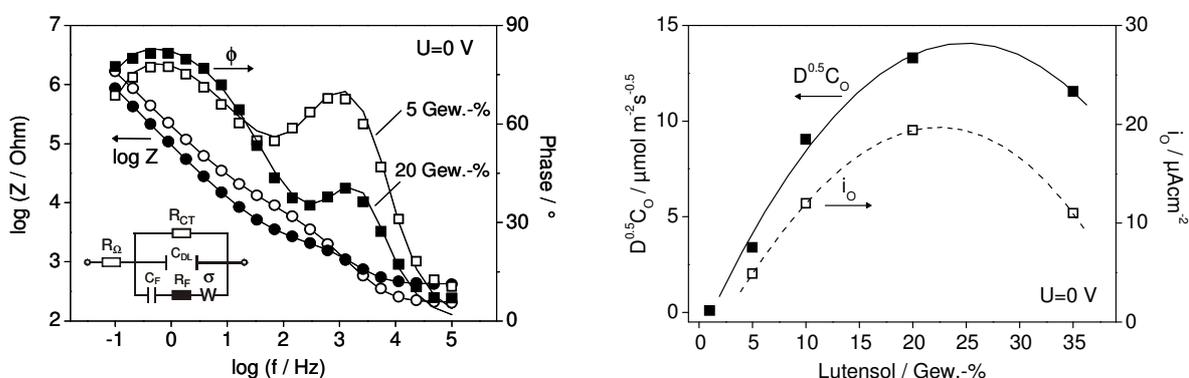
**Quasireversible ETR bzw. Tensidreduktion an der Pt-Elektrode:**

$$\frac{i^K}{i^A} \approx 1$$

$$\Delta U = U^K - U^A = 80mV$$

Bei Tensidanteilen >20 Gew.-% werden ein breiter Reduktionspeak bei  $U_K = -0.30$  V und zwei gut getrennte anodische Peaks bei  $U_{A1} = -0.22$  V und  $U_{A2} = 0.0$  V im Zyklovoltammogramm aufgelöst. Das ausgewogene Verhältnis der Strompeaks  $i_K/i_{A1}$ , die ungefähr 80 mV voneinander getrennt sind, lässt bei dem nach wie vor beträchtlichen Anteil des zweiten anodischen Peaks  $i_{A2}$  vermuten, dass es sich um zwei reversible konsekutive kathodische ETRs handelt.

Eine Analyse der ETR bei  $U_{A2} = 0.0$  V mit Hilfe der Impedanzspektroskopie zeigt bei hohen Frequenzen ein konzentrationsunabhängiges Doppelschichtverhalten mit einer Kapazität von  $C_{DL} \sim 20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Bei niedrigeren Frequenzen dominiert hingegen die Pseudokapazität  $C_F$  der ETR und der damit verbundene Massentransport in Form einer diffusionsbestimmten Warburg-Konstanten  $\sigma$  (Abbildung 4-20).



**Abbildung 4-20**

**Bode-Diagramm der gemessenen ( $\square$ ) und gefitteten ( $\text{—}$ ) elektrochemischen Impedanzen zur Konzentrationsabhängigkeit der faradayschen Tensiddegradation bei 0 V (SHE); kinetische Austauschstromdichte  $i_0$  der Reaktion und  $D^{0.5}C_0$  aus den gefitteten Werten für den faradayschen Widerstand  $R_F$  und der Warburg-Konstanten  $\sigma$ .**

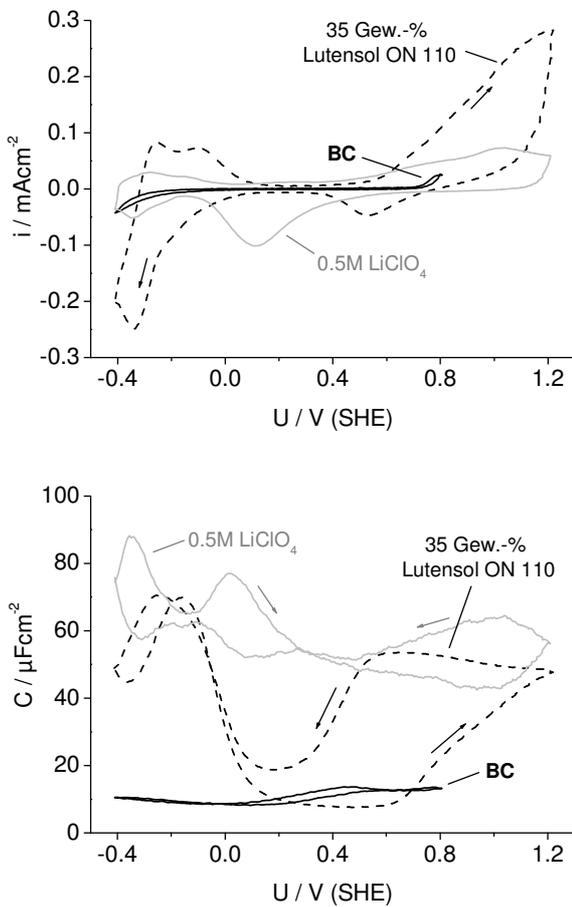
Aus der Warburg-Konstanten  $\sigma$  und dem faradayschen Widerstands  $R_F$  lassen sich zum einen die transportbestimmende Konzentration  $C_0$  der redoxaktiven Spezies und zum anderen die Austauschstromdichte  $i_0$  der ETR ableiten. So ergibt sich zunächst ein mit dem Tensidanteil nahezu linear ansteigendes Produkt  $D^{0.5}C_0$ , das allerdings bei weiterer Tensidzugabe abfällt und ein Maximum durchläuft. Diese Abnahme ist der steigenden Viskosität der Lösung und nicht etwa einer abnehmenden Konzentration der redoxaktiven Spezies zuzuordnen.

Legt man einen Diffusionskoeffizienten von  $D \sim 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  zugrunde\*, so ergibt sich bei einem Tensidanteil von 20 Gew.-% eine Konzentration von redoxaktiver Tensidspezies  $C_0 \sim 1$  mM, was wiederum einem Anteil von ungefähr 0.6 Gew.-% entspricht. Offensichtlich handelt es sich bei der redoxaktiven Tensidspezies um geringe Anteile an reduzierbaren Komponenten wie

\* Bestimmt aus Messungen der Lichtstreuung in der entsprechenden Tensidlösungen gemäß Haegel et al. [Haeg01]

Aldehyden, die in Gegenwart von Luftsauerstoff entstehen oder während der elektrochemischen Tensidoxidation bei Potentialen  $>0.8\text{ V}$  gebildet wurden. Die aus den gefitteten Impedanzspektren abgeleitete Austauschstromdichte liegt mit  $i_0 = 5\text{-}20\ \mu\text{Acm}^{-2}$  im Bereich einer typischen ETR und sollte für die spezifische Reaktion konzentrationsunabhängig sein. Allerdings kann eine konzentrationsabhängige konkurrierende Adsorption der Tensidbestandteile an der Pt-Oberfläche die Austauschstromdichte der ETR durchaus beeinflussen\*.

In Abbildung 4-21 ist zusammenfassend das potentiodynamische Kapazitätsverhalten sowie die Zyklovoltamogramme der tensidfreien, tensidhaltigen Elektrolyten und der momomerhaltigen Mikroemulsion übersichtlich dargestellt.



**Abbildung 4-21**

**Potentiodynamische Aufnahmen des Stromes (oben) und der Kapazitäten (unten) an einer Pt-Elektrode in 0.5 M LiClO<sub>4</sub>, tensidhaltigen Grundelektrolyten und bikontinuierlicher EDOT Mikroemulsion**

\* Für die Austauschstromdichte gilt

$$i_0 = Fk C_A^{(1-\alpha)} C_K^\alpha \quad \text{mit} \quad k = \bar{k}_0 \cdot \exp\left[-(1-\alpha)\Delta\phi^0 \cdot \frac{F}{RT}\right] = \bar{k}_0 \cdot \exp\left[\alpha\Delta\phi^0 \cdot \frac{F}{RT}\right]$$

$C_{A,K}$ : Konzentration der oxidierten / reduzierten Spezies

$\bar{k}_0$ : Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen beim Standardpotential  $\Delta\phi^0$

Hier wird nochmals der hohe faradaysche Beitrag der oxidativen Tensiddegradation bei den Potentialen der  $\text{PtO}_x$ -Bildung deutlich. Ebenso ersichtlich ist die Unterdrückung der Wasserstoffadsorption und das ausgeprägte reversible Redoxverhalten von Tensidkomponenten bei Potentialen unterhalb von 0 V. Insgesamt zeigt sich, dass die elektrochemische Doppelschichtkapazität und damit die Tensidadsorption im Konzentrationsbereich von 1-35 Gew.-% nahezu unverändert bleibt\*. Die Zugabe von EDOT Monomer bis zu Anteilen von 26 Gew.-% reduziert die Doppelschichtkapazität auf  $C_{DL} \sim 10 \mu\text{Fcm}^{-2}$  im Potentialbereich bis 0.75 V und unterdrückt den kathodischen Elektronentransfer nahezu vollständig. Allerdings setzt bereits bei Potentialen oberhalb von 0.75 V die Elektropolymerisation des EDOT ein, zu erkennen am exponentiell ansteigenden faradayschen Strom†.

#### 4.2.2 Kinetik der Elektropolymerisation von EDOT aus Mikroemulsionen

Das hydrophobe, ölähnliche EDOT bildet mit dem Polyoxoethylenealkyether C11E10 und dem Elektrolyten 0.5 M  $\text{LiClO}_4$  über einen weiten Konzentrationsbereich thermodynamisch stabile Mikroemulsionen. Haegel et al. haben das Phasenverhalten sowie die physikochemischen Eigenschaften des Systems in weiten Bereichen charakterisiert [Haeg01]. In Abhängigkeit des EDOT Gehaltes verändert sich die innere Struktur und Dynamik der Mikroemulsion. Zur Bestimmung des Elektropolymerisationsverhaltens wurden zwei Typen von Mikroemulsionen untersucht, die sich bezüglich des Monomergehaltes und der inneren Struktur deutlich voneinander unterscheiden. Mikroemulsion Typ O/W mit einem Gehalt von 10 Gew.-% EDOT entspricht einer klassischen Öl-in-Wasser Emulsion mit diskreten solubilisierten EDOT-Aggregaten in einer kontinuierlichen Wasserphase. Diesbezüglich unterscheidet sich die Mikroemulsion vom Typ BC nicht nur im höheren Ölgehalt von 26 Gew.-% EDOT, sondern strukturell darin, dass hier wie im Falle rein bikontinuierlicher Mikroemulsionen bereits mikroskopische Öldomänen zuungunsten kleinerer Aggregate ausgebildet sind.

---

\* Rusling et al. konnten anhand von Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen ETR an einer Pt-Elektrode zeigen, dass die Adsorption ionischer Tenside weit oberhalb der kritischen mizellaren Konzentration schwächer ausgeprägt ist. Dies gilt insbesondere für bikontinuierliche Mikroemulsionen [Rusl97]. Die kritische mizellare Konzentration für Alkylpolyoxyethylether liegt unterhalb von  $10^{-4}$  M [Mair00, Balz91, Mura97].

† Bei mehrmaligem Zykeln im oben genannten Potentialbereich ist die einsetzende Polymerisation und Schichtbildung, an der stark ansteigenden faradayschen Kapazität zu erkennen.

Da beide Mikroemulsionen vergleichbar gute elektrische Leitfähigkeiten von  $6.27 \text{ mScm}^{-1}$  (Typ OW) und  $2.88 \text{ mScm}^{-1}$  (Typ BC) besitzen, bleiben die elektrochemischen Untersuchungen zur Polymerisation vergleichbar.

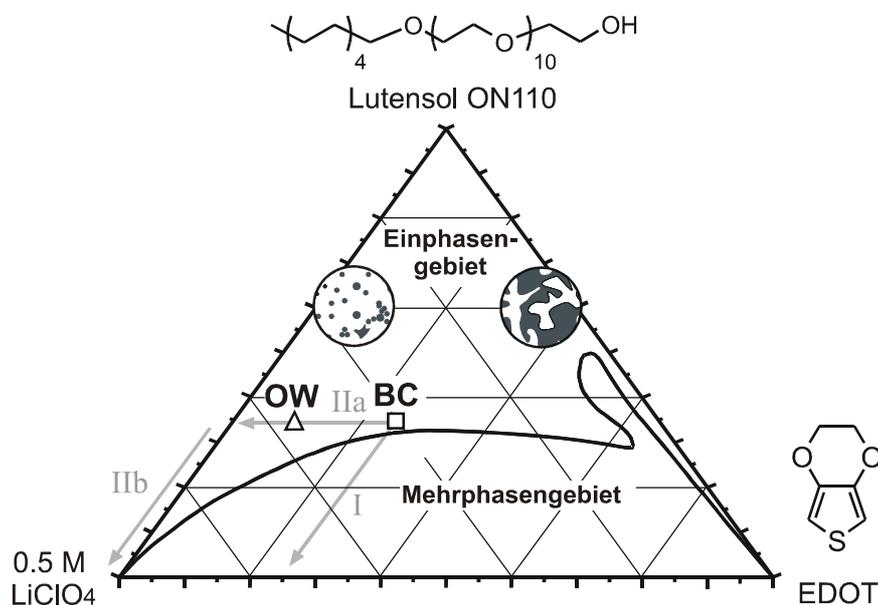
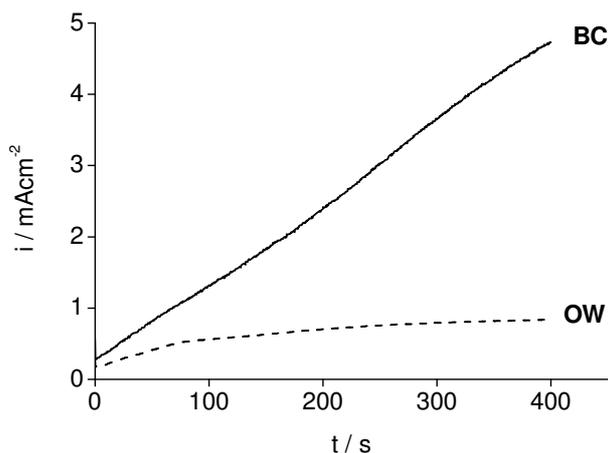


Abbildung 4-22

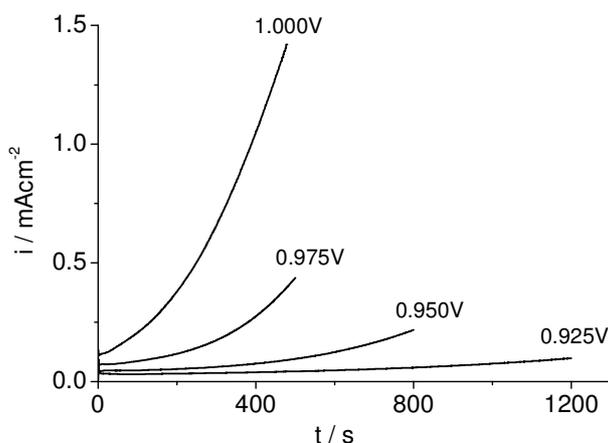
Pseudoternäres Phasendiagramm von EDOT, Lutensol ON 110 und  $0.5 \text{ M LiClO}_4$  (OW, 10/35/55: Öl in Wasser; BC, 26/35/39: bikontinuierliche Mikroemulsion)

In Abbildung 4-23 sind die Stromtransienten der Polymerisation bei gleichem Elektrodenpotential aus den beiden Mikroemulsionen dargestellt. Wie erwartet, und auf Grund der höheren Monomerkonzentration in der bikontinuierlichen Mikroemulsion, ist dort die Polymerisationsrate wesentlich höher. Bemerkenswert ist, dass die beiden Transienten qualitativ vollständig verschieden sind. So erreicht der Polymerisationsstrom in der O/W Mikroemulsion schnell ein Plateau, so dass in diesem Fall von einer sich selbst reproduzierenden Polymeroberfläche mit konstanter Polymerisationsrate ausgegangen werden kann. Dasselbe Verhalten wurde bereits in einer kinetischen Untersuchung der PEDOT Abscheidung aus einer sehr stark verdünnten Mikroemulsion mit einem EDOT-Anteil von  $<0.7 \text{ Gew.-%}$  beobachtet [Wink00a]. Im Gegensatz dazu steigt die PEDOT Wachstumsrate aus der bikontinuierlichen Mikroemulsion im gleichen Zeitraum konstant weiter an.


**Abbildung 4-23**

Chronoamperogramme der Elektropolymerisation  $U_{\text{pol}} = 1.05 \text{ V}$  aus bikontinuierlicher und O/W Mikroemulsion

Um diesen Unterschied in der Polymerisationscharakteristik aufzuklären, wurde eine Reihe von Stromtransienten zum Polymerwachstum bei verschiedenen Potentialen aus der bikontinuierlichen Mikroemulsion aufgenommen. Alle Stromtransienten im Potentialbereich von  $U_{\text{pol}} = 0.9\text{-}1.0 \text{ V}$  zeigten einen parabolischen Anstieg mit der Zeit (Abbildung 4-24) und konnten demnach linearisiert werden entsprechend einer  $i_{\text{pol}} \sim t^2$  Abhängigkeit (Abbildung 4-25).


**Abbildung 4-24**

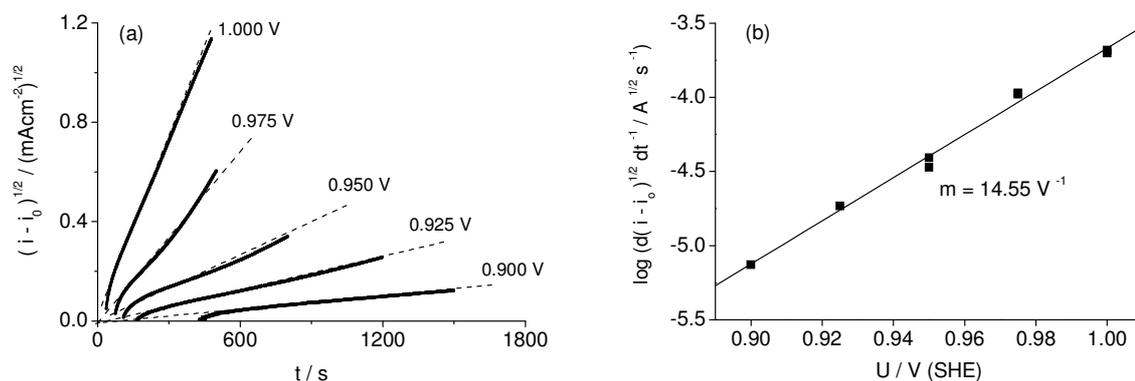
Chronoamperogramme bei niedrigen Polymerisationspotentialen in der bikontinuierlichen Mikroemulsion BC

In Übereinstimmung mit den phänomenologischen Modellen für Keimbildung und Wachstum [Harr17] entspricht die gemessene Strom-Zeit-Abhängigkeit einer Polymerisationskinetik mit instantaner Nukleation und dem Wachstum von 3D Aggregaten unter Ladungstransferlimitierung:

$$i_{\text{poly}} = 2\pi \frac{zF}{V_m} Z_0 v^3 t^2 \quad \text{G-4.6}$$

$$v \sim \exp(\alpha z e E / kT) \quad \text{G-4.7}$$

$Z_o$  ist die Anzahl aktiver Nukleationsstellen, alle anderen Konstanten haben ihre gewöhnliche Bedeutung. Entsprechend G.-4.6 und G.-4.7 erfolgt die Linearisierung der Steigungen  $di^{1/2}/dt$  in einer Auftragung von  $\log(di^{1/2}/dt)$  vs.  $U$ . Tatsächlich ist eine Linearisierung der experimentellen Daten für  $di^{1/2}/dt$  möglich (Abbildung 4-25b). Die Steigung  $m = d[\log(di^{1/2}/dt)]/dU$  wurde bestimmt zu  $m = 0.651 \cdot \alpha z e / kT = 14.55 \text{ V}^{-1}$ , woraus wiederum ein Durchtrittsfaktor  $\alpha = 0.58$  ( $z = 1$ ) abgeleitet werden kann.



**Abbildung 4-25**

**(a) Linearisierung der Chronoamperogramme von Abb. 4-3**

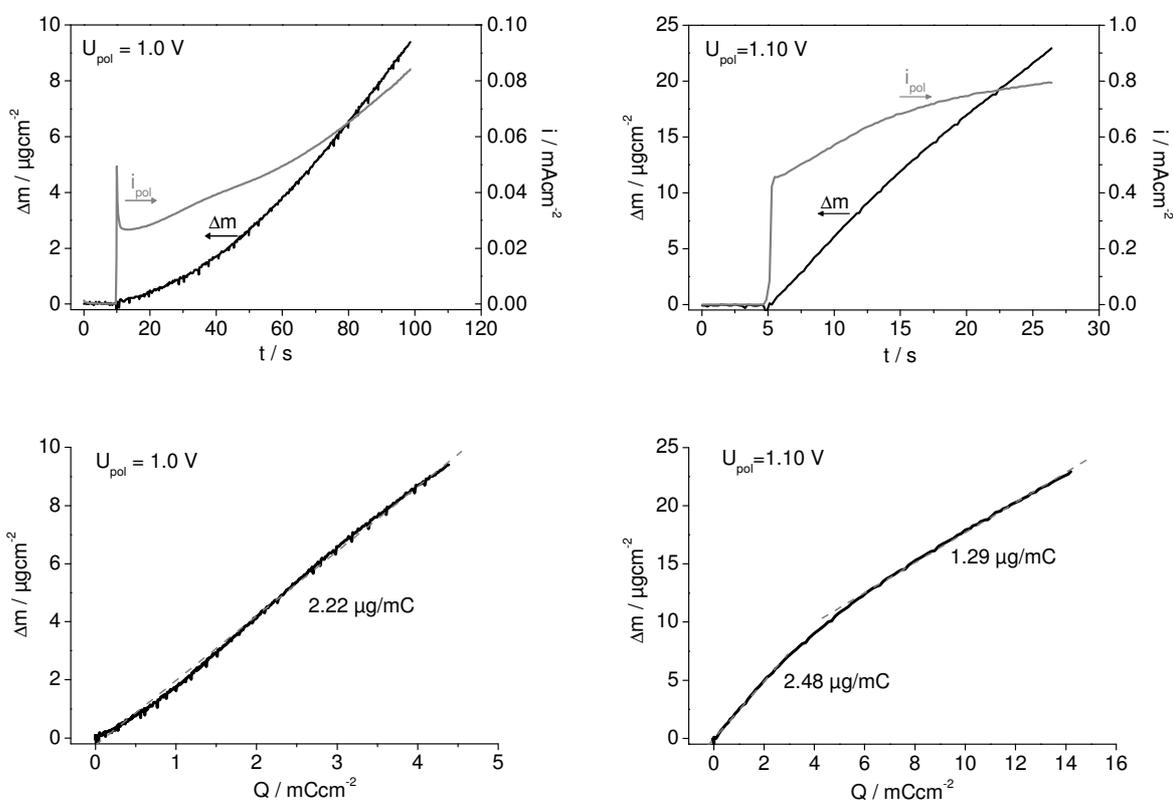
**(b) Auftragung der Steigung der linearisierten Transienten gegen das Potential**

Dieser Wert liegt sehr nahe an den Durchtrittsfaktor, der für die Polymerisation von EDOT aus stark verdünnten Mikroemulsionen mit  $\alpha = 0.54$  gefunden wurde [Wink00a]. Bedenkt man, dass sowohl der EDOT als auch der Tensidgehalt in der bikontinuierlichen Mikroemulsion wesentlich erhöht ist und der Volumenanteil des Elektrolyten bei lediglich  $\phi_{el} = 42\%$  liegt, so ist dies ein unerwartetes Ergebnis. Die Zusammensetzung der Mikroemulsion hat keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht bei den Potentialen der Elektropolymerisation\*.

Zur Beurteilung der Polymerisationseffizienz in der bikontinuierlichen Mikroemulsion wurde die elektrochemische Quarzmikrowaage herangezogen. Aus den während der Polymerisation bei

\* Unterstützt wird diese Aussage von den Kapazitätsmessungen in Kapitel 4.2.1, die belegen, dass sich die Adsorption von Tensidmolekülen im Potentialbereich der Doppelschichtumladung gegenüber der Tensidkonzentration ebenfalls indifferent verhält.

verschiedenen Potentialen gemessenen Strom- und Massetransienten kann ein Masse-Ladungs-Quotient bestimmt werden, der wiederum eine formale Molekülmasse der abgeschiedenen Spezies liefert (Abbildung 4-26). Für die Polymerisation aus der bikontinuierlichen Mikroemulsion lässt sich zunächst festhalten, dass bei niedrigen Potentialen und Polymerisationsraten eine direkte Proportionalität zwischen Filmmasse und Ladung besteht. Bei einem höheren Polymerisationspotential wird in der Anfangsphase der Filmbildung dieselbe Proportionalität gefunden, allerdings verlangsamt sich die Massenzunahme zusehends und ab einer Polymerisationsladung von  $Q_{\text{pol}} = 4-6 \text{ mCcm}^{-2}$  liegt ein deutlich erniedrigter Masse-Ladungsquotient von  $m_{\text{pol}}/Q_{\text{pol}} = 1.29 \mu\text{gmC}^{-1}$  vor\*.



**Abbildung 4-26**

**Quarzmikrowaage-Messungen zur potentiostatischen Abscheidung aus der bikontinuierlichen Mikroemulsion bei  $U_{\text{pol}} = 1.0 \text{ V}$  bzw.  $1.1 \text{ V}$  (oben).**

**Auftragungen von  $\Delta m$  vs.  $Q_{\text{pol}}$  gemäß Sauerbrey ( $k = 18 \text{ ngHz}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) einschließlich der resultierenden Proportionalitätsfaktoren (unten).**

\* Die direkte Proportionalität zwischen Frequenzänderung und Massenänderung ist lediglich für nicht viskoelastische Beschichtungen streng gültig. Der Schwingquarz ( $f_0 = 5 \text{ MHz}$ ) wurde daher nie mit mehr als  $\Delta f = 1.0 \text{ kHz}$  belastet, was einer Massenbelegung nach Sauerbrey von  $<20 \mu\text{gcm}^{-2}$  und in etwa einer Polymerschichtdicke von  $d_{\text{pol}} \sim 200 \text{ nm}$  entspricht.

Dieser Masse-Ladungsquotient entspricht formal einer Polymerisationseffizienz von 170%, wenn eine PEDOT Schicht bestehend aus einem einzigen Polymermolekül mit dem Dotierungsgrad  $\gamma = 0.25$  postuliert wird und als Gegenion das unsolvatisierte  $\text{BF}_4^-$ -Anion vorliegt. Trotz dieser sicherlich unzureichenden Annahmen über den PEDOT Zustand, ist dieser Wert verglichen mit der guten Übereinstimmung für die Polymerisation der verschiedenen Polythiophene aus aprotischen Lösemitteln in Kapitel 4.1 deutlich überhöht, ohne dass ein viskoelastisches Verhalten der PEDOT Schicht bei diesen niedrigen Massebelegungen  $< 20 \mu\text{gcm}^{-2}$  zu erwarten ist [Efim01]. Ein möglicher Erklärungsansatz lässt sich aus Abbildung 4-27 herleiten, in der die Abhängigkeit des theoretischen Masse-Ladungs-Quotienten von der Anzahl  $N_{\text{ME}}$  der im abgeschiedenen Oligomer enthaltenen Monomereinheiten dargestellt ist. Es wird klar, dass mit abnehmender Anzahl an Monomereinheiten ein erhöhter  $m_{\text{pol}}/Q_{\text{pol}}$ -Quotient resultiert. Insbesondere in der Nukleationsphase der PEDOT Filmbildung also zu Beginn der Polymerisation ist ein erhöhter Quotient zu beobachten und auch zu erwarten, da das Polymer gemäß eines Ausfällungsmechanismus von Oligomeren auf dem Goldsubstrat gebildet wird. Nach dieser Nukleationsphase übernehmen auch sogenannte "active sites" an der Phasengrenze Polymer / Mikroemulsion ähnlich einer "lebenden Polymerisation" das Polymerwachstum und die Filmmasse pro Ladungsäquivalent sinkt wie für die Polymerisation bei  $U_{\text{pol}} = 1.10 \text{ V}$  beobachtet werden kann von  $m_{\text{pol}}/Q_{\text{pol}} = 2.48 \mu\text{gmc}^{-1}$  auf  $1.29 \mu\text{gmc}^{-1}$ .

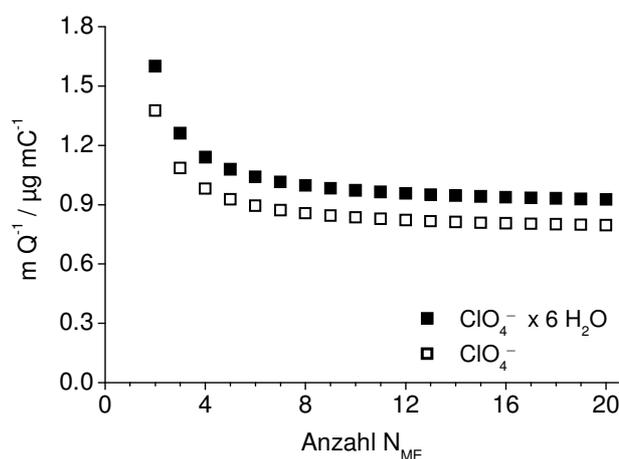


Abbildung 4-27

**Theoretische Massenänderung pro Ladungsäquivalent  $m/Q_{\text{pol}}$  in Abhängigkeit von der Anzahl der Monomereinheiten  $N_{\text{ME}}$  im abgeschiedenen PEDOT Polymer:**

$$\frac{m}{Q} = \frac{M_{\text{EDOT}} + \gamma M_{\text{ClO}_4} - (2 - 2/n)M_{\text{H}}}{[(2 + \gamma) - 2/n] \cdot F} \quad \text{G-4.8}$$

$$\lim_{N_{\text{ME}} \rightarrow \infty} \frac{m}{Q}(N_{\text{ME}}) = 0.76 \mu\text{g}/\text{mC} \quad \text{mit } \gamma = 0.25$$

Dieser Effekt\* allein kann die insgesamt deutlich überhöhte formale Polymerisationseffizienz nicht bewirken. Wahrscheinlich ist der an der Polymerfläche angekoppelte Massenanteil aufgrund der hohen Viskosität und Dichte der Mikroemulsion nicht zu vernachlässigen, so dass die reale polymere Filmmasse unter der nach Sauerbrey berechneten liegt. Der Beitrag der Oberflächenrauigkeit an der Frequenzänderung eines Schwingquarzes wurde für viskoelastisch dicke PEDOT Schichten in aprotischen Lösemitteln bestimmt [Bund02]. Die Tatsache, dass bereits von Beginn der Polymerisation ein auf die Oberflächenrauigkeit zurückzuführender Anteil in der Verschiebung der Resonanzfrequenz auftritt, suggeriert den möglichen Einbau von Lösungskomponenten in den aufwachsenden PEDOT Film. Inwieweit der Einschluss von Mikroemulsionsanteilen im PEDOT die elektrochemische Aktivität der Polymerschicht beeinflusst, wird in Kapitel 4.2.3 ausführlich behandelt.

In Abbildung 4-28 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier bei gleichem Potential aus der bikontinuierlichen und der O/W Mikroemulsion abgeschiedenen PEDOT Filme mit vergleichbarer Dicke gegenübergestellt. Die Aufnahmen zeigen einen ausgeprägten Unterschied in der Oberflächenmorphologie der PEDOT Schichten.

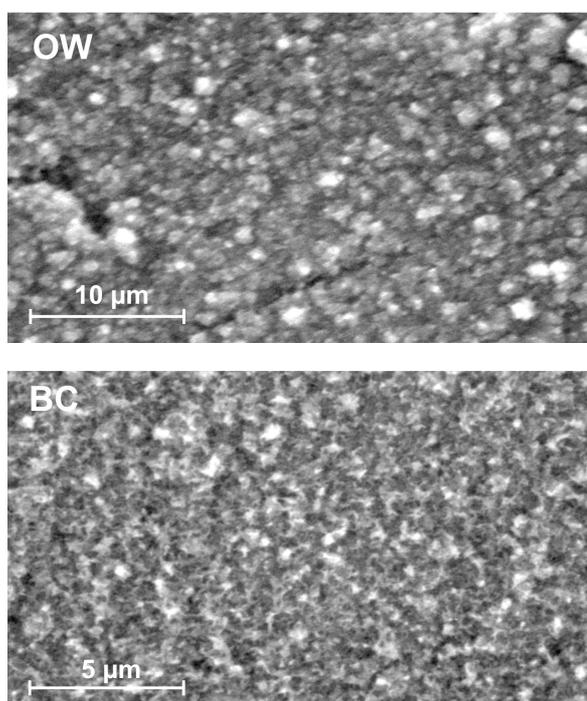


Abbildung 4-28

REM-Aufnahmen von PEDOT Schichten abgeschieden aus OW und BC Mikroemulsionen bei  $U_{\text{pol}} = 1.05 \text{ V}$ ,  $Q_{\text{pol}} = 400 \text{ mCcm}^{-2}$

\* Für die Polymerisation der Polythiophene aus aprotischen Lösemitteln 4.1 liegt sowohl für das PBT als auch PEDOT ein leicht erhöhter  $m_{\text{pol}}/Q_{\text{pol}}$ -Quotient für Massebelegungen  $<10 \mu\text{gcm}^{-2}$  vor.

So besitzt die aus der O/W Mikroemulsion polymerisierte Schicht eine gekörnte Oberfläche bestehend aus kugelförmigen Aggregaten mit einem Durchmesser von bis zu 1-2  $\mu\text{m}$ . Im Gegensatz hierzu bildet das aus der bikontinuierlichen Phase abgeschiedene PEDOT eine offene, poröse und netzartige Struktur. Interessanterweise kann diese Polymerisation zu einem porösen Netzwerk mit dem einfachen phänomenologischen Modell einer instantanen Keimbildung und einem 3D Wachstum von Hemisphären beschrieben werden.

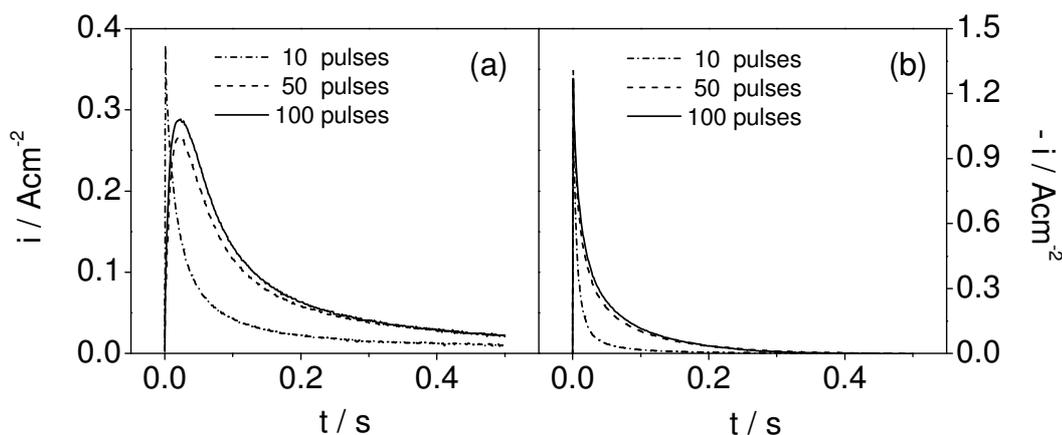
### 4.2.3 Redoxaktivität und Aktivierung der PEDOT Schichten

Nach der Synthese der PEDOT Schichten aus der Mikroemulsion werden zur Bestimmung der Redoxaktivität in 0.5 M  $\text{LiClO}_4$  potentiodynamische Ladekurven aufgenommen. Der Dotierungsgrad der aus der bikontinuierlichen Mikroemulsion abgeschiedenen Schichten liegt dabei je nach Polymerisationspotential und aufgebrachtener Polymerisationsladung mit  $\gamma = 0.09-0.16$  deutlich unter den typischen Wert von  $\gamma = 0.25-0.3$ . Solche im Vergleich zur Polymerisation aus aprotischen Lösemitteln geringen Dotierungsgrade des PEDOT wurden auch von Haegel et al. [Haeg01] gefunden.

Als mögliche Ursache für die geringe Redoxaktivität kann der Einschluss von Ölaggregaten oder allgemein Komponenten der Mikroemulsion während des Polymerwachstums angenommen werden. Betrachtet man das ternäre Phasendiagramm des wässrigen EDOT Systems, so entspricht der Übergang von der bikontinuierlichen Mikroemulsion in einen tensidfreien Elektrolyten dem Übergang in das Mehrphasengebiet (Abbildung 4-22, grauer Pfeil I). Aus diesem Grund und unter der Prämisse, dass Anteile der Mikroemulsion in der Polymerschicht zurückgehalten werden, ist eine Phasentrennung dieser Einschlüsse aus dem Polymerisationsmedium zu erwarten. Die Koagulation innerhalb der Polymerphase sollte die Redoxumladung, die mit dem Ein- und Ausströmen von Ionen und Solvens in und aus dem Polymer verbunden ist, stark behindern.

Um diese Hypothese zu bestätigen, wurden die PEDOT Schichten, die in der bikontinuierlichen Mikroemulsion gebildet wurden, einer Redoxaktivierung unterzogen. Hierfür wurde das Polymer einer schnellen pulspotentiostatisch gesteuerten Redoxumladung unterzogen. Abbildung 4-29 zeigt die resultierenden Stromtransienten jeweils für den anodischen und kathodischen Puls nach gegebener Pulsanzahl. Der starke Anstieg der anodischen und kathodischen Ladungen nach den ersten 100 s bzw. 50 Pulssequenzen ist gut zu erkennen.

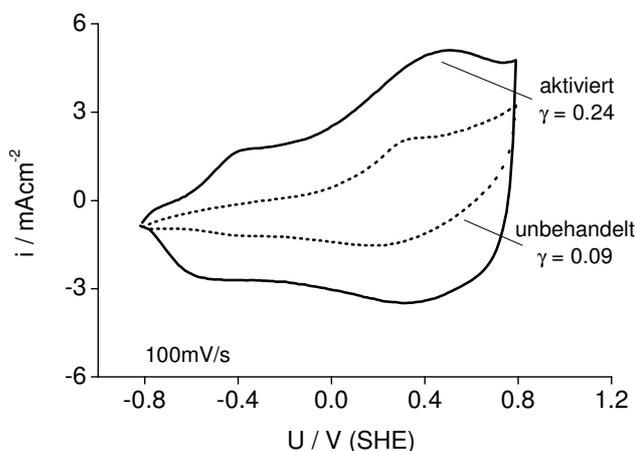
Eine Verlängerung der Pulsprozedur über 100 Pulssequenzen hinaus erhöht die Redoxaktivität der PEDOT Schichten mit dieser Schichtdicke nur noch marginal. Im Prinzip leistet auch ein entsprechendes Wechselzykeln über den Potentialbereich der Redoxumladung die Aktivierung der PEDOT Schicht. Allerdings ist die Pulsmethode insbesondere was die Dauer der entsprechenden Nachbehandlung betrifft effektiver. Die insbesondere während der Pulsbehandlung ausgeprägte periodische Expansion und Kontraktion der Polymerphase ermöglicht offensichtlich Öl- und Tensidinklusiven aus der PEDOT Schicht mechanisch herauszutreiben.



**Abbildung 4-29**

**Anodische (a) und kathodische (b) Stromtransienten der pulspotentiostatischen PEDOT-Aktivierung ( $U_A = 0.8 \text{ V}$ ,  $U_K = -0.8 \text{ V}$ ,  $t_A = t_K = 1 \text{ s}$ ,  $Q_{\text{pol}} = 400 \text{ mCcm}^{-2}$ )**

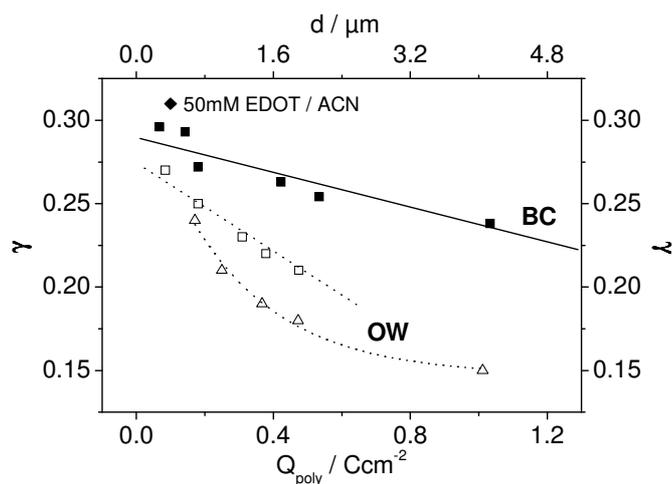
Im Zyklovoltamogramm wird die erhöhte Redoxaktivität einer pulsaktivierten PEDOT Schicht im Vergleich zum unbehandelten Polymer deutlich sichtbar. Auch sind die einzelnen für PEDOT typischen Oxidationspeaks gut erkennbar und zu unterscheiden (Abbildung 4-30).



**Abbildung 4-30**

**Zyklovoltamogramm der unbehandelten (- - -) und der pulsaktivierten (—) PEDOT Schicht in  $0.5 \text{ M LiClO}_4$**

Für aus der O/W Mikroemulsion abgeschiedene PEDOT Filme erhöht sich die Redoxaktivität nach der Pulsprozedur kaum\*. Allerdings sind die erreichbaren Dotierungen in allen Fällen niedriger als für die in Mikroemulsion Typ BC gebildeten Polymere mit vergleichbarer Schichtdicke. Eine Übersicht über die Potential- und Schichtdickenabhängigkeit der Dotierungsgrade  $\gamma$  der aktivierten PEDOT Filme aus beiden Mikroemulsionen ist in Abbildung 4-31 gegeben.


**Abbildung 4-31**

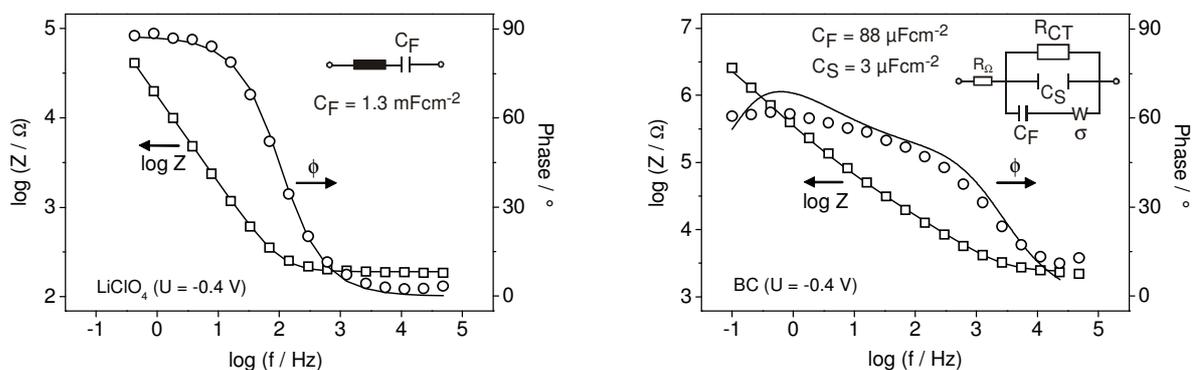
**Oxidationsgrad  $\gamma$  in Abhängigkeit von der Polymerisationsladung  $Q_{pol}$ , dem Polymerisationsmedium (OW, BC, MeCN) und dem Polymerisationspotential (OW:  $\square$  1.10V,  $\triangle$  1.20V)**

$$\frac{Q_{red}}{Q_{pol}} = \frac{\gamma}{\gamma + 2} \quad \text{G-4.9}$$

Neben der elektrochemischen induzierten Aktivierung können die PEDOT Schichten auch dadurch aktiviert werden, dass das unbehandelte Polymer in einer monomerfreien, aber tensidhaltigen Lösung getränkt wird. Mit Blick auf das Dreiphasendiagramm erkennt man, dass mit einer monomerfreien Mikroemulsion vom Typ BC als Spüllösung und anschließendem Eintauchen in den Grundelektrolyten das Mehrphasengebiet formal nicht durchschritten wird und so eine Phasenseparation ausbleiben sollte (Abbildung 4-22, grauer Pfeil IIa und IIb). Derart behandelte PEDOT Filme besitzen nahezu die maximale Redoxaktivität und benötigen keine nachträgliche Pulsbehandlung. Diese Tatsache beweist zudem, dass im Falle der Pulsaktivierung eine Nachpolymerisation der im Polymerfilm eingeschlossenen Komponenten der Mikroemulsion, die ebenfalls eine Erhöhung der Redoxkapazität zur Folge hätte, unterbleibt [Strom03].

\* Nicht nur das Phasendiagramm kann hier als Erklärungsgrundlage dienen, sondern auch die in Kapitel beschriebene unterschiedliche Schichtmorphologie. So ist eine schwammartige Polymerstruktur (Typ BC) eher durchlässig für Öl- und Tensidaggregate als eine kompakt gekörnte PEDOT Schicht (Typ OW).

Um den Transport von Ionen und Solvens im Polymerfilm quantitativ beschreiben können, wurden potentiostatische Impedanzspektren gemessen und mit Hilfe von elektrischen Ersatzschaltbildern gefittet und ausgewertet [Bouk89]. Der Unterschied der physikochemischen Eigenschaften eines dünnen PEDOT Filmes in der Mikroemulsion (Typ BC) und im Grundelektrolyten 0.5 M LiClO<sub>4</sub> wird anhand der Bode-Plots der Impedanzspektren in Abbildung 4-32 eindrucksvoll aufgezeigt. Während die PEDOT Schicht im Grundelektrolyten typisches Batterieverhalten mit einer Pseudokapazität von  $C_F = 1.3 \text{ mFcm}^{-2}$  zeigt, besitzt derselbe Polymerfilm in der Mikroemulsion einen wesentlich höheren elektrischen Widerstand und befindet sich lediglich im teildotierten Zustand,  $C_F = 88 \text{ } \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Die niedrige Schichtkapazität von  $C_S = 3 \text{ } \mu\text{Fcm}^{-2}$  dokumentiert eine geringe Ladungsträgerdichte im Polymer und ein nahezu dielektrisches Verhalten der PEDOT Schicht.



**Abbildung 4-32**

**Vergleich der elektrochemischen Impedanz eines 60nm dünnen PEDOT Filmes bei  $U = -0.4 \text{ V}$  in 0.5 M LiClO<sub>4</sub> (links) und in der bikontinuierlichen Mikroemulsion BC (rechts) einschließlich der für den Fit der Spektren verwendeten Ersatzschaltbilder**

Das potentialabhängige Verhalten der faradayschen Pseudokapazität  $C_F$ , die einer differentiellen Redoxkapazität des Polymers entspricht, sowie der zur Diffusionskonstanten proportionalen reziproken Warburg-Konstanten  $\sigma^{-1}$  ist in Abbildung 4-33 dargestellt. Für das Redoxverhalten des PEDOT Filmes in der bikontinuierlichen Mikroemulsion ist der bereits unterhalb von  $U = 0.4 \text{ V}$  eintretende Abfall in der Pseudokapazität und damit der Polymerdotierung charakteristisch. Für das Polymer im wässrigen Elektrolyten hingegen wird die PEDOT Schicht erst bei Potentialen  $< -0.4 \text{ V}$  merklich reduziert bzw. liegt das Polymer bei Potentialen  $> -0.4 \text{ V}$  bereits teilweise dotiert vor. Diese Unterschiede werden auch in den entsprechenden Zyklovoltamogrammen der PEDOT Schichten sichtbar, bei denen ein ausgeprägter

Oxidationspeak in der Mikroemulsion erst bei 0.4 V sichtbar ist, während im Elektrolyten eine strukturlose und gleichförmige Umladung des Polymers stattfindet.

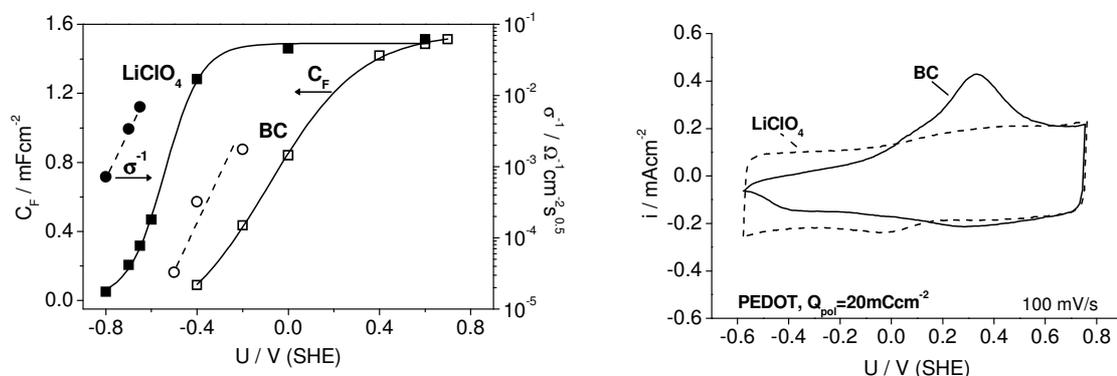


Abbildung 4-33

Faradaysche Kapazitäten  $C_F$  und reziproke Warburg-Konstanten  $\sigma^{-1}$  in Abhängigkeit vom Potential und dem Elektrolyten aus gefitteten Impedanzspektren (links).

Zyklovoltammogramm des dünnen PEDOT Filmes (60nm) in 0.5M LiClO<sub>4</sub> und in der Mikroemulsion BC (rechts).

Im reduzierten Zustand ist dem Dotierungsprozess eine Diffusionshemmung überlagert, die auf den erschwerten Transport von Ionen und Polaronen in der schlecht ionen- und elektronenleitenden Polymermatrix zurückzuführen ist. Eine um eine Dekade erhöhte Transporthemmung für die Dotierung des Polymerfilms in der bikontinuierlichen Mikroemulsion ist dabei nachweisbar. Als Ursache der Transporthemmung kann zunächst der Austausch von Ionen an der Phasengrenze Polymer / Mikroemulsion (Typ BC) angenommen werden, da hier eine mit Öl- und Tensidkomponenten benetzte Oberfläche vorliegt, durch die der Stofftransport erfolgen muss.

#### 4.2.4 Elektrochemische Pulsabscheidung von PEDOT aus Mikroemulsionen

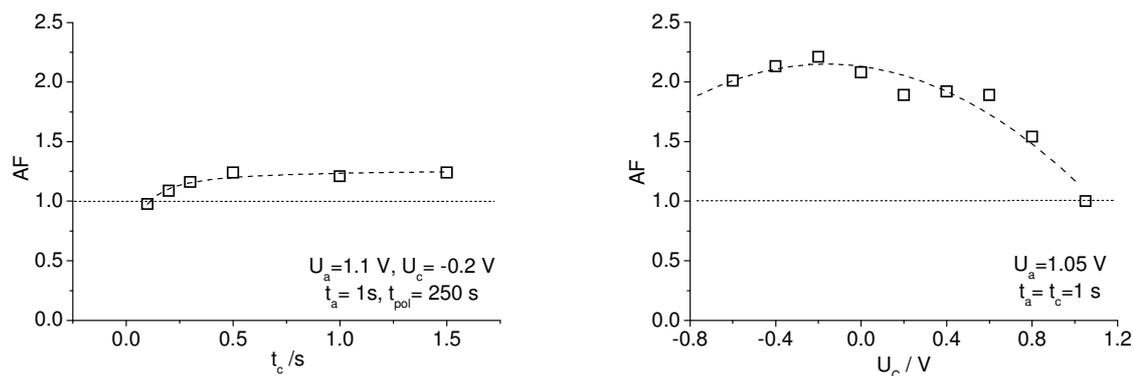
Die potentiostatische Pulspolymerisation wurde sowohl in der Typ OW als auch in der Mikroemulsion vom Typ BC untersucht, indem aufeinanderfolgende Polymerisations- und Reduktionspulse mit gleicher Zeitdauer  $\tau_{pol}$  durchgeführt wurden. Über die Variation der Anzahl  $n$  der Pulssequenzen wurden verschiedene PEDOT Schichten synthetisiert. Die Redoxladung  $Q_{red}^{pp}$ , die aus dem Zyklovoltammogramm in 0.5 M LiClO<sub>4</sub> entnommen werden kann, ist dabei ein direktes Maß für die Polymerschichtdicke. Diese Reduktionsladung  $Q_{red}^{pp}$  wird

mit der Redoxladung  $Q_{\text{red}}^0$  der unter potentiostatischen Bedingungen abgeschiedenen PEDOT Schicht bei gleicher Polymerisationszeit  $t_{\text{pol}} = n\tau_{\text{pol}}$  verglichen. Daraus kann folgender Aktivierungsfaktor AF abgeleitet werden:

$$AF = \frac{Q_{\text{red}}^{\text{pp}}(E_{\text{red}}, \tau_{\text{pol}}, n)}{Q_{\text{red}}^0(t_{\text{pol}})} \quad \text{G-4.10}$$

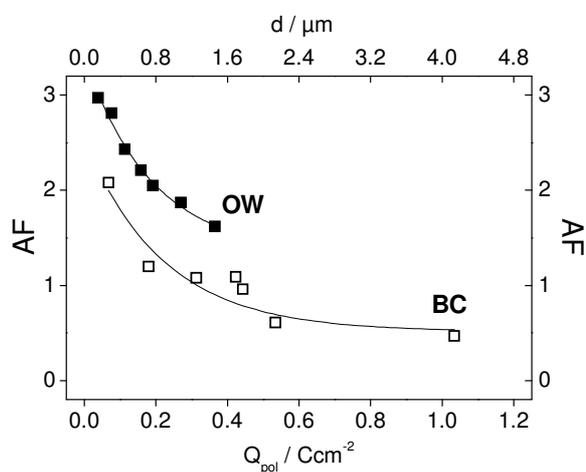
Dieser Aktivierungsfaktor ermöglicht die Charakterisierung eines erhöhten Polymerwachstums unter pulspotentiostatischen Bedingungen. Folglich liegt im Falle eines AF-Faktors  $>1$  ein erhöhtes Polymerwachstum und für  $AF < 1$  eine Inhibierung der Polymerisation während der Pulsabscheidung vor.

Untersuchungen zur Pulsabscheidung von Polyanilin haben gezeigt, dass sowohl das Reduktionspotential  $U_{\text{red}}$  als auch die Pulsdauer  $\tau_{\text{pol}}$  eine entscheidende Rolle für das beschleunigte Polymerwachstum spielen [Tsak91; Tsak93]. So nimmt der AF-Faktor allein durch Variation des Reduktionspotentials Werte zwischen 0.5 und 7 an [Tsak93]. Für pulspotentiostatische Polymerisation von EDOT aus Mikroemulsionen ergibt sich jedoch ein moderateres Verhalten und die Änderung des Reduktionspotentials im Bereich von  $-0.6 \text{ V} < U_{\text{red}} < 0.6 \text{ V}$  resultiert gerade mal in einer Variationsbreite des AF-Faktors von 10% bei einem Absolutwert von  $AF \sim 2$ . Die Pulszeitdauer  $\tau_p$  hat, wenn sie ausreichend lang gewählt wird, dass eine vollständige Oxidation des PEDOT Filmes gewährleistet ist, kaum einen Einfluss auf die Beschleunigung des Polymerwachstums (Abbildung 4-34). Daher wurde das PEDOT Wachstum unter pulspotentiostatischen Bedingungen bei fixem Reduktionspotential von  $U_{\text{red}} = -0.2 \text{ V}$  und einer Pulszeit von  $\tau_p = 1 \text{ s}$  untersucht, so dass ein maximaler AF-Faktor beobachtet wurde.


**Abbildung 4-34**

Abhängigkeit der Aktivierungsfaktoren von der Dauer des kathodischen Pulses  $t_K$  (links) und des kathodischen Pulsentials  $U_K$  (rechts) für die Pulspolymerisation aus der OW Mikroemulsion

Die ermittelten AF-Faktoren für beide Mikroemulsionen OW und BC und für ein Polymerisationspotential sind in Abhängigkeit von der Polymerisationsladung  $Q_{pol}^0$  in Abbildung 4-35 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass eine Erhöhung der Polymerisationsrate lediglich im Fall der Mikroemulsion vom Typ OW vorliegt. Die bikontinuierliche Mikroemulsion als Polymerisationsmedium erlaubt keine signifikante Beschleunigung der PEDOT Abscheidung und scheint sogar das Polymerwachstum ab einer Schichtdicke  $>2 \mu\text{m}$  zu inhibieren.


**Abbildung 4-35**

Aktivierungsfaktoren AF in Abhängigkeit von der Polymerisationsladung  $Q_{pol}$  für PEDOT Schichten für die bikontinuierliche BC ( $\square$ ) und O/W ( $\blacksquare$ ) Mikroemulsion ( $U_a = 1.05 \text{ V}$ ,  $U_c = -0.2 \text{ V}$  und  $t_p = 1 \text{ s}$ )

Die Ursache der Erhöhung der Polymerisationsrate unter pulspotentiostatischen Bedingungen wird üblicherweise mit der Relaxation des Konzentrationsgradienten während des Reduktionspulses und der anschließenden Polymerisation unter erhöhter Oberflächenkonzentration des Monomeren erklärt.

In diesem Fall wird erreicht, dass der Polymerfilm nahezu unter Durchtrittsbedingungen aufwächst und keine Diffusionslimitierung vorliegt. Hierin liegt auch das indifferente Polymerisationsverhalten aus der Typ BC Mikroemulsion begründet, aus der das PEDOT Wachstum entsprechend einer ladungstransferlimitierten Reaktion abläuft. Eine Verarmung der Reaktionszone an Monomeren besteht nicht, und eine Beschleunigung des Schichtwachstums mit der Pulspolymerisation ist somit nicht zu realisieren. Im Gegenteil kann der einzige Effekt einer Unterbrechung des Polymerwachstums mit einem Verlust von Polymerisationszentren ("active sites") einhergehen und das Wachstum eher inhibieren wie aus Abbildung 4-35 hervorgeht.

## 5 Mikrostrukturierung der Polythiophene

In diesem Kapitel wird die Möglichkeit einer lokalen photostimulierten Modifizierung von Polythiophenen mit dem fokussierten Laser auf metallischen und halbmimetischen Substraten beschrieben und die Art der Strukturierung sowie die Änderungen in den physikalisch-chemischen Polymereigenschaften, die mit der lokalen Modifizierung zusammenhängen, im Detail untersucht. Abbildung 5-1 gibt einen modellhaften Überblick über die verschiedenen Systeme zur direkten Photomikrostrukturierung intrinsisch leitfähiger Polymere (ICP):

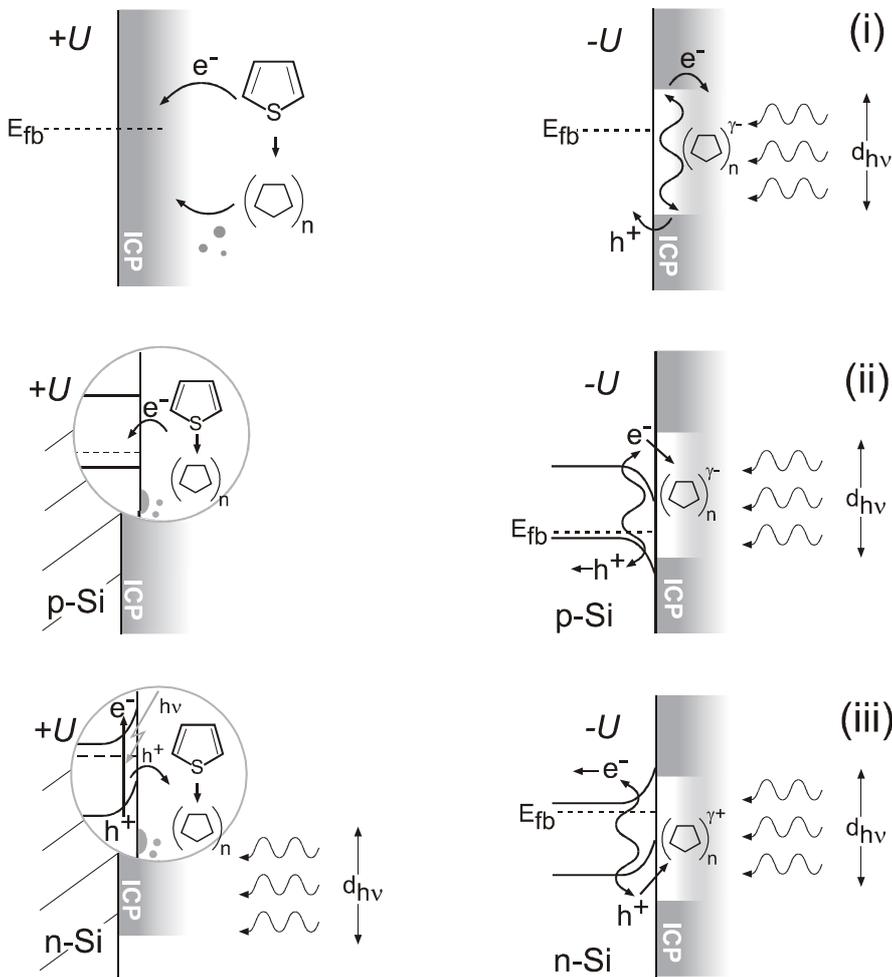


Abbildung 5-1

Schemata für die elektrochemische Abscheidung und anschließende direkte Photostrukturierung von ICPs auf metallischen (a), p-Si (b) und n-Si Substraten (c).

Auf metallischen Substraten abgeschiedene dünne Polymerfilme werden elektrochemisch reduziert und so in ihren halbleitenden Zustand gebracht. Anschließend erfolgt die lokale Bestrahlung des Polymers mit einem fokussierten Lichtstrahl geeigneter Wellenlänge. Der dabei generierte Photostrom resultiert in einer lokalen Reduktion und n-Dotierung des ICP [Seme01].

Auf halbleitendem p-Silizium wird unter anodischer Polarisation das ICP abgeschieden und elektrochemisch reduziert. Die in der darauffolgenden lokalen Bestrahlung im p-Si erzeugten Ladungsträger ergeben einen kathodischen Photostrom (s. Kapitel 4.1.5), der die Polymerphase lokal reduziert.

Auf halbleitendem n-Silizium ist eine durch Laserbestrahlung indizierte lokale Polymerisation z.B. von PBT möglich [Morg95b]. Die fokussierte Bestrahlung des halbleitenden Polymers auf n-Si sollte analog zu (ii) eine lokale p-Dotierung ermöglichen.

Die Photomikrostrukturierung von ICPs auf metallischen Substraten mit dem fokussierten Laser kann im Falle des P3PhT visuell gut verfolgt und gesteuert werden. Der Strukturierungsprozess und die "fertige" quadratische Mikrostruktur, gut erkennbar an den nahezu transparenten Polymerbereichen, ist in Abbildung 5-2 dargestellt. Im Folgenden werden zunächst die veränderten Eigenschaften lasermodifizierter Polythiophene und die Charakterisierung der Mikrostrukturen am Beispiel des PBT und des P3PhT erläutert. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der photostrukturierten Polymerbereiche [Seme01], der in-situ Nachweis von Transportprozessen in der Polymerphase und der Einfluss der Laserbestrahlung auf die Polymerstabilität stehen dabei im Vordergrund.

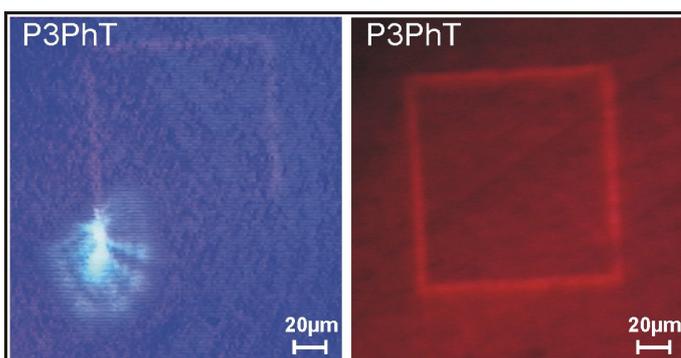


Abbildung 5-2

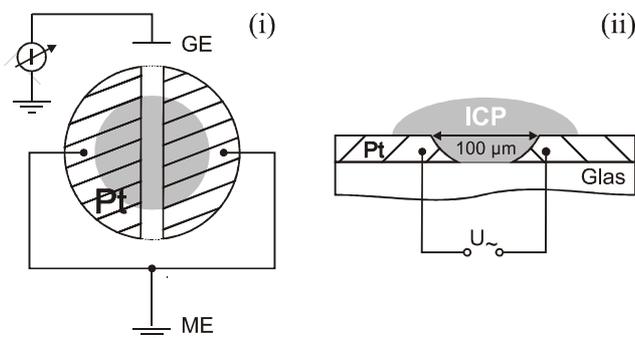
Im fokussierten Laserstrahl ( $d_{\text{lv}} \sim 10 \mu\text{m}$ ,  $P_{\text{lv}} = 1.7 \text{ mW}$ ) erzeugte Mikrostruktur ( $100 \times 100 \mu\text{m}$  Quadrat) in P3PhT ( $d_{\text{pol}} = 120 \text{ nm}$ ) auf Pt-Substrat nach 20 Laserscans mit einer Scangeschwindigkeit von  $20 \mu\text{m/s}$ .

Kapitel 5.3 zeigt die Möglichkeit der Modifizierung von PBEDOT auf p-Si und beschreibt eine optische Methode zur quantitativen Erfassung des Modifizierungsgrades der Mikrostrukturen.

Die elektrochemischen Eigenschaften von ICP Mikrostrukturen mit positivem Aspektverhältnis, die in Stempeltechnik von maßgeschneiderten UV-härtenden Oligothiophenen und dünnen Polythiophen-Multilayern hergestellt wurden, werden kurz beschrieben und mit den in Laserbestrahlung direkt photostrukturierten ICPs verglichen [Alla03].

### 5.1 Photoelektrochemische Modifizierung der Polythiophen-Leitfähigkeit

Alle untersuchten Polythiophene geben im halbleitenden Zustand unter Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge einen kathodischen Photostrom. Dieser Photostrom vermag den Polymerfilm vollständig zu reduzieren und darüber hinaus partiell kathodisch zu dotieren\*. Folglich sollte eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Polymers messbar sein. Um zu belegen, dass die laserbestrahlten Polymerbereiche tatsächlich eine erhöhte Leitfähigkeit aufweisen, wurde der elektrische Widerstand einer polymerbeschichteten Spaltelektrode unter Potentialkontrolle im defokussierten Laserstrahl in-situ - wie in Abbildung 5-3 dargestellt - bestimmt.

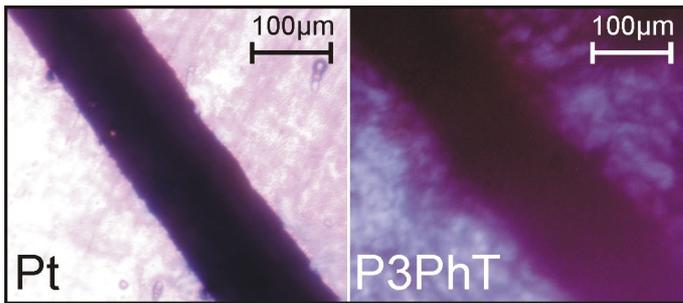


**Abbildung 5-3**

**(i) Galvanostatische Elektropolymerisation von PBT, 3PhT auf einer Pt-Spaltelektrode (50 nm Pt auf Glas gesputtert). Das Überwachen des <math><100 \mu\text{m}</math> Spaltes mit dem Polymerfilm wurde im optischen Mikroskop kontrolliert.**

**(ii) Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte über die Bestimmung der Impedanz bei einer Wechselspannung von**

\* Die Auswertung photoelektrochemischer Untersuchungen mit IMPS zeigten, dass die photogenerierten Ladungsträger an der Phasengrenze Metall / Polymer erzeugt werden und der diffusionskontrollierte Dotierungsprozess in der Polymerphase stattfinden muß (Kapitel 4.1.5).



**Optische Mikroskopieaufnahme der Spaltelektrode vor (links) und nach der P3PhT Abscheidung (rechts).**

$$\rho = Z^{1\text{kHz}} \cdot \frac{A}{l} \quad \text{G-5.1}$$

mit  $l = 10^{-2} \text{ cm}$ ;  $A = 10^{-4} \text{ cm}^2$

In Abbildung 5-4 ist die Zeitabhängigkeit des spezifischen Widerstandes  $\rho$  mit und ohne Beleuchtung für das PBT und P3PhT wiedergegeben. Die Abhängigkeiten wurden sowohl in TBA<sup>+</sup>- als auch in Li<sup>+</sup>-haltigen aprotischen Elektrolyten aufgenommen. Festzuhalten ist nochmals, dass im TBA<sup>+</sup>-haltigen Elektrolyten beide kathodische Dotierungsarten - die elektrochemische und die photostimulierte - beobachtet werden können, wohingegen in Gegenwart der Li<sup>+</sup>-Ionen überhaupt keine n-Dotierung möglich ist (Kapitel 4.1.1). Betrachtet man zunächst das PBT im TBA<sup>+</sup>-haltigen Elektrolyten, so hat das Einsetzen der Bestrahlung keine direkte Änderung der Polymerleitfähigkeit zur Folge trotz eines vorhandenen kathodischen Photostromes. Erst nach einer Zeitverzögerung, in diesem Fall von ca. 60s, ändert sich der Schichtwiderstand sprunghaft und der spezifische Widerstand in der PBT Schicht sinkt auf  $\frac{1}{3} - \frac{1}{4}$  des ursprünglichen Wertes. Wenn das Laserlicht ausgeschaltet wird, benötigt die PBT Schicht wiederum einige Zeit, um in den ursprünglichen vom Elektrodenpotential vorgegebenen Gleichgewichtszustand niedrigerer Leitfähigkeit zurückzukehren. Diese Zeitverzögerung zwischen Ein- oder Ausschalten des Bestrahlung und der Änderung der Polymerleitfähigkeit indiziert, dass der Leitfähigkeitsänderung ein langsamer elektrochemischer Prozess zuzuordnen ist und sie nicht mit einer lediglich erhöhten Ladungsträgerkonzentration im illuminierten Polymerbereich korreliert werden kann. Dieser Effekt der Photoleitfähigkeit erfolgt instantan mit dem Einsetzen der Laserbestrahlung und kann für den Li<sup>+</sup>-haltigen Elektrolyten beobachtet werden.

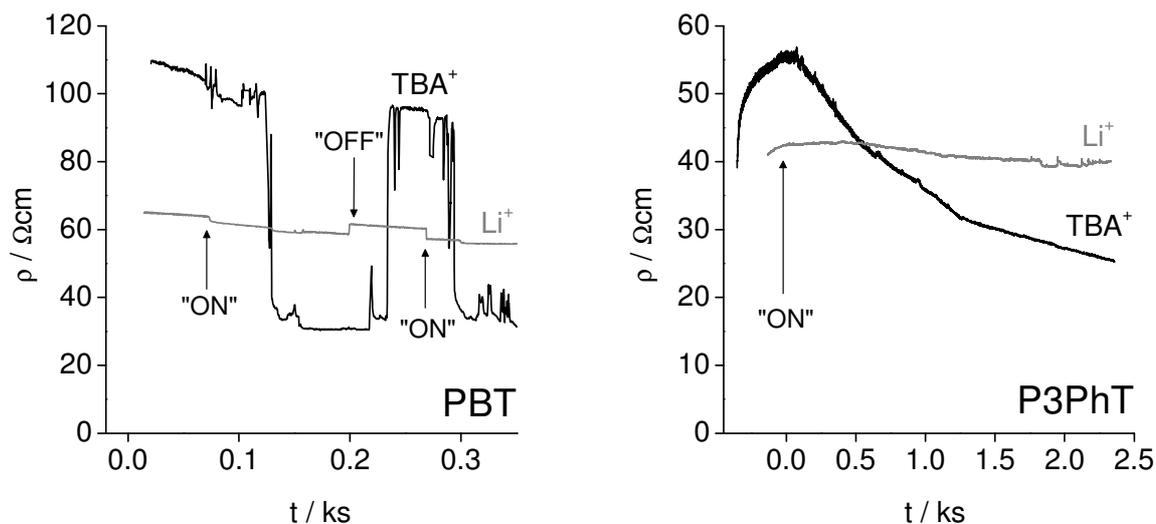


Abbildung 5-4

Zeitabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit  $\rho$  für PBT (links) und P3PhT (rechts) mit einer coulometrisch ermittelten Polymerschichtdicke von  $d_{\text{pol}} \sim 1 \mu\text{m}$  auf der Pt-Spaltelektrode unter potentiostatischen Bedingungen ( $U = -0.5 \text{ V}$ ). Für das jeweilige Polythiophen sind vergleichend gegenübergestellt der zeitliche Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit in  $0.1 \text{ M TBABF}_4/\text{MeCN}$  und  $0.1 \text{ M LiClO}_4/\text{MeCN}$  bei Laserbestrahlung ("ON") und ohne Beleuchtung ("OFF").

Ein ähnliches Verhalten zeigt die P3PhT Schicht, jedoch erfolgen die photoinduzierten Änderungen in der Leitfähigkeit wesentlich langsamer und kontinuierlicher. Aufgrund der deutlich niedrigeren Photoströme für das P3PhT im Vergleich zum PBT wird mehr Zeit für die partielle kathodische Dotierung und damit der Erhöhung der Leitfähigkeit benötigt. Eine Photoleitfähigkeit wie für das PBT im  $\text{Li}^+$ -haltigen Elektrolyten ist in diesem Experiment nicht messbar vorhanden.

Für das P3PhT konnten auch die in-situ Änderungen der Filmmasse während der Photomodifizierung mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage verfolgt werden. Hierzu wurde während der Bestrahlung ein P3PhT bedeckter goldbedampfter Schwingquarz mit dem defokussierten Laser bestrahlt und simultan das Frequenz- und Photostromsignal aufgezeichnet. Abbildung 5-5 zeigt den kreisrunden modifizierten Polymerbereich mit einer Fläche von  $A \sim 0.07 \text{ cm}^2$ . Zu beachten ist, dass eine inhomogene Massenverteilung auf einem Schwingquarz zu einer veränderten Massensensitivität führt, die aber mit einem mathematischen Modell bestimmt werden kann [Hein00].

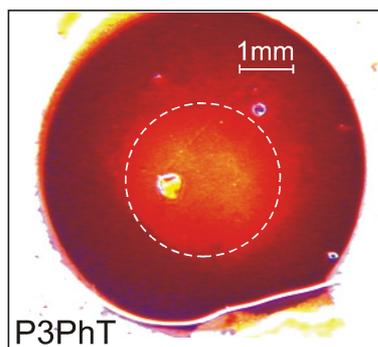


Abbildung 5-5

Optisches Bild der im defokussierten Laserstrahl modifizierten P3PhT (auf 150 nm Au) Oberfläche. Aus der lokalen Modifizierung auf dem 5MHz Schwingquarz resultiert eine erhöhte Massensensitivität von  $k \sim 500 \text{ Hz}\mu\text{g}^{-1}$  [Hein00].

Zunächst kann der Abbildung 5-6 entnommen werden, dass mit dem Beginn der Laserbestrahlung und dem Auftreten eines Photostromes die P3PhT Filmmasse stetig abnimmt und nach etwa 400s ein Minimum durchläuft, um dann kontinuierlich an Masse zuzunehmen. Nach Beendigung der Bestrahlung sinkt die Filmmasse zwar, aber die ursprüngliche Massebelegung wird nicht wiederhergestellt. Damit entspricht der Verlauf der Massenänderung qualitativ exakt dem Modell der photostimulierten Reduktion der halbleitenden Polythiophene, wonach zunächst die anodische irreversibel eingeschlossene Ladung ("trapped anodic charge") reduziert wird und in der Polymermatrix gebundene Anionen den Film verlassen. Erst wenn das P3PhT vollständig reduziert ist, wird das Polymer kathodisch teildotiert, interkaliert dabei die Kationen des Elektrolyten und die Filmmasse nimmt zu.

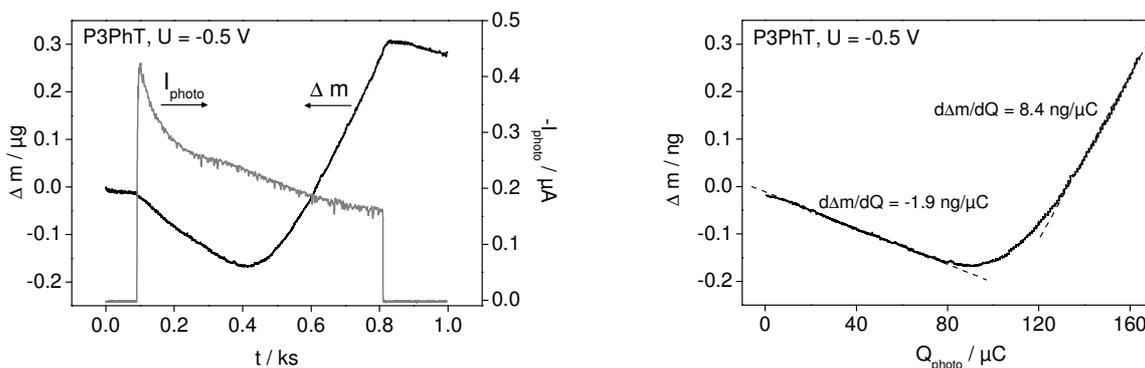


Abbildung 5-6

Zeitabhängigkeit (links) der P3PhT-Filmmassenänderung ( $Q_{\text{pol}} = 40 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $d_{\text{pol}} \sim 100 \text{ nm}$ ) und des kathodischen Photostromes während der Modifizierung des Polymerfilms im defokussierten Laserstrahl ( $P_{\text{lv}} = 3 \text{ mW}$ ) und die entsprechende Photoladungsabhängigkeit (rechts) mit den spezifischen Masse-Ladungsäquivalenten  $d\Delta m/dQ$ .

Berechnet man ausgehend von der P3PhT Schichtdicke und der bestrahlten Oberfläche in Abhängigkeit von der Photoladung einen formalen Dotierungsgrad, so entspricht die bis zum Erreichen des Minimums an Filmmasse konsumierte Photoladung in etwa 15-20% der maximal erreichbaren anodischen Dotierungsladung gemäß eines Dotierungsgrades von  $\gamma = 0.3$ . Dies bedeutet, dass in etwa 15-20% der anodischen Ladung der p-Dotierung im Polymerfilm als "trapped charge" zurückbleiben. Dieser Wert stellt sicherlich eine obere Grenze dar, da von einer 100%igen Stromausbeute der Photoreduktion ausgegangen wird und die kathodische Teildotierung des Polymerfilms auch mit einer Expulsion überschüssiger Anionen aus der Polymerphase beginnen kann.

Quantitativ ergeben sich aus den jeweiligen Masse-Ladungs-Quotienten der Anionen-Expulsion und der Kationen-Interkalation Werte für die formale Molekülmasse, die um den Faktor 2-3 höher liegen als die zu erwartenden Einzelmolekülmassen der beteiligten Ionen\*. Auch das Verhältnis der Quotienten liegt mit  $M_{Q_{\text{Photo}}}^K / M_{Q_{\text{Photo}}}^A = 4.4$  über den theoretischen Wert von 2.8 und dem aus potentiodynamischen Ladekurven<sup>†</sup> vorliegenden Verhältnis von  $M_{CV, MeCN}^K / M_{CV, MeCN}^A \sim 1$ . Offensichtlich ist ausgehend von einem bei  $U = -0.5$  V polarisierten Film bei photoelektrochemischer Reduktion eine Solvation der expulsierten  $\text{BF}_4^-$ -Anionen kaum vorhanden, wohingegen das interkalierende  $\text{TBA}^+$ -Kation als solvatisierte Spezies interkaliert wird.

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines photomodifizierten Polymerbereiches kann auch ex-situ mit der elektrochemischen Kapillarzelle [Lohr00, Lohr01] registriert werden. Hierzu wurde eine P3PhT bedecktes Pt-Blech im defokussierten Laserstrahl modifiziert, bis eine Aufhellung des Polymerfilms mit dem bloßen Auge zu erkennen war. Auf dem so präparierten P3PhT Film wurde eine Kapillarzelle mit geeignetem Kapillaröffnungsdurchmesser aufgesetzt und lokal die elektrochemische Impedanz des Polymerfilms am Potential der Photomodifizierung gemessen (Abbildung 5-7).

---

\* Die Bestimmung der tatsächlich bestrahlten Oberfläche und folglich des Korrekturfaktors für die Massensensitivität des 5 MHz Schwingquarzes nach Efimov et al. ist sicherlich ungenau.

† Siehe Kapitel 4.1.1, Abbildung 4-3

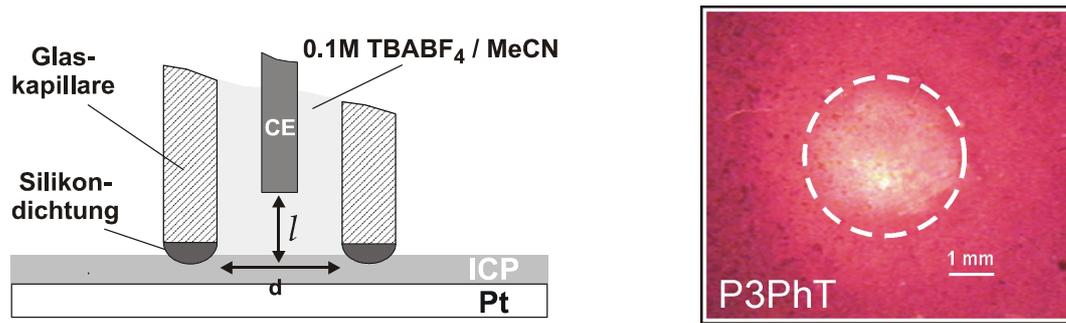


Abbildung 5-7

Schemadarstellung zur lokalen Adressierung der ICP Oberfläche mit der elektrochemischen Aufsatzzelle (links), Kapillardurchmesser  $d = 40 \mu\text{m}$ ; optisches Bild der mit dem defokussierten Laserstrahl modifizierten P3PhT Schicht ( $d_{\text{pol}} \sim 0.5 \mu\text{m}$ ) auf Pt (rechts).

Aus den Nyquist-Auftragungen der Impedanzspektren wird der Unterschied zwischen modifiziertem und ursprünglichem Polymerfilm unmittelbar erkennbar. Das lasermodifizierte P3PhT zeigt einen von einer Pseudokapazität bestimmten starken Anstieg der Reaktanz mit abfallender Messfrequenz, was auf eine kathodische Teildotierung des Polymerfilms schließen lässt. Der ursprüngliche Polymerfilm verhält sich elektrisch wie ein "Randles Circuit" und entspricht daher dem nahezu ungeladenen neutralen Polymer (s. Kapitel 2.2).

Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich nun aus der Nyquist-Auftragung als Interpolation der Impedanz auf den Realteil bei unendlich hoher Messfrequenz:

$$\rho^{\text{ICP}} = \frac{\pi d^2}{4l} \cdot \left( \text{Re} Z^{\text{ICP}} \Big|_{\omega \rightarrow \infty} - \text{Re} Z^{\text{Pt}} \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \right) \quad \text{G-5.2}$$

Auf der Grundlage dieser Bestimmungsmethode für die elektrische Leitfähigkeit des Polymerfilms ergibt sich eine um den Faktor 20 höhere Leitfähigkeit für den modifizierten Bereich von  $\rho_{\text{mod}}^{\text{ICP}} \sim 0.5 \text{ k}\Omega\text{cm}$  gegenüber dem unbehandelten P3PhT von  $\rho_{\text{o}}^{\text{ICP}} \sim 10 \text{ k}\Omega\text{cm}$ .

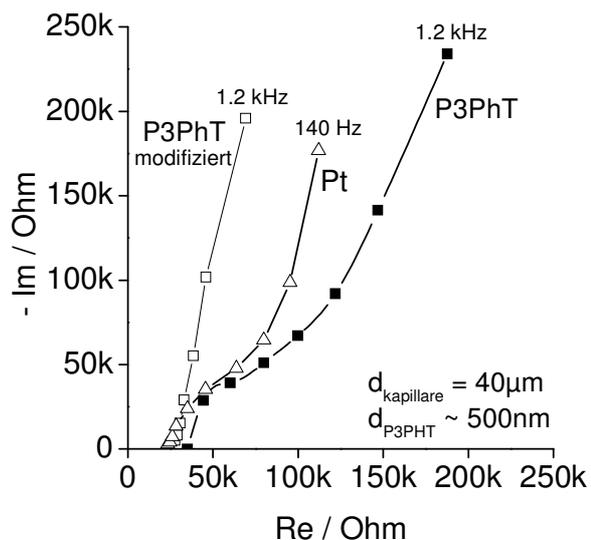


Abbildung 5-8

Lokale elektrochemische Impedanz bei  $U = -0.5 \text{ V}$  auf modifizierten und ursprünglichen P3PhT Bereichen sowie auf polymerfreier Pt-Oberfläche. Die Extrapolation der Impedanz auf die Abszisse / Realteil bei hohen Messfrequenzen in der Nyquist-Darstellung wird zur Auswertung der spezifischen Schichtleitfähigkeit herangezogen.

Das elektrochemisch unterschiedliche Verhalten der modifizierten und ursprünglichen P3PhT Bereiche bei gleichem Substratpotential bedeutet, dass der photoelektrochemische Prozess zumindest der kathodischen Teildotierung nicht reversibel ist. Auch die ursprünglich tiefrote Farbe des Polymers im halbleitenden Neutralzustand kann elektrochemisch nicht wiederhergestellt werden.

## 5.2 Polythiophen-Mikrostrukturierung mit dem fokussierten Laserstrahl

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, verliert das P3PhT während der Laserbestrahlung seine tiefrote Färbung und erscheint nahezu transparent. Gleiches gilt für das PBEDOT und die mit dem fokussierten Laser geschriebenen Mikrostrukturen. Der Grund hierfür ist, dass P3PhT anders als die meisten Polythiophene zwei Farbübergänge beim Übergang vom halbleitenden in den leitenden Zustand durchläuft. So besitzt es im reduzierten, halbleitenden Zustand die tiefrote und im vollständig dotierten Zustand eine blau-grünliche Farbe. Die Besonderheit liegt jedoch im Übergangsbereich, d.h. im nur teildotierten Zustand, in dem es nahezu farblos und transparent erscheint\*.

\* P3PhT besitzt zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich ( $\lambda_1 = 480 \text{ nm}$  und  $\lambda_2 = 550 \text{ nm}$ ) und die langwellige Absorptionsbande nimmt mit beginnender sowohl kathodischer als auch anodischer Dotierung verhältnismäßig schneller ab. Dieser spezifischen Bandenentwicklung entspricht der nahezu farblose Übergangszustand zwischen undotiertem und vollständig dotiertem Zustand (s. Kapitel 4.1.2, Abbildung 4-5)

Dieser Zustand kann sowohl elektrochemisch wie in Abbildung 5-9 gezeigt als auch photoelektrochemisch erreicht werden und erlaubt im Fall der fokussierten Laserbestrahlung die Visualisierung der Mikrostrukturen unter dem Mikroskop.

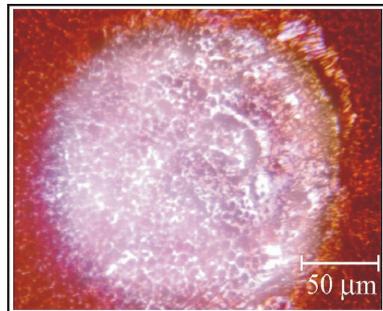


Abbildung 5-9

Mit der elektrochemischen Aufsatzzelle ( $d_{\text{Kapillare}} = 200 \mu\text{m}$ ) lokal und partiell oxidiertes P3PhT auf Pt.

Für eine in P3PhT geschriebene quadratische Mikrostruktur ist in die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme gezeigt. Der Helligkeitsunterschied zeigt eine höhere Reflektivität der Mikrostruktur für Elektronen und indiziert auch hier die höhere Leitfähigkeit der im fokussierten Laserstrahl modifizierten P3PhT Bereiche. Eine Punkt-EDX-Analyse auf laserbehandeltem und ursprünglichem P3PhT belegt, dass eine Ablation des Polymers durch die hohe gebündelte Laserleistung nicht stattfindet. Das EDX-Signal des Platin-Substrates ist unabhängig von der Laserbestrahlung und in gleichem Maße von dem P3PhT Film abgeschirmt. Leichte Veränderungen in den anderen Signalen sind messbar, aber eine chemisch grundlegende Veränderung des P3PhT ist nicht nachweisbar.

Element, <i>Augerlinie</i>	Nicht modifizierter Bereich At.-%	lasermodifizierter Bereich At.-%
C, <i>K</i>	77.1	72.0
O, <i>K</i>	3.3	6.1
S, <i>K</i>	15.0	17.4
Pt, <i>M</i>	4.6	4.5

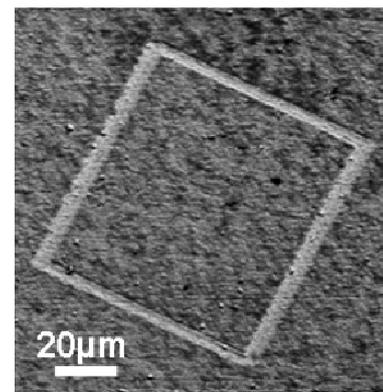
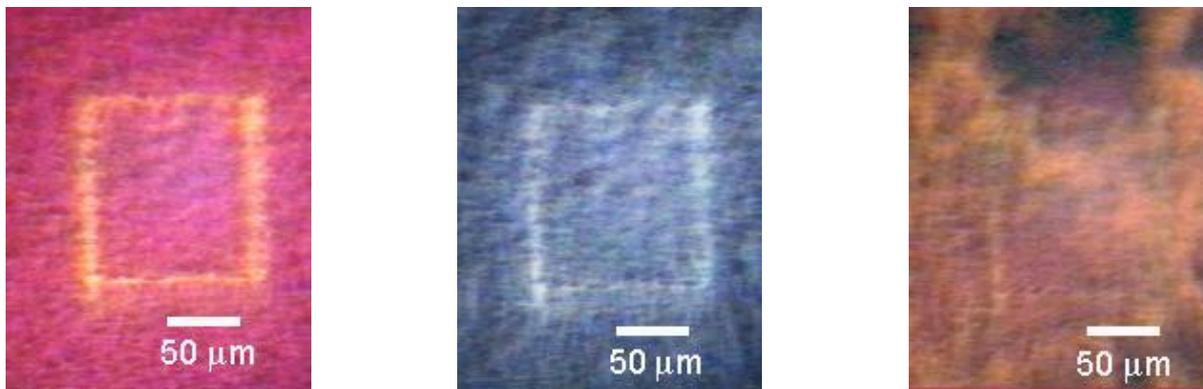


Abbildung 5-10

EDX-Punktanalyse einer laserstrukturierten P3PhT Oberfläche ( $d = 120 \text{ nm}$ ) auf Pt und REM-Aufnahme der zugehörigen Mikrostruktur, s. Abbildung 5-2.

Ein weiterer interessanter Punkt ist, wie die laserinduzierten Mikrostrukturen sich bei elektrochemischer Umladung, d.h. anodischer und auch kathodischer Dotierung des gesamten Polymerfilms verhalten. Dies wird in Abbildung 5-11 anhand einer quadratischen  $100 \times 100 \mu\text{m}$  großen Struktur in P3PhT mit einer Linienbreite von in etwa  $20 \mu\text{m}$  illustriert, die ausgehend vom Substratpotential der Photostrukturierung ( $U = -0.5 \text{ V}$ ) zunächst unter anodischer und anschließend bei kathodischer elektrochemischer Dotierung in-situ im Mikroskop abgebildet wurde. Es ist ersichtlich, dass die Struktur bei anodischer Dotierung der umgebenden Polymerphase unverändert zu erkennen ist, wohingegen kathodisches Dotieren die Rechteckstruktur nahezu vollständig auflöst.



**Abbildung 5-11**

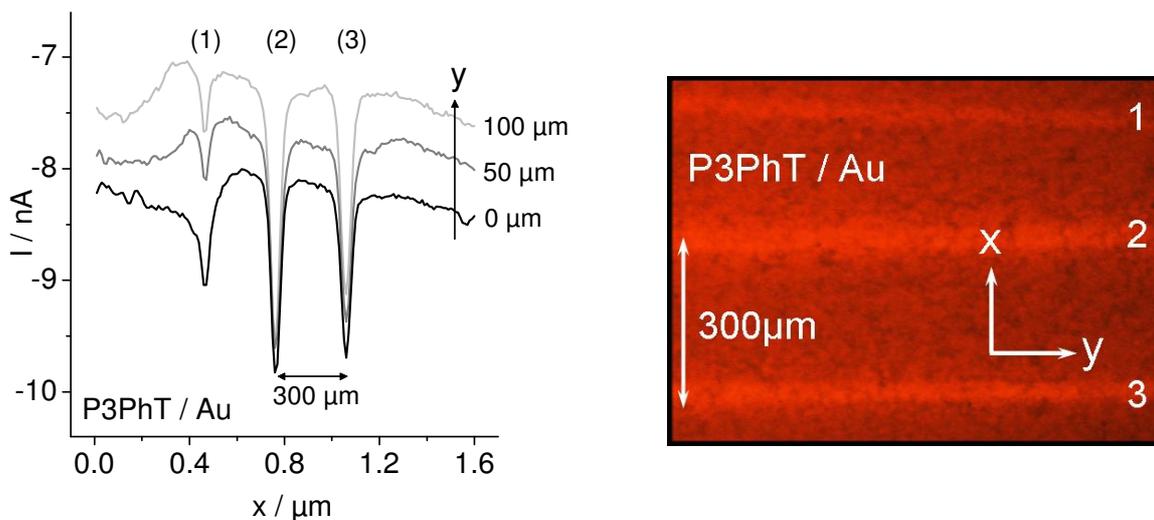
**Stabilität der laserinduzierten Mikrostruktur in P3PhT (Links) bei anodischer (Mitte) und kathodischer (Rechts) Polarisation.**

Da die lasermodifizierten P3PhT Bereiche partiell kathodisch dotiert sind, verhält sich das Polymer als bestehe es aus Bereichen, die eher für eine anodische Dotierung vorgeprägt sind, und andere wiederum, die eine kathodische Dotierung favorisieren. Semenikhin et al. konnten für 3-Methyl-Polythiophen mit der Raster-Kelvinsonde derartige Mikroheterogenitäten in der Polymerdotierung nachweisen, deren Existenz die Stabilität der kathodisch teildotierten Mikrostruktur im Potentialbereich der anodischen Dotierung erklären kann [Seme96, Fuji00]. Inwieweit sich elektrochemisch und photoelektrochemisch dotierte Polymerbereiche voneinander unterscheiden wird deutlich in der relativen Stabilität der laserinduzierten Strukturen in Gegenwart von Luftsauerstoff und wie bereits beschrieben auch bei anodischer Polarisation. Auf der anderen Seite sind elektrochemisch erzielte hohe Dotierungsgrade von Polythiophenen nicht stabil, so dass üblicherweise ein polymerspezifisches Ruhepotential und damit eine spezifische Dotierung des Polymerfilms angestrebt wird, was im besonderen Maße für kathodische dotierte Polythiophene zutrifft.

Diese Tatsache indiziert, dass die photoelektrochemische Modifizierung nicht nur in einer partiellen n-Dotierung des Polymers resultiert und chemische oder strukturelle Veränderungen in der Polymerphase auftreten, die eine weitgehende elektronische und ionische Isolation der modifizierten und dotierten Bereiche von der umgebenden Polymerphase bewirken. Die photoelektrochemisch induzierte, kathodische Dotierung ist nicht reversibel.

Um eine Erhöhung der lokalen elektrischen Leitfähigkeit im Falle der Mikrostrukturierung mit dem fokussierten Laser nachweisen zu können, müssen Methoden mit einer lokalen Auflösung im Bereich weniger  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden. Dies leistet das rasterelektrochemische Mikroskop (SECM), welches mit entsprechender Pt- $\mu$ -Sonde laterale Leitfähigkeitskontraste von mikrostrukturierten polymeren Oberflächen abbilden kann [Borg95, Borg96, Witt00].

Laserinduzierte Linienstrukturen mit einer Linienbreite von  $\sim 50 \mu\text{m}$  auf P3PhT können mit dem SECM gut aufgelöst werden (Abbildung 5-12).



**Abbildung 5-12**

**Links:** SECM-Scan einer Linienstruktur in P3PhT ( $Q_{\text{pol}} = 79 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $d_{\text{pol}} \sim 100 \text{ nm}$ ) auf Goldsubstrat (Pt- $\mu$ -Elektrode  $d = 10 \mu\text{m}$ , Scan-Geschwindigkeit  $v = 5 \mu\text{m/s}$ , Redoxsystem: 1mM Chloranil / MeCN)

**Rechts:** Optisches Bild der Linienstruktur; Substratpotential  $U^* = -0.5 \text{ V}$ , Scangeschwindigkeit des Lasers  $v \sim 300 \mu\text{m/s}$

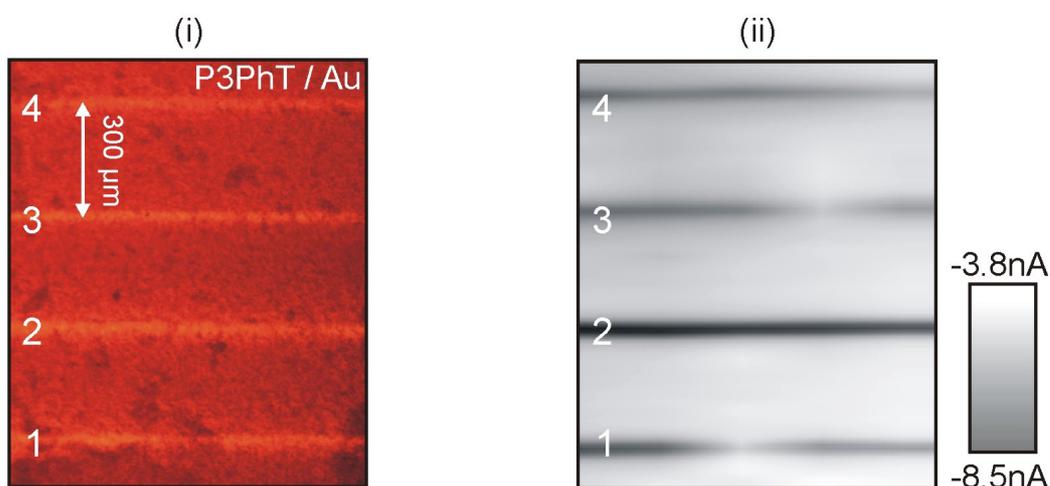
1  $I_{\text{photo}} = 12 \text{ nA}$ , Laserleistung  $P_{\text{hv}} = 1.4 \text{ mW}$ , Anzahl der Linienscans  $N \sim 110$

2  $I_{\text{photo}} = 18 \text{ nA}$ , Laserleistung  $P_{\text{hv}} = 1.7 \text{ mW}$ , Anzahl der Linienscans  $N \sim 220$

3  $I_{\text{photo}} = 12 \text{ nA}$ , Laserleistung  $P_{\text{hv}} = 1.4 \text{ mW}$ , Anzahl der Linienscans  $N \sim 220$

Die im negativen Feedback (Kapitel 3.6), also eingeschränktem Diffusionsfeld, über die Polymeroberfläche rasternde Pt- $\mu$ -Sonde gibt die lasermodifizierten Linien als erhöhten kathodischen Diffusionsstrom wieder. Dieses positive Feedback unmittelbar über den Strukturen entspricht einer lokal erhöhten elektronischen Leitfähigkeit des P3PhT. Als zusätzliche Information kann aus den SECM Scans der Grad der Modifizierung an der Signalstärke des positiven Feedbacks abgelesen werden.

Die SECM gestützte Visualisierung von Leitfähigkeitsunterschieden kann folglich auch für die Untersuchung der Potentialabhängigkeit photomikrostrukturierter P3PhT Filme herangezogen werden. In Abbildung 5-13 ist die optischen Aufnahme einer Linienstruktur einer lateralen SECM-Kontrastaufnahme gegenübergestellt.



**Abbildung 5-13**

(i) optisches Bild laserstrukturierter Linien von P3PhT auf Gold

( $Q_{\text{pol}} = 63 \text{ mCcm}^{-2}$ ,  $d_{\text{pol}} \sim 80 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{hv}} = 1.7 \text{ mW}$ )

1  $U = 0.0 \text{ V}$ ,  $i_{\text{photo}} = -10 \text{ nA}$ , Dauer der Strukturierung 30 min

2  $U = -0.5 \text{ V}$ ,  $i_{\text{photo}} = -12 \text{ nA}$ , Dauer der Strukturierung 30 min

3  $U = 0.5 \text{ V}$ ,  $i_{\text{photo}} = -2 \text{ nA}$ , Dauer der Strukturierung 30 min

4  $U = -0.5 \text{ V}$ ,  $i_{\text{photo}} = -9 \text{ nA}$ , Dauer der Strukturierung 15 min

(ii) 2D-Graustufen-Darstellung der SECM Linienscans über die Linienstruktur in P3PhT / Au

(Pt- $\mu$ -Elektrode  $d = 10 \text{ }\mu\text{m}$ , Scan-Geschwindigkeit  $v = 5 \text{ }\mu\text{m/s}$ ,

Redoxsystem: 1mM Chloranil / MeCN)

Die bei verschiedenen Potentialen und Strukturierungszeiten lasermodifizierten Linien werden entsprechend der im photoelektrochemischen Prozess konsumierten Ladung in den SECM-Signalen qualitativ korrekt wiedergegeben. Allerdings sind, wie aus der 3D-Darstellung der Einzelscans in Abbildung 5-14 deutlich wird, die Stromsignale über eine Linie nicht konstant.

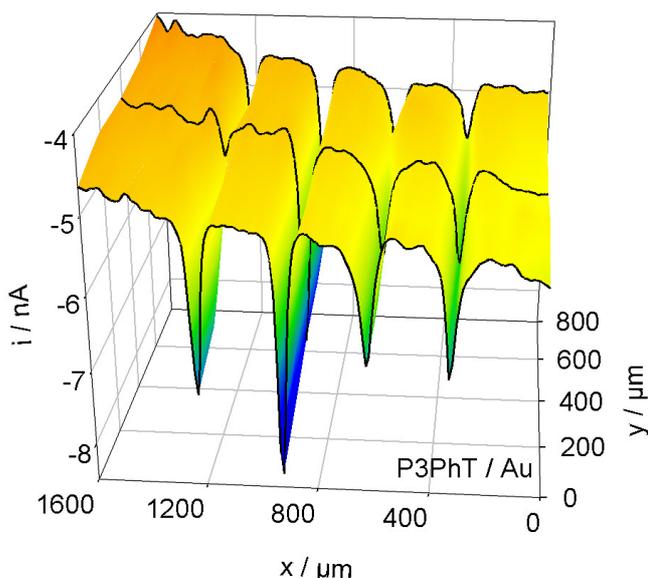


Abbildung 5-14

Ortsaufgelöste 3D-Darstellung der SECM-Linienscans über den laserstrukturierten P3PhT-Bereich ( $d_{\text{pol}} \sim 80 \text{ nm}$ ) auf Goldsubstrat (Pt- $\mu$ -Elektrode  $d = 10 \mu\text{m}$ , Scan-Geschwindigkeit  $v = 5 \mu\text{m/s}$ , Redoxsystem: 1 mM Chloranil / MeCN).

Da bei dieser Methode die Topographie einen entscheidenden Einfluss auf das Diffusionsstromsignal ausübt, ist eine Interferenz bei einer im  $\mu\text{m}$ -Bereich inhomogenen Polymerschicht oder bei einem nicht-ideal planaren Substrat stets vorhanden. So nimmt in Abbildung 5-14 in positiver x-Richtung von Linie 4 bis Linie 1 der Abstand Sonde-Substrat zu und damit automatisch die Intensität des positiven Feedbacks ab.

In Abbildung 5-15 ist anhand einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der lasermodifizierten Linienstruktur zu sehen, dass Defekte und Schichtinhomogenitäten vorhanden sind. Die Topographie der P3PhT Schicht kann, da die Schichtdicke von  $d_{\text{pol}} \sim 80 \text{ nm}$  kaum einen Beitrag zum Feedback im SECM liefert, nicht zu einer verfälschten Darstellung der Signalintensitäten beitragen. Defekte in der Polymerschicht jedoch können Ursache dafür sein, dass nicht die Leitfähigkeit des Polymers, aber die des metallischen Substrates abgebildet wird.

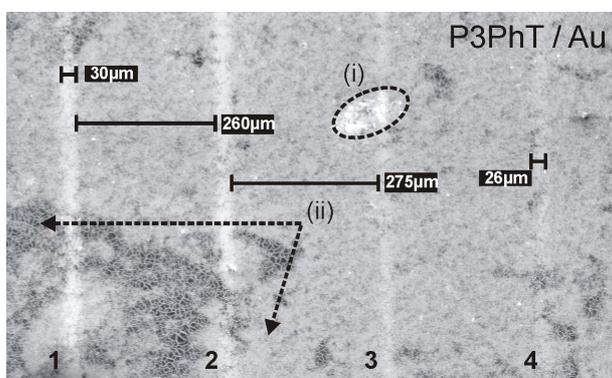


Abbildung 5-15

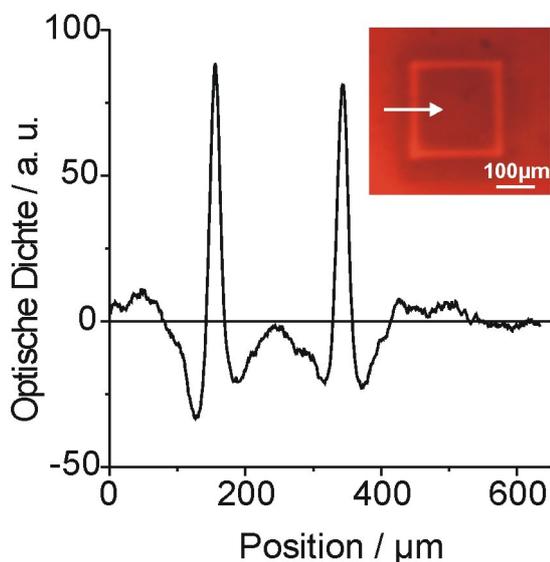
Die REM-Aufnahme der Linienstruktur in P3PhT / Au (Abbildung 5-13) zeigt die reale Linienbreite und den Linienabstand sowie Heterogenitäten in der Polymerschicht.

- (i) Defekt in der Polymerschicht und "Durchscheinen" des Au-Substrates
- (ii) Inhomogene Schichtdicke durch Oligomerbildung und -ausfällung während der Polymerisation

### 5.3 Mikrostrukturierung von PBEDOT auf p-Si

Im Folgenden soll am Beispiel von PBEDOT die photostimulierte Mikrostrukturierung auf halbleitendem p-Si illustriert und eine Möglichkeit zur schnellen Auswertung der mikroskopischen Bildaufnahmen und damit des Modifizierungsgrades beschrieben werden.

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, ist die optische Aufhellung bzw. Transparenz der lasermodifizierten Bereiche ursächlich mit dem Absorptionsverhalten des Polymers bei der Dotierung verbunden\*. Folglich bietet die Auswertung der mikroskopischen Bildaufnahmen bezüglich der optischen Dichte die Möglichkeit den Modifizierungsgrad und damit auch den Dotierungsgrad zu bestimmen.



**Abbildung 5-16**

**Bildbearbeitung und Quantifizierung der optischen Aufnahmen zur Mikrostrukturierung am Beispiel eines Linienscans der optischen Dichte entlang einer quadratischen Struktur in PBEDOT auf p-Si ( $I_{\text{photo}} = -10 \text{ nA}$ ,  $d_{\text{pol}} \sim 12 \text{ nm}$ , 20 Zyklen,  $P_{\text{hv}} = 1.7 \text{ mW}$ ).**

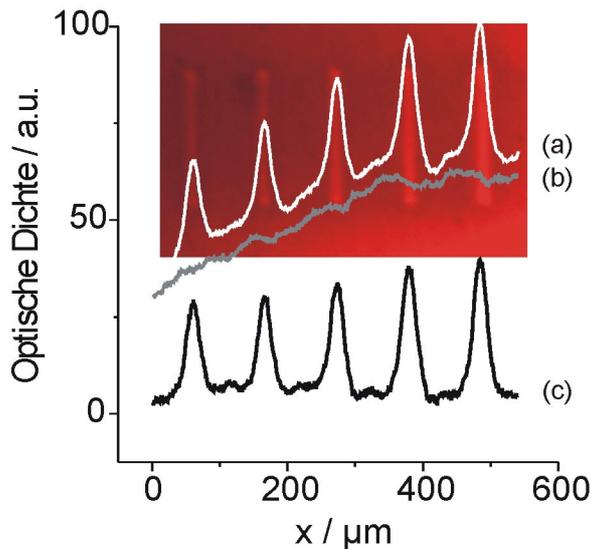
In Abbildung 5-16 ist das Resultat eines Scans der optischen Dichte entlang einer quadratischen Mikrostruktur dargestellt. Sowohl die Geometrie der Mikrostruktur als auch die Linienbreite werden mit diesem optischen Auswerteverfahren<sup>†</sup> korrekt reproduziert. Die im Umfeld der quadratischen Struktur zu erkennende Dunkelfärbung in der PBEDOT Phase wird ebenfalls abgebildet. Diese Dunkelrotfärbung tritt bei PBEDOT nach nur kurzer Laserbestrahlungszeit auf und ist ein Hinweis auf die zu Beginn des photoelektrochemischen Prozesses einsetzende Reduktion von anodischer Restladung ("trapped anodic charge").

\* PBEDOT besitzt ein dem P3PhT ähnliches Absorptionsverhalten im UV-Vis Spektrum (s. Kapitel 4.1.2)

<sup>†</sup> Dies leistet unter anderen die Bildbearbeitungssoftware Adobe Photoshop.

Das auch PBEDOT Bereiche eine Dunkelrotfärbung erfahren, welche nicht direkt vom Laserstrahl erfasst werden, ist auf Streueffekte und die Diffusion von Ladungsträgern im p-Si zurückzuführen.

Die Quantifizierung der Scans der optischen Dichte erfolgt nach einer Hintergrundkorrektur als Integration der Einzelpeaks wie in Abbildung 5-17 dargestellt ist. Die Peakfläche sollte demnach zum photostimulierten Modifizierungsgrad proportional sein.



**Abbildung 5-17**

**Linescan entlang der optischen Aufnahme einer Linienstruktur in PBEDOT auf p-Si zur Quantifizierung der Lasermodifizierung des Polymers.**

( $d_{\text{pol}} \sim 12 \text{ nm}$ , 30 Zyklen,  $P_{\text{hv}} = 0.8 \text{ mW}$ ).

1 open circuit

2 +0.4 V

3 +0.2 V

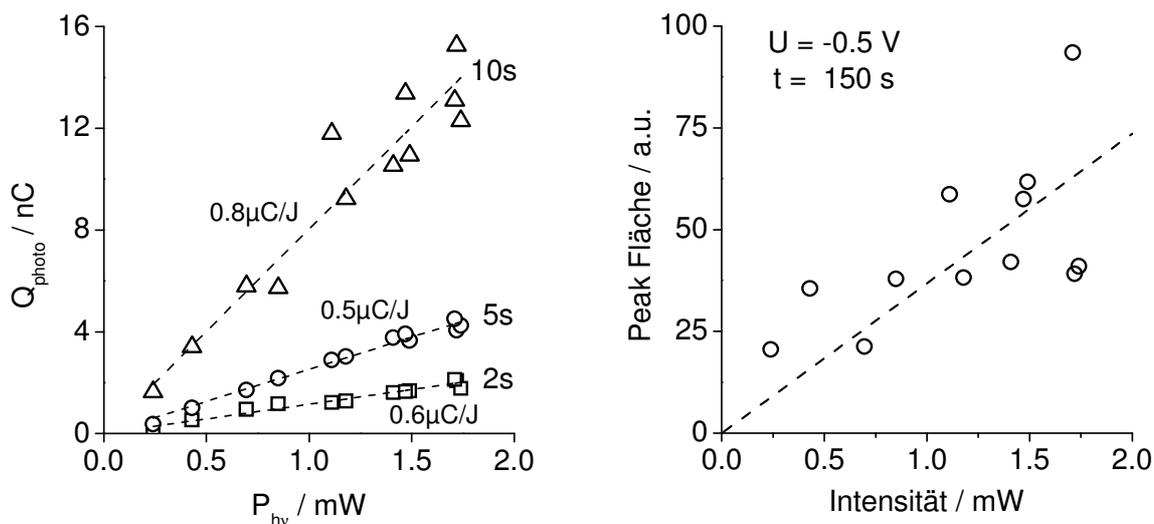
4 +0.0 V ( $I_{\text{photo}} = -2 \text{ nA}$ )

5 -0.5 V ( $I_{\text{photo}} = -5 \text{ nA}$ )

Zunächst ist jedoch festzustellen, dass bereits ohne Potentialkontrolle eine Modifizierung des PBEDOT erreicht wird (Abbildung 5-17, Linie 1). Gleiches gilt für das P3PhT auch auf metallischen Substraten. Die Strukturierung wird somit aus prozesstechnischer Sicht wesentlich vereinfacht. Die grundlegenden Reaktionen zu dieser aussenstromlosen Polymermodifizierung sind nicht vollständig verstanden, können aber auf die ausgesprochen hohe Anregungsrate von Elektron-Loch-Paaren bei der lokalen Laserbestrahlung zurückgeführt werden. Die hohe lokale Ladungsträgerdichte von Photoelektronen kann die Reduktion des Polymers indizieren, wenn simultan ein Reaktionsweg für die Löcher, d.h. eine entsprechende Oxidationsreaktion im Polymer oder an der Polymerphasengrenze ermöglicht wird\*.

\* Da die Natur der resultierenden Polymerdotierung nicht bekannt ist - beide Dotierungsarten ergeben einen transparenten Polymerfilm - ist im Prinzip auch eine p-Dotierung bei gleichzeitiger Abreaktion der Photoelektronen denkbar. In der Theorie ist ein solcher dissipativer Redoxprozess von der energetischen Lage der Quasi-Ferminiveaus von Elektronen und Löchern unter Bestrahlung relativ zu elektronischen Zuständen ("Traps") im Polymer und zum Ferminiveau redoxaktiver Spezies im Elektrolyten abhängig.

Für die Strukturierung von PBEDOT auf p-Si mit dem fokussierten Laserstrahl kann zunächst eine direkte Proportionalität zwischen Laserleistung und Photoladung bis zu einer Bestrahlungsdauer von 10s, nach der das PBEDOT bereits transparent vorliegt, festgestellt werden. Entscheidend ist, dass auch die Peakflächen der optischen Dichte aus lasermodifizierten PBEDOT-Linien mit der eingestrahnten Laserleistung bei gegebener Strukturierungszeit korrelieren (Abbildung 5-18).



**Abbildung 5-18**

**Lineare Abhängigkeit der Photoladung  $Q_{\text{photo}}$  von der Laserleistung für verschiedene Bestrahlungszeiten des PBEDOT / p-Si-Substrates mit fokussiertem Laserlicht (links).**

**Korrelation von Peakfläche aus den Linienscans der optischen Dichte mit der eingestrahnten Laserintensität (rechts).**

Aus Abbildung 5-19 wird ersichtlich, dass der Grad der Lasermodifizierung mit negativerem Substratpotential konstant ansteigt. Die Tatsache, dass bei konstanter Laserleistung die optische Dichte der Modifizierung über das Potential bestimmt werden kann, belegt nochmals die mit dem Photostrom ursächlich verbundene elektrochemische Modifikation des Polymers. Darüber hinaus besteht bei definiertem Potential eine lineare Abhängigkeit mit der konsumierten Photoladung.

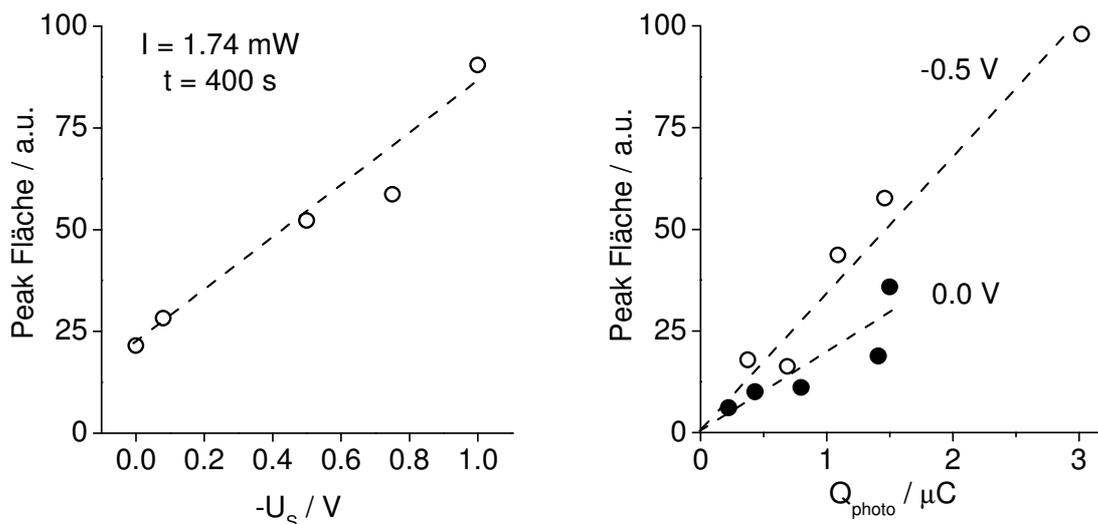


Abbildung 5-19

Lineare Abhängigkeit der Lasermodifizierung vom Substratpotential  $U_s$  (links) und der Photoladung  $Q_{\text{photo}}$  (rechts) für PBEDOT modifiziertes p-Si.

Insgesamt resultiert bei der Photodotierung des PBEDOT eine im Vergleich zum P3PhT um eine Dekade niedrigere Effizienz für die Umwandlung von Laserlichtleistung in den photoelektrochemischen Prozess\*.

#### 5.4 Mikrostrukturierung über Stempeltechniken und Multilayer-Aufbau

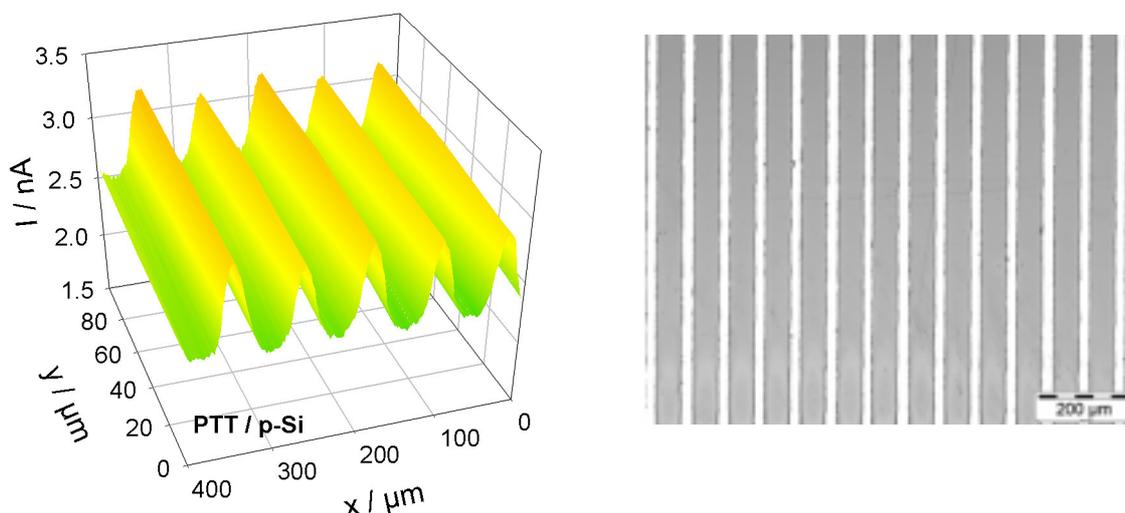
In einer gemeinsamen Arbeit mit Zentel et al.<sup>†</sup> wurden über Stempeltechniken strukturierte Oligothiophene elektrochemisch charakterisiert [Alla03]. Periodisch Linienstrukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich wurden über ein von Whitesides et al. beschriebenes MIMIC-Verfahren ("Microinjection moulding in capillaries") auf Siliziumsubstraten hergestellt [Whit95]. Die hierbei eingesetzten Oligothiophene sind über eine Alkylseitenkette mit einer Methacrylat-Gruppe funktionalisiert und werden via Radialpolymerisation im UV ausgehärtet, so dass sauber voneinander getrennte Polymerlinien resultieren [Breh03].

\* Entsprechend kann aus Abbildung 5-18 eine Quantenausbeute  $\zeta_{\text{hv}}$  gemäß folgender Gleichung abgeleitet werden:

$$Q_{\text{hv}} = \frac{Q_{\text{photo}}/F}{P_{\text{hv}} \cdot \tau / N_A h\nu} = 1.2 - 2 \cdot 10^{-6} \quad \text{mit} \quad \frac{Q_{\text{photo}}}{P_{\text{hv}} \cdot \tau} = 0.5 - 0.8 \mu\text{C}/\text{J} \quad \text{und} \quad \tau: \text{Bestrahlungsdauer}$$

<sup>†</sup> Institut für Organische Chemie, Gutenberg Universität Mainz

Um diese Mikrostrukturen bezüglich ihrer elektronischen Leitfähigkeit zu charakterisieren, wurden SECM-Messungen von auf p-Si strukturierten ausgehärteten Oligothiophenen angefertigt. Die 3D-Darstellung des Diffusionsstromes an der im negativen Feedback über die Oberfläche rasternden Pt- $\mu$ -Sonde reproduziert die Dimensionen und die Periodizität der Mikrostruktur mit guter Auflösung (Abbildung 5-20). Die Polymerlinien selbst werden als merklicher Einbruch im Diffusionsstrom sichtbar, so dass auf eine im Vergleich zum p-Si Substrat ( $\rho = 1-10 \Omega\text{cm}$ ) niedrigere Leitfähigkeit des ausgehärteten Oligothiophens geschlossen werden kann. Offensichtlich ist eine elektronische Leitfähigkeit zwischen den Oligothiophen-Einheiten nur unzureichend vorhanden, um eine Regeneration des Redoxmediators und so einen positiven Feedback an der rasternden Pt-Sonde zu erzeugen.



**Abbildung 5-20**

SECM-Scan (links) eines  $100 \times 400 \mu\text{m}$  Bereiches der ausgehärteten Oligothiophen-Mikrostruktur (rechts) mit einer Polymerlinienbreite von  $50 \mu\text{m}$ , einem Linienabstand von  $25 \mu\text{m}$  und einer Polymerschichtdicke von  $3 \mu\text{m}$ . Strommaxima entsprechen dem p-Si Substrat  $I^{\text{tip}}(\text{p-Si}) = 3.2 \text{ nA}$  und Stromminima den Polymerlinien  $I^{\text{tip}}(\text{pol}) = 2.5 \text{ nA}$  bei einer Scangeschwindigkeit von  $v = 2 \mu\text{m s}^{-1}$  in  $0.1 \text{ M TBABF}_4/\text{PC}$  bei einem Substratpotential von  $U_S = -0.2 \text{ V}$  und dem Redoxmediator Ferrocen  $c[\text{Fc}] = 1 \text{ mM}$ .

Der Feedback-Kontrast zwischen Polymerlinie und dem p-Si ist am stärksten bei negativem Substratpotential ausgeprägt. Mit ansteigendem anodischen Potential verringert sich der Unterschied im Diffusionsstrom und bei  $U_S = 0.6 \text{ V}$  kann die Mikrostruktur im Linienscan nicht mehr abgebildet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass am p-Si Substrat der Redoxmediator verbraucht wird und sich eine Diffusionsschicht aufbaut. Da nun eine Regeneration des Mediators also ein positiver Feedback an der Substratoberfläche unterbunden

ist, kann die rasternde Pt- $\mu$ -Sonde lediglich die Topographie des Substrates wiedergeben. Der nahezu konstante Diffusionsgrenzstrom bei  $U_S = 0.6$  V belegt also, dass bei den SECM Linienscans nicht die Topographie der Mikrostruktur sondern reale Leitfähigkeitskontraste abgebildet werden.

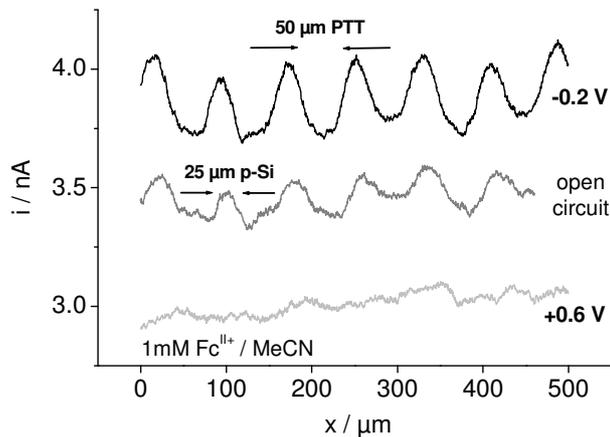


Abbildung 5-21

Schnelle Linienscans ( $v = 10 \mu\text{ms}^{-1}$ ) mit dem SECM entlang der Linienstruktur aus Abbildung 5-20 in Abhängigkeit vom Substratpotential  $U_S$ .

Eine Kontrolle der Polymerschichtdicke in Bereich weniger Nanometer bietet das "Multilayer-Assembling" von Polyelektrolyten auf ionisch funktionalisierten Oberflächen [Dech91]. Hierzu wurden anionisch und kationisch funktionalisierte Polythiophene in einem sequentiellen Auftragungsverfahren [Breh03] für den Multischichtaufbau verwendet. Die dabei über Coloumb-Wechselwirkungen verbundenen kationischen und anionischen Polythiophenschichten wurden impedanzspektroskopisch zur Charakterisierung der Schichtkapazität und Elektroaktivität untersucht (Abbildung 5-22). Im Zyklovoltamogramm dieser Multischicht finden sich die für Polythiophene charakteristischen Merkmale wie einen Oxidationspeak bei  $U_{\text{ox}} = 1.0$  V und eine breite strukturierte Reduktionswelle. Die Umladung des Polythiophens ist reversibel und das Verhältnis von Oxidations- zu Reduktionsladung ist ausgewogen.

Die aus Absorptionsspektren bestimmbare Dicke der Multischicht von ungefähr 15 nm entspricht einer formalen Polymerisationsladung von  $Q_{\text{pol}} = 5.8 \text{ mCcm}^{-2*}$ . Dieser Ladung steht eine aus dem potentiodynamischen Experiment abgeleitete Reduktionsladung von  $Q_{\text{red}} = 435 \mu\text{Ccm}^{-2}$  gegenüber.

\* vorausgesetzt ist ein Schichtbildungsfaktor von  $k = 2.7 \text{ nm cm}^2 \text{ mC}^{-1}$ , der streng genommen nur für ein elektrochemisch abgeschiedenes Polythiophen gültig ist [Seme00].

Mit diesen charakteristischen Ladungen lässt sich der Dotierungsgrad der Multischicht zu  $\gamma = 0.16$  bestimmen. Verglichen mit für Polythiophene typischen Werten von  $\gamma = 0.25-0.3$ , entspricht dies einer deutlich verringerten Redoxaktivität.

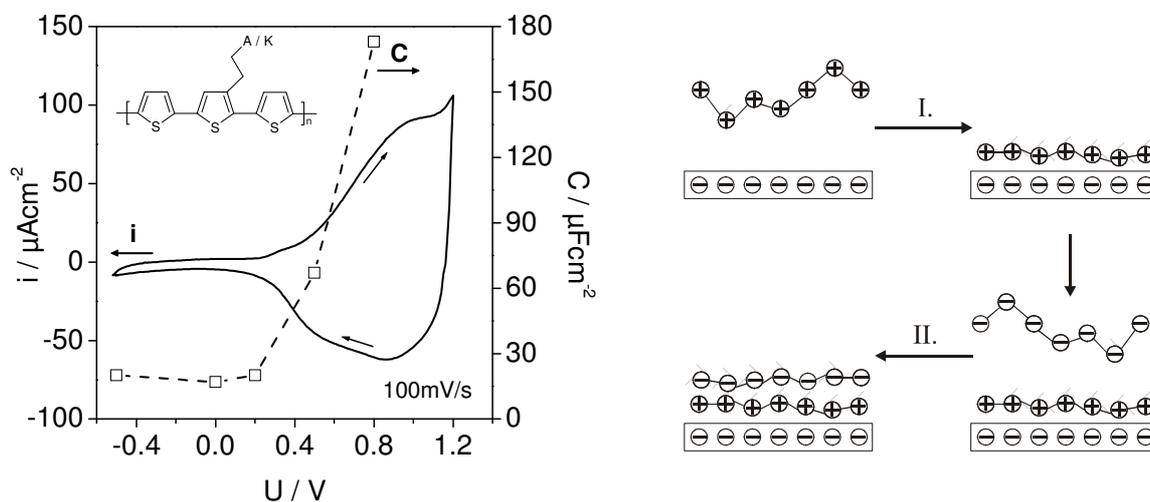


Abbildung 5-22

Zyklovoltamogramm und Schichtkapazitäten aus potentiostatischen Impedanzmessungen in 0.1 M TBABF<sub>4</sub> von drei Polyelektrolyt-Doppelschichten (A: Oxobutylsulfonat / K: Triethylphosphoniumtosylat) auf einem Goldsubstrat beschichtet mit einer Monoschicht von 2-Mercaptoethansulfonsäure (links).

Schemabild zum Multilayer-Aufbau mit ionogen funktionalisierten Polythiophenen (I. Polykation Adsorption / II. Polyanion Adsorption)

Die Bestimmung der Kapazität des ultradünnen Polythiophens ergibt unterhalb von  $U = 0.2$  V einen Wert von  $C_{DS} = 20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , der typisch ist für eine elektrochemische Doppelschicht an einer metallischen Elektrode. Dies zeigt, dass sich die Polythiophenschicht auch im reduzierten Neutralzustand aufgrund der ionogenen Funktionalitäten wie eine Polyelektrolytmembran verhält. Mit ansteigendem Dotierungsgrad bei Potentialen  $>0.2$  V steigt die Kapazität steil auf einen Wert von  $C_F = 174 \mu\text{Fcm}^{-2}$  an und stellt eine für den faradayschen Prozess der Dotierung quantitative Größe dar.

## 6 Darstellung von PEDOT Kompositen

Die Darstellung von leitfähigen Polymerkompositen für elektrochemische Konversionsreaktionen zielt auf eine homogene Inkorporation von katalytisch aktiven Zentren in einer elektronisch und ionisch leitfähigen Matrix. Für das 3,4-Ethylendioxythiophen (PEDOT) ist seine besondere Oxidationsstabilität bei guten Leitfähigkeitswerten kennzeichnend und daher das Thiophen-Derivat der Wahl für die Synthese eines Polymerkomposites [Groe00, Ales99]. Als katalytisch aktive Zentren sollen Edelmetalle in Form nanoskaliger Cluster oder Agglomerate in der Polymerschicht eingebettet werden. Platin und Palladium gelten hierbei allgemein als ideale Metalle für die Elektrokatalyse. Während Platin in der Methanol- und Wasserstoffoxidation eine bedeutende Rolle z.B. in der Brennstoffzellentechnologie einnimmt [Shan00, East03], ist die Adsorption von Wasserstoff und die Sauerstoffreduktion an Palladium kinetisch bevorzugt [Scha02, Piat97].

Im Prinzip sind verschiedene Routinen für die Abscheidung eines solchen Platinmetall-PEDOT-Komposites denkbar. Die in dieser Arbeit verfolgten Strategien sind modellhaft in Abbildung 6-1 dargestellt:

- a) Die Metallabscheidung auf einem polymermodifizierten, leitfähigen Substrat wird elektrochemisch aus platinmetallsalzhaltigem Elektrolyten durchgeführt. Die Abscheidung von Palladium auf PEDOT wurde von Tsakova et al. [Tsak01] beschrieben, während die Darstellung verschiedener Platin-ICP Komposite auf elektrochemischem Wege von mehreren Arbeitsgruppen verfolgt wurde. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand dabei die analytische Erfassung der Platinmetallverteilung innerhalb und auf dem Polymerfilm [Bouz00, Vall98]. Das Konzept wurde hier nochmals aufgegriffen, um den Einfluss der PEDOT-Aktivierung auf die Pd-Abscheidung zu verifizieren und die Möglichkeit der Pt-PEDOT Abscheidung darzustellen.
- b) Die simultane und sequentielle Abscheidung eines Pt-PEDOT-Komposites im elektrochemischen Doppelpulsverfahren stellt eine Methode mit im Prinzip coulometrisch kontrollierbarer Kompositbildung dar. In der Reduktionsphase des elektrochemischen Pulsverfahrens lediglich oberflächlich abgeschiedene Metallcluster können durch die nachfolgende Polymerisation wieder in die PEDOT Matrix eingebettet werden. Die Möglichkeit zur Doppelpulsabscheidung wurde sowohl in metallsalzhaltigen Mikroemulsionen als auch in aprotischen Lösungen und Lösemittelgemischen des EDOT untersucht.

c) Das Trapping von kolloidalen Platinmetallpartikeln während der PEDOT Filmbildung ist eine weitere, aber coulometrisch nicht kontrollierbare Methode zur Kompositbildung. Die Oberflächenladung der Nanopartikel wie auch eventuelle pH-Gradienten vor der Elektrode können eine elektrophoretische Abscheidung begünstigen und initiieren. Bouzek et al. benutzten die chemische in-situ Bildung von Nanopartikeln während der elektrochemischen Polymerabscheidung in Gegenwart von Zitronensäure als Reduktionsmittel und konnten so signifikante Platinmetall-belegungen im Polymerfilm erzeugen [Bose92, Bouz01]. Pickup et al. haben eine mehrstufige chemische Synthese von Platin-ICP Kompositen aus verdünnten wässrigen Monomer-Lösungen etabliert und elektrochemisch charakterisiert [Qi98, Pick00]. Ausgangspunkt der hier vorgestellten Untersuchungen zur Kompositbildung sind präformierte, tensidstabilisierte Platinmetallkolloide, die in wässrigen Lösungen redispersiert werden können [Reet03, Reet95], und die in Kapitel 4.2 detailliert beschriebenen Mikroemulsionen des EDOT.

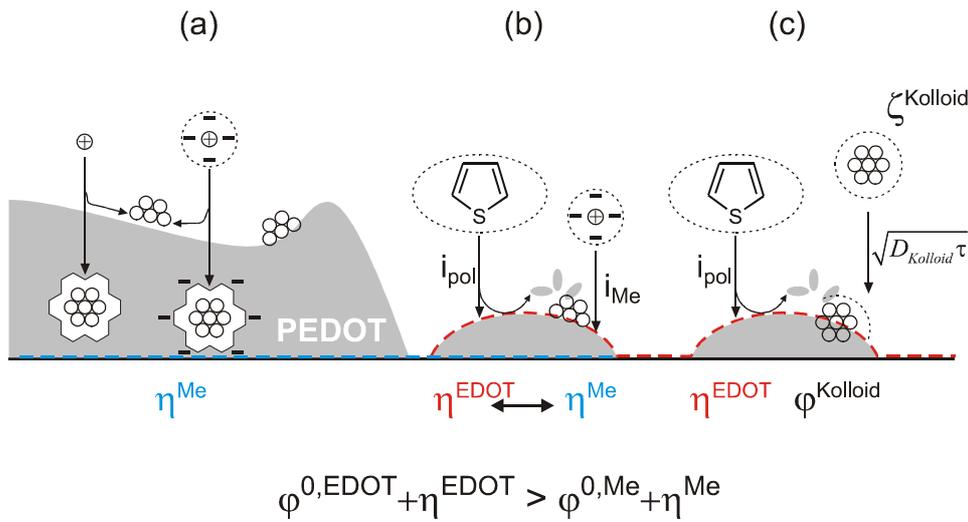


Abbildung 6-1

Modellbild zu möglichen Strategien der elektrochemischen Darstellung eines PEDOT-Metall-Komposites:

- (a) Metallabscheidung auf einem polymermodifizierten, leitfähigen Substrat
- (b) Simultane Polymer- und Metallabscheidung, z.B. aus metallsalzhaltiger EDOT Mikroemulsion
- (c) Trapping von kolloidalen Metallpartikeln in der aufwachsenden Polymerschicht / Elektrophoretische Abscheidung bei geeignetem Elektroden- und Zetapotential  $\zeta^{Kolloid}$

Äquipotentialfläche --- Elektropolymerisation  
--- Metallabscheidung

## 6.1 Post-Abscheidung auf polymermodifizierten Metallsubstraten

Die Abscheidung von Palladium auf PEDOT-modifizierten Pt-Elektroden gelingt über einen elektrochemischen Reduktionspuls aus schwefelsauren millimolaren  $\text{PdSO}_4$ -Lösungen. Die Abscheidung erfolgt nach einer Induktionsperiode, die mit der Schichtdicke des PEDOT Filmes deutlich ansteigt [Tsak01]. Redoxaktivierte PEDOT Schichten, die aus der bikontinuierlichen Mikroemulsion abgeschieden wurden, zeigen qualitativ das gleiche Verhalten (Abbildung 6-2), wobei eine Verschiebung des Strommaximums bei gleicher Schichtdicke zu niedrigeren Abscheidungszeiten vorliegt. Dies deutet auf einen von der schwammartigen, porösen Morphologie der PEDOT Schichten hervorgerufenen beschleunigenden Effekt auf die Interkalation und Nukleation bei der Palladiumabscheidung, wobei die Induktionsperiode als Diffusionsbarriere für die  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen interpretiert werden kann. Der den Diffusionsgrenzstrom der  $\text{Pd}^{2+}$ -Reduktion an der reinen Pt-Elektrode übertreffende Overshoot [Heer98] ist bei dünnen PEDOT Filmen besonders stark ausgeprägt und weist zusammen mit der Induktionsperiode auf eine Abscheidung des Palladiums ausgehend vom metallischen Substrat.

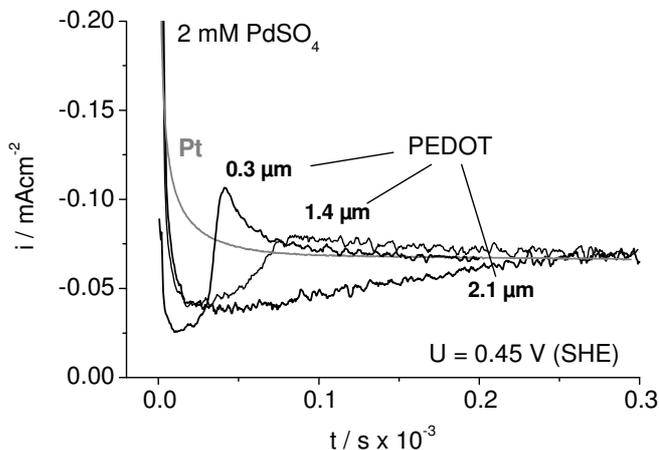


Abbildung 6-2

Chronoamperogramme zur Pd-Abscheidung auf redoxaktivierten, aus bikontinuierlicher Mikroemulsion abgeschiedenen PEDOT Filmen unterschiedlicher Schichtdicke (Pt-Elektrode, 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / 2mM  $\text{PdSO}_4$ ).

Der Einfluss der Aktivierung des PEDOT Filmes auf die Metallabscheidung ist signifikant und in Abbildung 6-3 dargestellt. Der frische, nichtaktivierte PEDOT Film zeigt bei nahezu identischer Schichtdicke eine im Vergleich zum redoxaktivierten Polymer deutlich verlängerte Induktionsperiode und Nukleationsphase ehe der Diffusionsgrenzstrom der  $\text{Pd}^{2+}$ -Abscheidung erreicht wird. Ganz eindeutig ist die Interkalation und die Reduktion von  $\text{Pd}^{2+}$ -Ionen in die Polymermatrix, die Komponenten der Mikroemulsion enthält, kinetisch gehindert.

Auch wird durch den Einfluss der Polymeraktivierung auf die Kinetik der Metallabscheidung nochmals bestätigt, dass die Nukleation im Wesentlichen am metallischen Substrat und im Polymerfilm erfolgt.

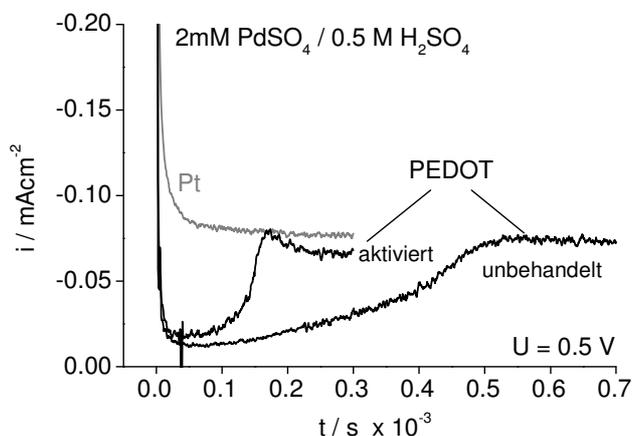


Abbildung 6-3

**Einstellung des Diffusionsgrenzstromes der Pd-Abscheidung (2 mM PdSO<sub>4</sub>) an einer PEDOT-modifizierten Pt-Elektrode ( $d_{\text{pol}} = 1.1 \mu\text{m}$ ).**

**Abscheidung von PEDOT erfolgte aus der bikontinuierlichen Mikroemulsion (BC). Die Polymerschicht wurde entsprechend Kapitel 4.1 aktiviert und zum Vergleich unbehandelt zur Metallabscheidung eingesetzt.**

Die elektrochemische Aktivität des im PEDOT Film inkorporierten Palladiums kann bezüglich der Wasserstoffaffinität im potentiodynamischen Experiment bestimmt werden. Hierzu werden die Ladungen der Wasserstoffad- und desorptionspeaks in schwefelsaurer Lösung bestimmt und gegen die Schichtdicke bzw. Polymerisationsladung aufgetragen (Abbildung 6-4). Das Verhältnis von Wasserstoffdesorptionsladung zur aus den Transienten bestimmten Palladiumabscheidungsladung ist dabei ein Maß für die Effizienz des polymergetragenen Palladiums bezüglich der Wasserstoffkonversion. Die nahezu konstante Effizienz des Palladiums mit der Schichtdicke von  $Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{Pd}} \sim 0.8$  zeigt, dass die elektrochemische Konversion von Wasserstoff hauptsächlich in der Volumenphase stattfindet. Ob bei den Potentialen der Wasserstoffadsorption eine elektronische Anbindung der Pd-Aggregate an die PEDOT Matrix vorliegt, kann im Falle der Palladiumabscheidung nicht eindeutig geklärt werden, da die Abscheidung vornehmlich am metallischen Substrat initiiert wird und eine elektronische Anbindung über die Pd-Agglomerate selbst gegeben ist. In diesem Falle diente die PEDOT Schicht lediglich als polymere Matrix für die Abscheidung einer hochporösen, vermutlich dendritischen Pd-Phase.

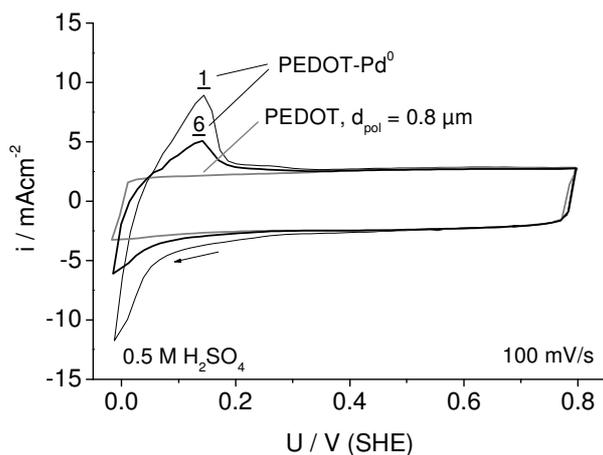
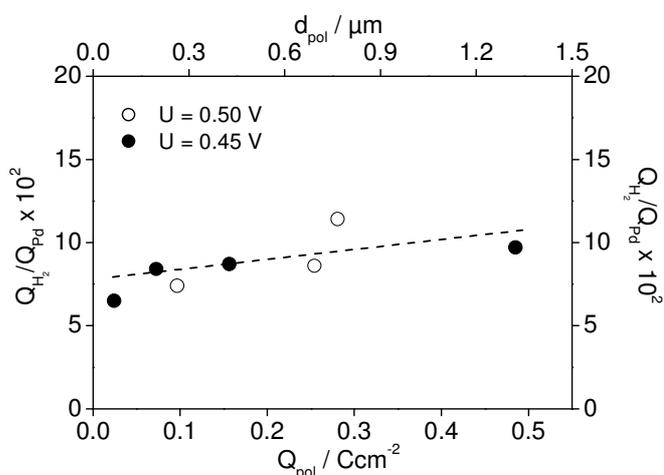


Abbildung 6-4

**Potentiodynamische Strom-Spannungskurve der Pd-PEDOT modifizierten Pt-Elektrode in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Verhältnis  $Q_{Pd}/Q_{pol}$  der Metallabscheidungsladung zur Polymerisationsladung liegt bei 6.8 %.**



**Verhältnis  $Q_{H_2}/Q_{Pd}$  der Wasserstoffdesorptionladung zur Pd-Abscheidungsladung in Abhängigkeit von der PEDOT Schichtdicke.**

$Q_{H_2}$  wurde aus der Differenz der Strom-Spannungskurven von Pd-PEDOT-Komposit und reiner PEDOT Schicht in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ermittelt (s. oben).

$Q_{H_2}/Q_{Pd} = 0.5$  entspricht einem atomaren Verhältnis von 1:1.

Der Abscheidung von Palladium kann nun die Inkorporation von metallischem Platin in die PEDOT Schicht gegenübergestellt werden. Die Stromtransienten zur Pt-PEDOT Kompositbildung sind gänzlich uncharakteristisch und können zu einer weiteren Analyse der Abscheidungskinetik nicht herangezogen werden. Abbildung 6-5 zeigt exemplarisch typische Pulstransienten sowohl der Pt-Abscheidung als auch der nachfolgenden anodischen Polarisierung in hoher Zeitauflösung. In einem Zeitintervall von  $\Delta t \sim 50$  ms nach der rein kapazitiven Doppelschichtumladung mit einem konstanten Strom von  $\sim 200$  mAcm<sup>-2</sup> unterscheidet sich der Reduktionspuls von der anodischen PEDOT Redoxumladung signifikant. Die in diesem Zeitintervall geflossene kathodische Ladung entspricht bereits der vollständigen PEDOT Redoxladung. Nach ca. 10 s wird dann ein quasistationärer Reduktionsstrom der Pt-Abscheidung erreicht. Die coulometrische Menge des abgeschiedenen Platins wird aus der Differenz des kathodischen und anodischen Pulses erhalten, die folglich keine Anteile der reversiblen PEDOT Umladung enthält.

Das es sich bei der Pt-Abscheidung um einen diffusionskontrollierten Prozess handelt, wird aus Abbildung 6-5 ersichtlich, die ein durch den Diffusionsgrenzstrom bedingtes Sättigungsverhalten der abgeschiedenen Platinmenge im Doppelpulsexperiment offen legt.

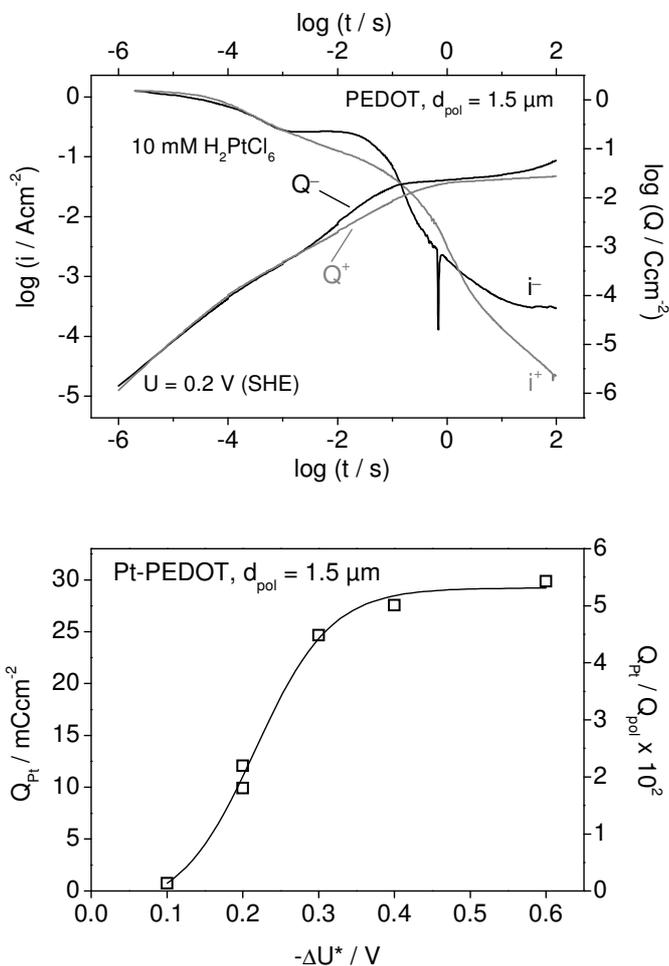


Abbildung 6-5

**Doppelpulsexperiment zur Darstellung von Pt-PEDOT Kompositen aus 10 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

**Startpotential  $U_S = 0.8$  V,  $t_S = 100$  s**  
**Reduktionspotential  $U_{red} = 0.2$  V,**  
 **$t_{red} = 100$  s**  
**Endpotential  $U_E = 0.8$  V,  $t_E = 100$  s**

**Abhängigkeit der abgeschiedenen Pt-Ladungsmenge  $Q_{Pt}$  und des Ladungsverhältnisses  $Q_{Pt}/Q_{pol}$  vom Reduktionspotential  $U_{red}$ .**

**Die Pt-Abscheidungsladung  $Q_{Pt}$  wurde aus der Differenz von kathodischen und anodischen Ladungstransienten nach 100 s ermittelt (s. oben).**

Die elektrochemische Aktivität der Pt-PEDOT Komposite wurde in diesem Fall anhand der ETR der Wasserstoffreduktion aus ebenfalls schwefelsaurer Lösung beurteilt. Die experimentellen potentiodynamischen Strom- Spannungskurven sind für ein Reduktionspotential in Abbildung 6-6 vergleichend zusammengefasst. Die aus der Auftragung der Stromspannungskurven gemäß Butler-Volmer bestimmten Austauschstromdichten der ETR der Wasserstoffreduktion zeigen mit  $i_0 \sim 20 \text{ mAc}m^{-2}$  eine deutliche Erhöhung der katalytisch Aktivität des Pt-PEDOT Komposites. Der Mechanismus der Wasserstoffreduktion am Komposit bleibt von der abgeschiedenen Platinmenge unbeeinflusst, da eine deutliche Änderung des b-Faktors nicht vorliegt. Bemerkenswert ist, dass sich bereits bei Polarisation auf  $U = 0.8$  V (SHE) eine partielle Reduktion des Platinsalzes an der erhöhten Austauschstromdichte bemerkbar macht.

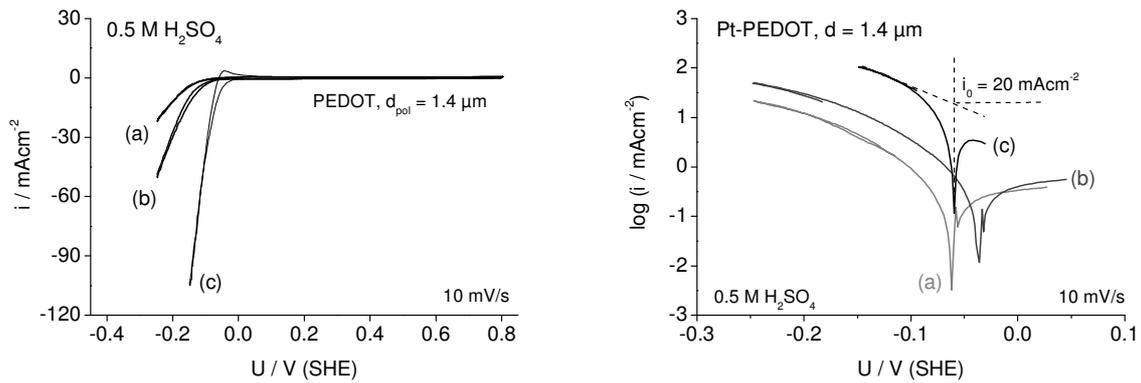


Abbildung 6-6

Potentiodynamische Strom-Spannungskurven (links) und logarithmische Auftragungen gemäß Butler-Volmer (rechts) zur Wasserstoffentwicklung in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an verschiedenen Pt-PEDOT Kompositen.

(a)  $U_S = U_R = 0.8$  V,  $t = 100$  s (b)  $U_S = U_R = 0.8$  V,  $t = 500$  s (c)  $U_S = U_E = 0.8$  V,  $U_R = 0.2$  V,  $t_E = 100$  s

## 6.2 Simultan-Abscheidung aus metallsalzhaltigen Mikroemulsionen

Zumindest bei der elektrochemischen Abscheidung des Pt-Komposites, die an der PEDOT-Elektrode bei sehr niedrigen Überspannungen ( $U = 0.8$  V) abläuft und damit im Gegensatz zur Pd-Abscheidung kinetisch kaum gehindert ist, ist eine Pt-Metallisierung vorwiegend an der PEDOT Oberfläche wahrscheinlich. Inwieweit eine simultane Abscheidung von Pt<sup>0</sup> und PEDOT aus einer Lösung durch konsekutive Reduktions- und Polymerisationspulse entsprechend einer in Kapitel 4.2.4 untersuchten Pulspolymerisation von PEDOT möglich ist, wird daher im Folgenden dargelegt.

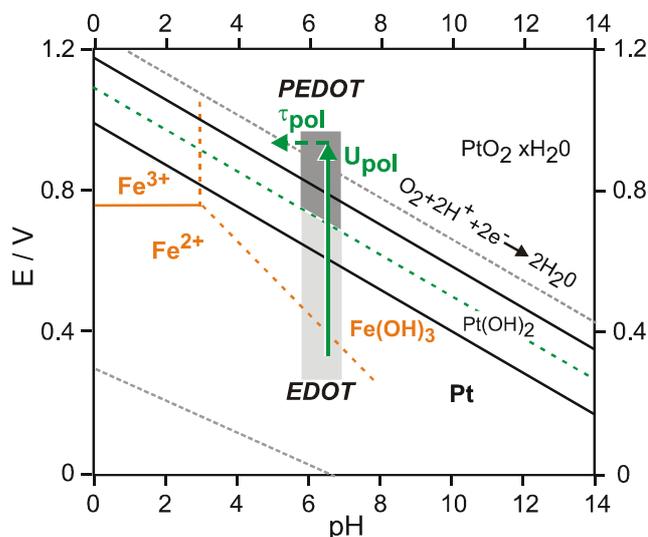


Abbildung 6-7

Pourbaix-Diagramm von Pt und Fe(II) / Fe(III) einschließlich des Stabilitätsbereiches von EDOT. Die grünen Pfeile kennzeichnen typische Verschiebungen im Pourbaix-Diagramm bei der Elektropolymerisation aus Mikroemulsionen.

Eine grundsätzliche Voraussetzung für die elektrochemische Simultanabscheidung eines Platinmetall-PEDOT Komposites ist die chemische Stabilität der Lösung. Anhand des Pourbaix-Diagrammes (Abbildung 6-7) wird jedoch deutlich, dass wegen des hohen Oxidationspotentials der Chlorokomplexe\* von Pt(IV) - speziell bei niedrigen pH-Werten - die wässrigen Mikroemulsionen bereitwillig mit dem Pt(IV)-Oxidans abreagieren und nach kurzer Zeit grünlich gefärbte Lösungen vorliegen, aus denen allmählich ein scharzes Polymerisat kolloidal ausfällt. Eine Mikroemulsion mit einem niedrigen EDOT Gehalt von 4 Gew.-% aber sehr hohem Tensidgehalt erwies sich bezüglich der Dauer des elektrochemischen Experiments als hinreichend stabil und eine merkliche Grünfärbung der Lösung setzte erst nach ca. 15 min ein. In dieser Lösung wurden an einer Pt-Elektrode verschiedene Pulsroutinen entsprechend der Experimente in Kapitel 4.2.4 zur Abscheidung eines Pt-PEDOT Komposites erprobt. Die während der Abscheidung aufgenommenen Stromtransienten zeigen im anodischen Puls die Polymerisation des EDOT mit hoher quasi-stationärer Stromdichte (Abbildung 6-8). Der kathodische Puls sollte im Fall einer Reduktion des Hexachloroplatinats bei ähnlichen Diffusionsbedingungen einen um den Faktor 7<sup>†</sup> kleineren kathodischen Strom zeigen. De facto ist die kathodische Stromdichte nach einer Reduktionszeit von  $t_R = 1$  s im Bereich weniger  $\mu\text{A}$ .

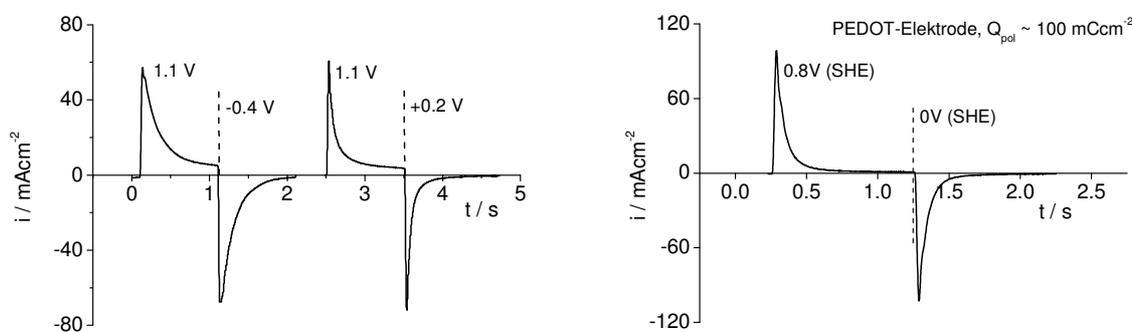


Abbildung 6-8

**Doppelpulsexperiment an einer Pt- und einer Pt-PEDOT-Elektrode in platinsalzhaltiger Mikroemulsion von EDOT mit verschiedenen Reduktionspotentialen  $U_R = -0.4 \text{ V} / 0.2 \text{ V}$  (SHE).**

**Zusammensetzung:**

**20 mM  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , 4 Gew.-% EDOT, 35 Gew.-% Lutensol ON110, 0.5 M  $\text{LiClO}_4$**

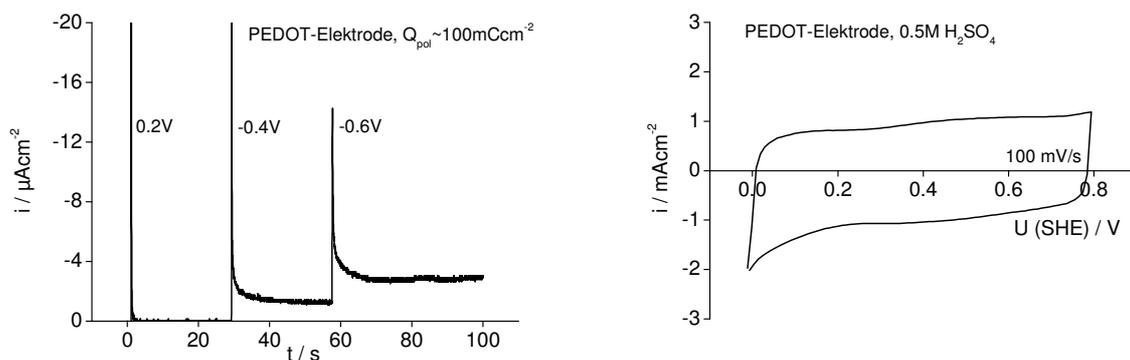
\*  $\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \quad U_{\text{SCE}}^{35^\circ\text{C}} = +0.730 \text{ V}$  [Bard84]

$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}^0 + 4\text{Cl}^- \quad U_{\text{SCE}}^{35^\circ\text{C}} = +0.749 \text{ V}$

† 20mM Pt(IV) ( $z = 4$ ) stehen einer Konzentration von 280 mM EDOT ( $z = 2$ ) gegenüber, so dass ein Verhältnis der Diffusionsgrenzströme von  $i_d^{\text{EDOT}} / i_d^{\text{Pt}} \sim 7$  resultieren sollte.

Eine Platinmetallabscheidung kann auch bei Variation des Reduktionspulses zu höheren anodischen Potentialen also an einer partiell p-dotierten und leitfähigen PEDOT-modifizierten Elektrode\* und ohne Polymerisationreaktion während des anodischen Pulses nicht initiiert werden.

Entsprechendes gilt für die versuchte Abscheidung eines Komposites aus monomerfreier lediglich das nichtionische Tensid enthaltender Lösung (Abbildung 6-9). Die sukzessive Erniedrigung des Potentials ergibt hier eine marginale Erhöhung des kathodischen Stromes in einem Strombereich, der nicht auf einen Pt-Abscheidungsprozess zurückgeführt werden kann. Dies wird nochmals anhand der anschließend aufgenommenen potentiodynamischen Ladekurve der PEDOT-Elektrode in schwefelsaurer Lösung deutlich, die keine für den Einbau von Pt typischen Wasserstoffad- und desorptionsladungen aufweist.



**Abbildung 6-9**

**Aufeinanderfolgende Reduktionspulse an einer Pt-PEDOT-Elektrode ( $Q_{\text{pol}} \sim 100 \text{mCcm}^{-2}$ ) in monomerfreier platinmetallsalzhaltiger Lösung (links) mit der Zusammensetzung 20 mM  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ; 35 Gew.-% Lutensol ON110; 0.5 M  $\text{LiClO}_4$ .**

**Zykelvoltammogramm der PEDOT-Elektrode nach den Reduktionstransienten in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rechts).**

\* In Kapitel 4.2.3 konnte gezeigt werden, dass die Redoxumladung des PEDOT Filmes in der Mikroemulsion bei höheren anodischen Potentialen beginnt und kinetisch gehemmt ist. Die Erhöhung des Potentials in der Reduktionsphase soll hier einer evtl. vorliegenden Inhibition der Platinabscheidung an der PEDOT-Elektrode wegen zu geringer ionischer und elektronischer Leitfähigkeit entgegenwirken. Eine Metallabscheidung ist bei diesen Reduktionspotentialen thermodynamisch weiterhin möglich.

Dass die Platinmetallabscheidung aus tensidhaltigen wässrigen Lösungen inhibiert wird, zeigt auch die kathodische Polarisation einer Pt-Elektrode in chemisch stabilen bikontinuierlichen Mikroemulsionen von Palladiumtetraamin-Komplexen. Die metallsalzhaltige Lösung verhält sich elektrochemisch nahezu identisch wie die reine Mikroemulsion und eine Palladiumabscheidung wird nicht beobachtet (Abbildung 6-10).

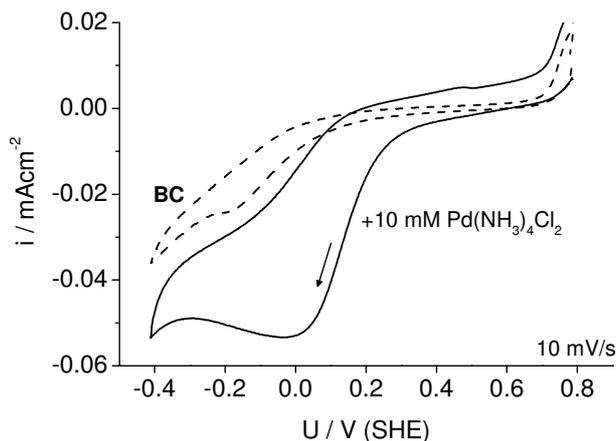


Abbildung 6-10

Potentiodynamische Strom-Spannungskurve einer Pt-Elektrode in 10 mM  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  enthaltender bikontinuierlicher Mikroemulsion (BC).

Um das Metallsalz in der Öl-Phase der Mikroemulsion zu solubilisieren, wurden oleophile Innermetallkomplexe der Platinmetalle mit Acetylacetonat als Liganden eingesetzt. Derartige Formulierungen der Mikroemulsion erwiesen sich chemisch als überaus stabil und konnten mehrere Tage ohne augenscheinliche Veränderung des Elektrolyten eingesetzt werden. Versuche aus dieser Mikroemulsion das Platinmetall elektrochemisch abzuscheiden, verliefen jedoch negativ. Offensichtlich ist die Verteilung des Metallsalzes in der hydrophilen und der oleophilen Phase für eine erfolgreiche Abscheidung des Komposites nicht entscheidend. Folglich liegt eine Transporthemmung der Metallabscheidung nicht vor und inhibiert wird der heterogene Schritt also der Elektronentransfer und die metallische Phasenbildung aus der Mikroemulsion. Zudem ist der quadratisch-planare Platinmetallkomplex kinetisch äußerst stabil, so dass auch im tensid- und monomerfreien aprotischen Lösemittel Acetonitril keine Metallabscheidung bei Elektrodenpotentialen bis zu  $<-1.0\text{V}$  (SHE) stattfindet. Auch durch Zugabe katalytischer Mengen an Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ ) kann der  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Komplex nicht soweit destabilisiert werden, dass eine Metallabscheidung bei maximal zugänglichem kathodischen Potential\* realisiert werden konnte.

\* Das kathodische Potentiallimit wird hier durch die Stabilität des Lösemittels bestimmt und bei Zugabe der Säure durch die einsetzende Wasserstoffentwicklung zu höheren Potentialen verschoben.

<i>Pt(Pd)-Salz</i>	<i>Stabilität</i>	<i>Solvens</i>	<i>Metallabscheidung</i>	<i>U<sup>0</sup>(SHE)</i>
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	- -	H <sub>2</sub> O <sup>#</sup>	inhibiert	+0.74 V
Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	-	H <sub>2</sub> O <sup>#</sup>	inhibiert	-0.03 V*
Pt,- Pd(acac) <sub>2</sub>	+	EDOT <sup>#</sup>	inert / inhibiert	n.b.
Pt(acac) <sub>2</sub>	++	MeCN / H <sub>2</sub> O	inert	†

**Tabelle 6-1**

**Übersicht über die Stabilität verschiedener Formulierungen zur Abscheidung von Pt<sup>0</sup>(Pd<sup>0</sup>)-Kompositen sowie über das elektrochemische Verhalten bezüglich der Metallabscheidung an einer Pt-Elektrode ( <sup>#</sup> solubilisierende Phase der bikontinuierlichen Mikroemulsion).**

Die in Tabelle 6-1 zusammengefassten untersuchten Formulierungen zur elektrochemischen Simultan-Abscheidung eines Pt-PEDOT Komposites aus metallsalzhaltiger Mikroemulsion besitzen wie bereits erwähnt deutlich unterschiedliche chemische Stabilitäten. Da der Zerfall der Mikroemulsion mit der chemischen Polymerisation des EDOT und gleichzeitig mit dem Ausscheiden metallischen Platins bzw. Palladiums einhergeht, kann hierüber ein PEDOT Komposit chemisch dargestellt werden. Die chemische Polymerisation von EDOT zu wässrigen Dispersionen des Polymers<sup>‡</sup> wurde von Jonas et al. beschrieben [Groe00] und verläuft über die Oxidation mit Peroxodisulfaten in Gegenwart von Polystyrolsulfonsäure. Bei der Herstellung von Polymerdispersionen und -pulvern wird auch der Weg über verschiedene wässrige tensidstabilisierte Systeme beschrieben unter anderem auch der Einsatz von Miniemulsionen [Land03, Land02] für technische Applikationen und von Niotensiden in geringer Konzentration [Saun01], die eine enge Größenverteilung der PEDOT Latizes ermöglichen sollen. Um einen Pt-PEDOT Komposit darzustellen, haben Pickup et al. die chemische Polymerisation von PEDOT aus stark verdünnten wässrigen Lösungen oder Lösemittel-gemischen durchgeführt und das Polymer anschließend in Gegenwart des Platinsalzes und der Reduktionslösung mit dem Edelmetall belegt [Lefe99, Shan00].

\* Halbstufenpotential U<sub>1/2</sub> des Diaquo-Komplexes von trans-Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1M KCl) [Bard84]

† Nach Grinberg et al. liegt die Stabilitätskonstante der Reaktion PtCl<sub>2</sub>+[acac]<sup>1-</sup>→[Cl<sub>2</sub>Pt(acac)]<sup>1-</sup> bei pK<sub>B</sub>=5.79 [Grin59]. Ein ähnlicher Wert ergibt sich nach Van Uiter et. al für die Stabilität des Neutralkomplexes in wässriger Lösung bei rein elektrostatischer Wechselwirkung. Für Komplexe zweiwertiger Kationen mit kovalentem Bindungsanteil liegen die Bildungskonstanten wesentlich höher, z.B. pK<sub>Ni</sub>=10.6 und pK<sub>Cu</sub>=14.7 [Uite82]. Ausgehend von der Teilreaktion PtCl<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup>→Pt<sup>0</sup> + 2Cl<sup>1-</sup> mit U<sup>0</sup>=0.75 V SHE verschiebt sich das thermodynamische Oxidationspotential U<sup>#</sup> entsprechend der Komplexstabilitätskonstanten gemäß Nernst nach U<sup>#</sup>=U<sup>0</sup>-59mV/z·pK<sub>B</sub>.

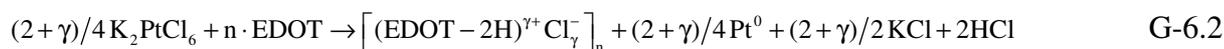
‡ Für die wässrige PEDOT Dispersion besitzt die Fa. Bayer die Patentrechte. Das Produkt wird unter dem Handelsnamen Baytron P geführt [Baye91, Agfa93, Baye96].

Die Anforderung an den chemisch hergestellten Pt-PEDOT Komposit war hier in erster Linie, eine einfache stöchiometrische Kontrolle der chemischen Zusammensetzung des Komposites und die Dispersion von Pt-Partikeln in der Polymermatrix zu realisieren. Als Oxidantien wurden Eisen(III)-Tosylat und das Platinmetallsalz selbst eingesetzt und dies entsprechend der gewünschten Pt-Belegung des Komposites nach folgenden stöchiometrischen Bruttoreaktionen\*:

I.  $x_I$  / mol:



II.  $x_{II}$  / mol:



Damit ergibt sich für den prozentualen Massenanteil von Pt im Komposit:

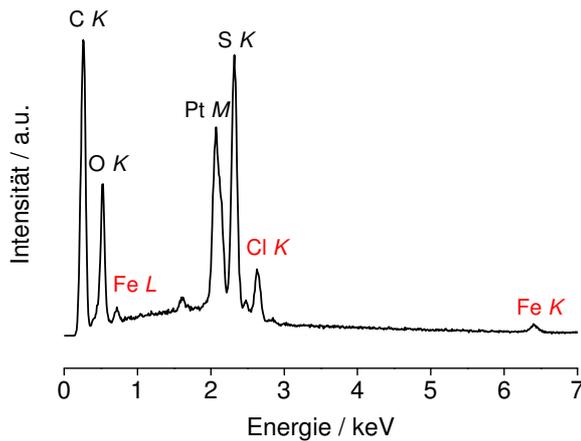
$$w\%(Pt) = 100 \cdot \frac{x_{II} \cdot \frac{1}{4}(2 + \lambda)M_r^{Pt}}{x_{II} \cdot [\frac{1}{4}(2 + \lambda)M_r^{Pt} + M_r^{(\text{EDOT}-2H)} + \lambda M_r^{Cl}] + x_I \cdot [M_r^{(\text{EDOT}-2H)} + \lambda M_r^{\text{Tosylat}}]} \quad \text{G-6.3}^\dagger$$

Nach Zugabe der stöchiometrischen Menge der Oxidantien zu der bikontinuierlichen Mikroemulsion verfärbt sich die Lösung zunächst grün und nach einer Stunde Reaktionszeit liegt eine kolloidale blau-schwarze Polymerdispersion vor. Diese Lösung wird 24h dialysiert, dekantiert und anschließend gefriergetrocknet. Die EDX-Analyse des aufgearbeiteten Pt-PEDOT Pulvers belegt erwartungsgemäß neben dem polymerspezifischen Schwefelsignal auch die Anwesenheit von Pt (Abbildung 6-11). Die im Polymerisat gefundenen 12.8 Gew.-% Pt liegen jedoch deutlich unter den hier angestrebten und stöchiometrisch zu erwartenden 20 Gew.-%. Da auch das Atomverhältnis O / S ca. 2-3mal größer als zu erwarten ist<sup>‡</sup>, ist dies auf den im Komposit gebundenen Anteil des Tensides zurückzuführen.

\* siehe Abbildung 6-7: Pourbaix-Diagramm zur Stabilität der Oxidantien und des EDOT

† Der Oxidationsgrad geht mit  $\lambda = 0.3$  in die stöchiometrische Berechnung des Reaktionsansatzes ein.

$$^\ddagger \frac{n(O)}{n(S)} = \frac{n(O_{\text{EDOT}}) + \lambda \cdot \frac{x_I}{x_I + x_{II}} n(O_{\text{Tosylat}})}{n(S_{\text{EDOT}}) + \lambda \cdot \frac{x_I}{x_I + x_{II}} n(S_{\text{Tosylat}})} = \frac{2 + 0.3 \cdot \frac{x_I}{x_I + x_{II}} \cdot 3}{1 + 0.3 \cdot \frac{x_I}{x_I + x_{II}}} = 2.00 \dots 2.23$$



Element	Gew.-%	At.-%
C, K	58.3	76.4
O, K	17.8	17.6
S, K	7.5	3.7
Pt, M	12.8	1.0
Fe, K	1.8	0.5
Cl, K	1.8	0.8

Abbildung 6-11

EDX-Punktanalyse des aus der bikontinuierlichen Mikroemulsion (BC) chemisch gebildeten Pt-PEDOT Komposites nach Dialyse, Dekantieren und Trocknung des Polymerisates.

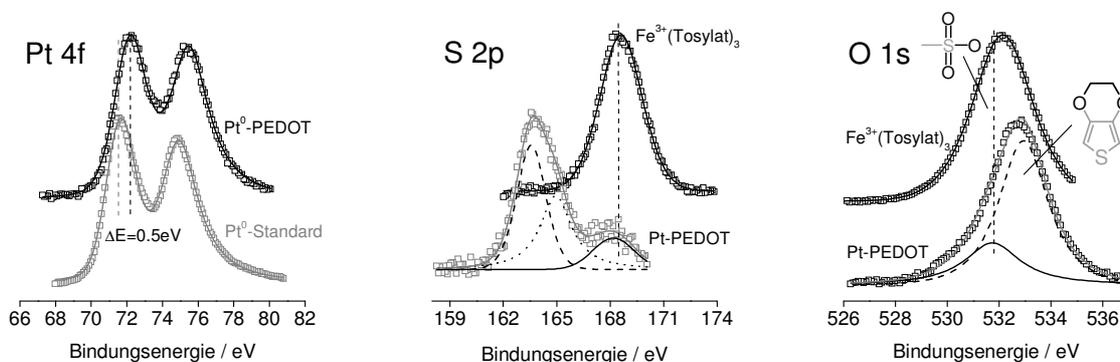
Restmengen an Eisen in Form von  $\text{FeCl}_{2+x}$  können auf diese Weise nicht entfernt werden. Pickup et al. schlagen hierfür eine Nachbehandlung mit Säure vor [Shan00].

Die Bestimmung des chemischen Bindungszustandes des im PEDOT eingebauten Platins gelingt mit der XP-Analyse des Komposites (Abbildung 6-12). Der Vergleich eines metallischen  $\text{Pt}^0$ -Standards mit dem Pt 4f-Signal des Komposites zeigt eine Abweichung von lediglich 0.5 eV, so dass das im Komposit immobilisierte Platin im metallischen Zustand vorliegt.

Der Dotierungsgrad des PEDOT kann aus dem Detailspektrum des S 2p-Signals abgeleitet werden. Zunächst ist der Schwefelpeak bei 163-164eV dem PEDOT zuzuordnen, wohingegen der intensitätsschwächste Peak bei höheren Bindungsenergien durch den Schwefel der Tosylates hervorgerufen wird wie aus dem Vergleich mit dem S 2p-Signal des Fe(III)Tosylates ersichtlich ist. Aus der anodische Dotierung des PEDOT folgt die deutliche Aufspaltung des PEDOT Schwefelsignales in zwei Einzelpeaks, wobei das Radikalkation dem Peak bei höheren Bindungsenergien zuzuordnen ist. Die Überlappung mit dem  $\text{S } 2p^{1/2}$  Peak ist bei einer Peakseparation der Schwefelspezies von nur ~1.5 eV nicht zu vernachlässigen, so dass das Verhältnis der Peakintensitäten nicht direkt als Maß für den Dotierungsgrad, der mit  $\gamma = 0.5$  für den Komposit weit oberhalb des elektrochemisch bestimmbaren Maximalwertes liegt, herangezogen werden kann\*.

\* siehe hierzu Erläuterungen im Kapitel 4.1.3, Abbildung 4-9

Im Vergleich hierzu kann aus dem Verhältnis des Tosylat-Signals und der beiden PEDOT-Schwefelsignale ein Dotierungsgrad des Komposites von  $\gamma = 0.18$  abgeleitet werden, vorausgesetzt ist die alleinige Dotierung des Polymers durch das Tosylat-Anion\*. Ein sehr ähnlicher Wert von  $\gamma = 0.23$  berechnet sich aus den Einzelpeaks des O 1s-Signals, was insoweit bemerkenswert ist, da dies im Gegensatz zur EDX-Analyse ein stöchiometrisches Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefel gemäß eines partiell dotierten PEDOT Komposites impliziert. Aus den unterschiedlichen analytischen Informationstiefen der beiden Untersuchungsmethoden folgt somit, dass durch die Aufbereitung der Polymerdispersion lediglich oberflächlich gebundene Tensidmoleküle und -aggregate entfernt werden, wohingegen Tensideinschlüsse im Inneren der Polymerphase verbleiben.



**Abbildung 6-12**

**XP-Detaillspektren zur Analyse der chemischen Bindungszustände von Pt, S und O im Pt-PEDOT Komposit mittels Vergleichspektren geeigneter Standards.**

\* Aus der Stöchiometrie der Kompositsynthese und der Elektroneutralität des Polymers ergibt sich formal ein höherer Dotierungsgrad  $\gamma$ , der auf einer zusätzlichen Dotierung mit Chloridionen beruht:

$$\gamma = \gamma_{\text{Tosylat}}^{\text{XPS}} \cdot \frac{x_{\text{I}} + x_{\text{II}}}{x_{\text{I}}} \quad \text{mit } \gamma_{\text{Tosylat}}^{\text{XPS}} = 0.18$$

Für ein Zielprodukt von Pt (20 Gew.-%)-PEDOT mit  $\frac{x_{\text{I}} + x_{\text{II}}}{x_{\text{I}}} = 1.62$  resultiert somit ein theoretischer

stöchiometrischer Dotierungsgrad von  $\gamma = 0.29$ . Dieser Wert entspricht der üblichen elektrochemisch erreichbaren Dotierung von PEDOT, liegt aber deutlich unterhalb des allein aus dem S 2p-Signals bestimmten Anteils an PEDOT<sup>γ+</sup>.

### 6.3 Simultan-Abscheidung aus nanodispersen Mikroemulsionen

Hierzu wurden zunächst die präformierten Kolloide verschiedener Platinmetalle, die nach der Hydolyse-Methode von Reetz et al. [Reetz03] hergestellt wurden, elektrochemisch untersucht. Das PVP stabilisierte Pt-Ru Kolloid mit einem Metallanteil von 6 Gew.-% wurde in wässriger 0.5 M LiClO<sub>4</sub> Lösung redispersiert und in einem elektrochemischen Pulsverfahren auf einer Goldelektrode abgeschieden. In der potentiodynamischen Ladekurve ist die Abscheidung des Kolloides anhand der faradayschen Ströme der Platinoxidreduktion und der Wasserstoffad- und desorption nachweisbar (Abbildung 6-13). Gerade die Ausbildung einer platinmetall-typischen Adsorbatschicht von Wasserstoff wird im Vergleich mit den Zyklovoltamogrammen und den Elektrodenkapazitäten der jeweiligen Edelmetalle in schwefelsaurer Lösung an einem Anstieg der Doppelschichtkapazität bei Potentialen unterhalb von  $U = 0.2$  V sichtbar. Weitere Zyklen in dem kolloidfreien schwefelsauren Elektrolyten zeigen, dass die Belegung mit dem Platinmetall einem raschen korrosiven Abtrag unterliegt, der bei höheren anodischen Potentialen zu einer vollständigen Entfernung des Platinmetalls von der Goldelektrode führt. Offensichtlich können im Pulsverfahren aus der kolloidalen Lösung lediglich sehr dünne Schichten und / oder amorphe Platinmetallbelegungen realisiert werden. Da die Leitfähigkeit des Elektrolyten zur Kontrolle des Elektrodenpotentials sehr hoch eingestellt wurde, ist dies sicherlich mit einem fehlenden elektrophoretischen Beschichtungsmechanismus während des Pulsverfahrens zu erklären. Experimente zur elektrophoretischen Wanderung der kolloidalen Partikel in „Agar-Agar“-Gel belegen eine negative Obeflächenladung sowohl der oxidischen als auch der metallischen Kolloide, so dass zwar eine Partikelbewegung zur Anode im elektrischen Feld vorliegt, diese aber bei den niedrigen Feldstärken und im symmetrischen Pulsbetrieb mit  $t_A = t_K = 1$  s keine Schichtbildung induzieren kann. Umgekehrt bedeutet dies, dass das Wechselspiel von faradayschen Einzelprozessen im Pulsverfahren die Kolloidabscheidung zu initiieren vermag. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Abscheidung auch im potentiodynamischen Experiment bei üblichen Vorschubgeschwindigkeiten gelingt, allerdings deutlich verlangsamt. Um welche Prozesse es sich im Einzelnen handelt, kann auf der Basis der vorliegenden Experimente nicht aufgeklärt werden\*.

---

\* Analog zu Kapitel 4.2.1 kann hier eine oxidative Degradierung des PVP diskutiert werden, die eine Destabilisierung des Kolloid-PVP Aggregates bewirkt und so eine adsorptive Abscheidung des Platinmetalls in einem geeigneten Potentialbereich erlaubt.

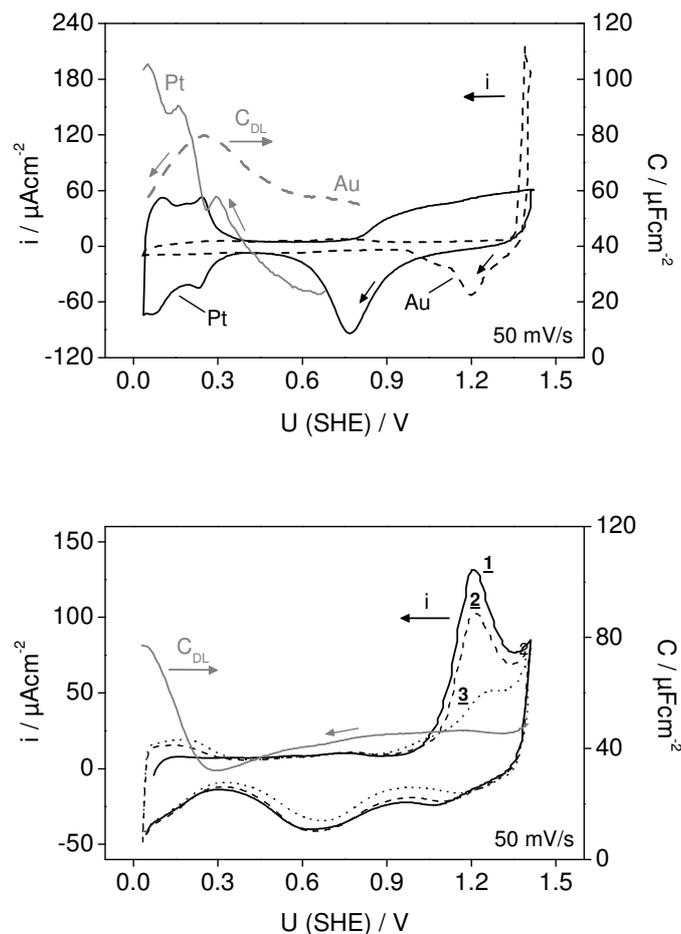


Abbildung 6-13

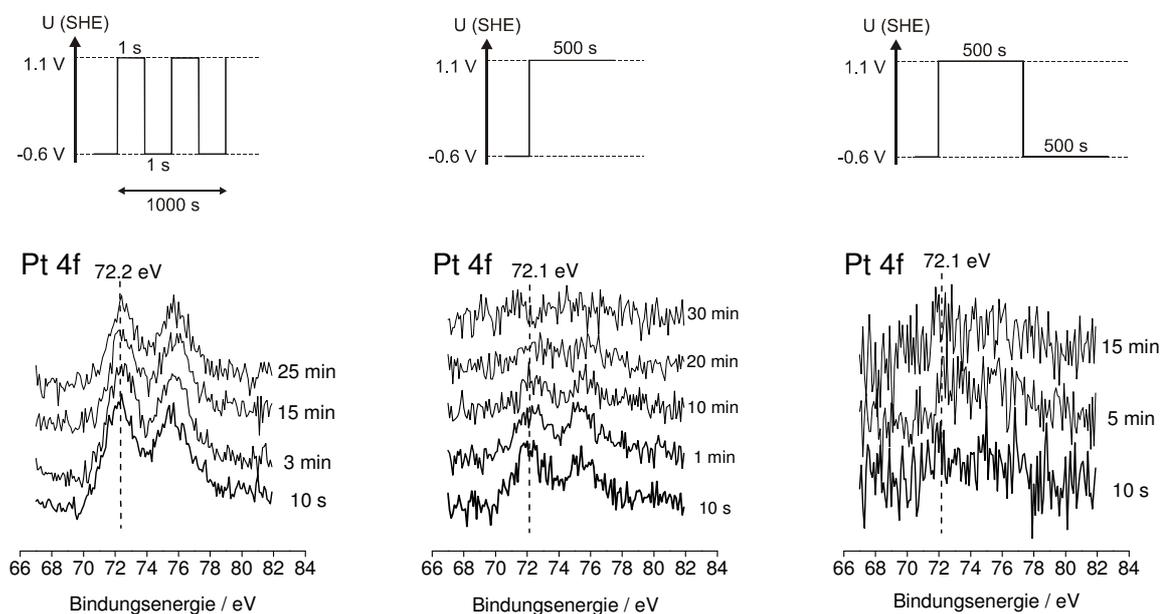
Potentiodynamische Ladungs- und Kapazitätskurven in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Au- und Pt-Elektroden (oben) im Vergleich zur mit Pt-Ru (PVP)-Kolloiden bedeckten Au-Elektrode (unten) nach Pulsabscheidung aus 1 g/l Pt-Ru (PVP) enthaltendem schwefelsauren Elektrolyten im ersten (1), zweiten (2) und zehnten (3) Zyklus.

Die Gesamtdauer der Pulsabscheidung aus der kolloidalen Lösung lag bei  $t_G = 500$  s. Hierbei wurde ein anodisches Potential von  $U_A = 1.3$  V und ein kathodisches Potential  $U_K = 0.1$  V für jeweils  $t_A = t_K = 1$  s eingestellt.

Obwohl in Abhängigkeit von der chemischen Natur des Stabilisators und in elektrolytfreien Lösungen durchaus Konzentrationsobergrenzen von 0.1 – 0.5 M zu erreichen sind [Lope02], war eine genügende Stabilität in wässrigen Lösungen mit einer Ionenstärke von  $I = 0.5$  M lediglich für Kolloidmengen von 1-5 g/l Pt-Ru (PVP) gegeben. Dies entspricht bei einem Platinmetall-Anteil von ~6 Gew.-% formal einer Konzentration von  $c \sim 0.4$ -2 mM. Diese kolloidalen Elektrolytlösungen behalten ihre Agglomerationsstabilität auch bei Zugabe einer zur Polmerschichtbildung notwendigen Menge an EDOT Monomer, wenn ein Alkylpolyglucosid\* als Emulgator hinzugegeben wird. Die simultane Abscheidung von kolloidalem Platinmetall bei der PEDOT Schichtbildung gelingt unter elektrochemischer Kontrolle nach einem ähnlichen Verfahren wie die Immobilisierung der Platinpartikel auf einer Goldelektrode.

\* Das Alkylpolyglucosid ist wie der Alkylpolyether zur Formulierung der Mikroemulsionen in Kapitel 4.2 ein Niotensid bestehend aus einer hydrophoben C8-C10 Alkylkette und einem 1,4-glykosidisch verknüpften Glukose-Dimer als polarer Kopfgruppe.

Abbildung 6-14 zeigt verschiedene Pulsroutinen zur Abscheidung eines Pt-Ru (PVP)-PEDOT Komposites und die sich anschließende XP-Analytik der Schichten im Tiefenprofil. Eindeutig kann die Wechsellpulsroutine bei der die Polymerisation des EDOT durch Reduktionspulse unterbrochen wird als Routine der Wahl identifiziert werden. Hier liegt die gewünschte homogene disperse Verteilung der kolloidalen Partikel in der Polymermatrix vor. Eine oberflächliche Belegung des Polymerfilmes mit Kolloidpartikeln wird bei einer rein anodischen Polymerisation aus der kolloidalen Lösung erreicht, die am mit der Sputterzeit sinkenden Pt-Anteil in der PEDOT Schicht zu erkennen ist\*.



**Abbildung 6-14**

**Pt 4f XP-Detaillspektren im Sputterprofil (4 keV Ar<sup>+</sup>) zur Pt-Ru-PEDOT Kompositbildung aus kolloidaler Mikroemulsion gemäß der angegebenen Potentialprogramme (rechts).**

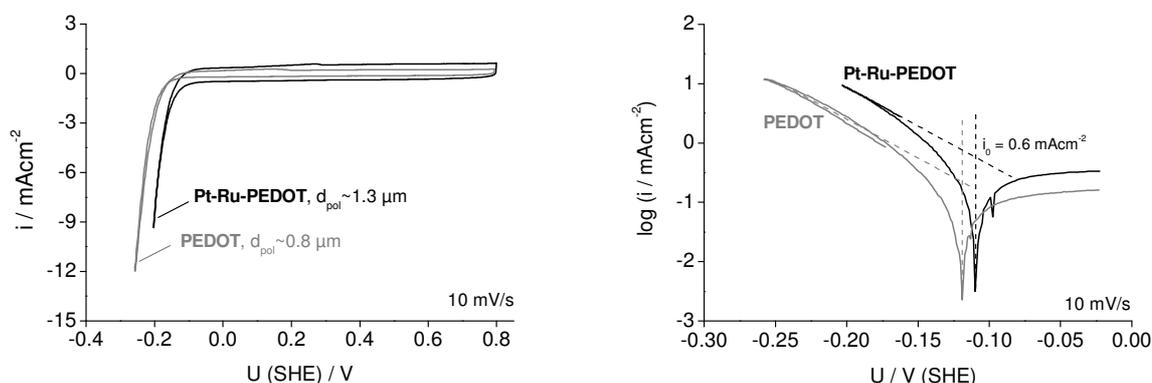
**(50 mM EDOT, 1 g/l Pt-Ru-(PVP)-Kolloid, 50 g/l APG-C8, 0.5 M LiClO<sub>4</sub>)**

Schließt sich dieser rein anodischen Polymerisation eine Reduktionsphase an, so wird kein Platinmetallkolloid an der Phasengrenze zum PEDOT immobilisiert. Offensichtlich wird das Kolloid mit seiner negativen Oberflächenladung bei anodischen Potentialen adsorbiert, ohne dass die dabei stetig ablaufende Polymerisation einen Einbau des Kolloides zur Folge hat.

\* Das Pt-Signal kann verschwindet vollständig erst nach 10min Sputterzeit. Dies muss nicht einer realen Pt-Verteilung in der PEDOT Schicht entsprechen und kann vielmehr auf einen präferentiellen Sputtereffekt zurückgeführt werden, bei dem Polymerfragmente bereitwilliger abgetragen werden als die Pt-Kolloide selbst.

Ähnlich der Immobilisierung der kolloidalen Partikel an einer metallischen Oberfläche ist eine schnelle Abfolge von sich abwechselnden anodischen und kathodischen Potentialen auch für die Kompositbildung notwendig. Zusätzlich kann bei der Doppelpulsabscheidung die erhöhte Polymerisationsrate innerhalb der Transitionszeit des Diffusionsschichtaufbaus einen vermehrten Einbau der Kolloidpartikel bewirken.

Die Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften des Komposites erfolgte elektrochemisch im potentiodynamischen Experiment bezüglich der Wasserstoffentwicklung in schwefelsaurer Lösung. Aus den Ladekurven wird zunächst die geringere Überspannung der Wasserstoffentwicklung am Pt-Ru-PEDOT Komposit deutlich (Abbildung 6-15). Die Butler-Volmer Auftragung liefert zudem mit  $i_0 \sim 0.6 \text{ mAcm}^{-2}$  die im Vergleich zum reinen PEDOT Film deutlich erhöhte Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklung am Komposit.



**Abbildung 6-15**

**Potentiodynamische Strom-Spannungskurve zur Wasserstoffentwicklung (links) und entsprechende Auftragung gemäß Butler-Volmer (rechts) an einer potentiostatisch abgeschiedenen PEDOT Schicht und einem im Wechsellpulsverfahren dargestellten Pt-Ru-PEDOT Komposit.**

Eine katalytische Aktivität des Komposites bezüglich der Methanol-Oxidation konnte nicht nachgewiesen werden, was zum Teil auf die aus kolloidaler Lösung zugängliche geringe Pt-Belegung innerhalb der Schicht zurückzuführen ist. So liegt diese Pt-Belegung für eine Abscheidung aus 2mM platinmetallhaltiger Lösung und einer Polymerschichtdicke von einem  $\mu\text{m}$  und für den Fall das die Kolloide im aufwachsenden Polymerfilm gemäß Ihrer Verteilung in der Lösung eingebaut werden, also eine rein passive Inkorporation vorliegt, bei lediglich  $30 \text{ ngcm}^{-2}$ . Vork et al. [Vork86] konnten zwar schon für sehr geringe Platinbelegungen von  $0.2 \mu\text{g/cm}^2$  eine erhöhte katalytische Aktivität der Wasserstoffoxidation an Polypyrrol nachweisen, allerdings sind Katalysatorbelegungen von  $10\text{-}100 \mu\text{gcm}^{-2}$  typisch für Aktivschichten bei der Methanoloxidation [Shan00, Cord95].

Eine chemische Bildung von Platinmetallkolloiden während der Polymerisation von Pyrrol ergibt wesentlich höhere Katalysatorbelegungen von bis zu 20 Gew.-% Pt als mit der hier beschriebenen rein elektrochemischen Schichtbildungsmethode [Bose92, Bouz00, Bouz01].

## 7 Zusammenfassung

Die Transportprozesse und Reaktionen, die sowohl bei der elektrochemischen Polymerisation von Polythiophenen als auch für deren Schichtcharakteristika wie Dotierungsgrad, Leitfähigkeit und Reversibilität der Polymerumladung von entscheidender Bedeutung sind, wurden in dieser Arbeit untersucht und modellhaft beschrieben. Experimentell und formal wurde unterschieden zwischen Transportprozessen und Polymereigenschaften in wasserfreien aprotischen Systemen und in wässrigen Lösungen und dabei speziell den tensidhaltigen Mikroemulsionen. Die spezifischen Unterschiede dieser Systeme erlaubten die Ausarbeitung gezielter Polymermodifizierungen auf mikro- und nanoskopischer Ebene.

### *Schichtbildung aus Mikroemulsionen*

Aufbauend auf den Arbeiten von Winkels et al [Wink00a] zur elektrochemischen Abscheidung von PEDOT aus mizellaren wässrigen Lösungen und Haegel et al [Haeg01] zu den physikochemischen Eigenschaften von thiophenhaltigen Mikroemulsionen wurde der Schichtbildungsprozess speziell für die Elektropolymerisation von PEDOT aus thiophenreichen wässrigen Systemen detailliert charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die hohen Stromdichten bei der Polymerisation aus Mikroemulsionen mit hohem Thiophen-Anteil (10-26 Gew.-% EDOT) mit einer nahezu 100%igen Stromausbeute einhergehen. Die Polymerisation kann dabei lediglich an der 3-Phasengrenze Elektrode / Ölaggregat / Elektrolyt stattfinden. Dabei ist die Ausbildung einer homogenen Polymerschicht stets gewährleistet, da innerhalb einer Relaxationszeit der Ölaggregate von wenigen Millisekunden und bei mittleren Stromdichten der Polymerisation von  $1\text{-}5\text{ mAcm}^{-2}$  PEDOT lediglich in der Größenordnung einer Monolage abgeschieden wird (Abbildung 7-1a). Die hohen Stromdichten der Polymerisation resultieren auch aus einem Übergang der Reaktionskinetik von einem diffusionsbestimmten Prozess für O/W Mikroemulsionen zu einer durchtrittskontrollierten Phasengrenzreaktion in der bikontinuierlichen Lösung (EDOT >26 Gew.%), wie die kinetische Auswertung charakteristischer Chronoamperogramme zeigt (Kapitel 4.2.2). Entsprechend belegen die Doppelschichtkapazitäten in den Mikroemulsionen ( $C_{DL} \sim 10\text{-}20\text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$ ), dass das Niotensid nur mäßig an der Pt-Oberfläche adsorbiert und daher eine kinetische Hemmung des Elektronentransfers bei der Elektropolymerisation nicht vorliegt (Kapitel 4.2.1). Vielmehr kann sowohl eine kathodische als auch anodische faradaysche Zersetzungsreaktion des Niotensides zumindest an der freien Pt-Elektrode nachgewiesen werden (Abbildung 7-1b).

Der Einschluss von Mikroemulsionskomponenten in den aufwachsenden Polymerfilm konnte indirekt über die stark reduzierte Redoxaktivität der frisch gebildeten PEDOT Schicht belegt werden (Abbildung 7-1c). Überschüssiges im Polymer gebundenes Thiophen und Tensid wurde in einem elektrochemischen Pulsaktivierungsverfahren oder alternativ durch Auslaugen in tensidischer Lösung entfernt. Die Redoxaktivität - der in dieser Weise nachbehandelten Schichten - liegt bei  $\gamma \sim 0.3$  und entspricht sodann den Dotierungsgraden die in aprotischen Lösemitteln erreicht werden (Kapitel 4.2.3).

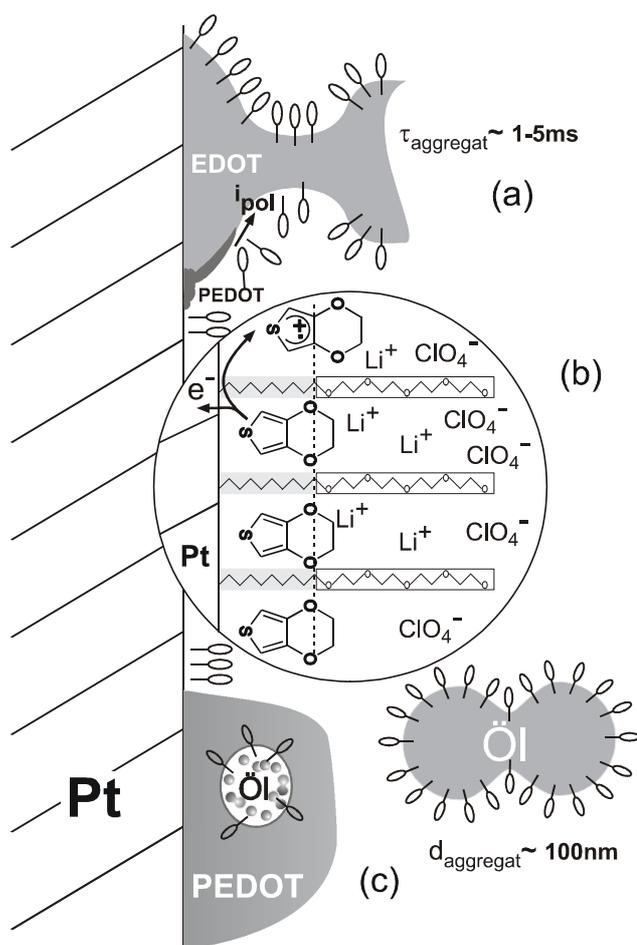


Abbildung 7-1

(a) Modellbild zur Elektropolymerisation aus bikontinuierlicher Mikroemulsion ( $> 26$  Gew.-% EDOT)

(b) Polymerisation an der 3-Phasengrenze Öldomäne / Elektrode / Elektrolyt  
Hypothetische chemische Struktur der elektrischen Doppelschicht bestehend aus einer gemischten Adsorbatschicht EDOT / Lutensol® (s. Kapazitätsmessungen 4.2.1)

(c) Inklusion von Mikroemulsionskomponenten in die aufwachsende PEDOT Schicht, z.B. von Öltröpfchen.

### *Metall / PEDOT Kompositbildung*

Für die Darstellung von Pt / PEDOT Hybridmaterialien mit einer nanodispersen Verteilung von Pt-Clustern innerhalb der Polymermatrix wurden unterschiedliche Konzepte entwickelt und experimentell überprüft (Kapitel 6). Dabei wurden die spezifischen Eigenschaften wässriger mizellarer Systeme wie die hohe Löslichkeit für Metallsalze und kolloidale Partikel sowie die stark unterschiedliche Verteilung von Metallsalzen in den Öl- bzw. H<sub>2</sub>O-Domänen der bikontinuierlichen Mikroemulsion für die Abscheidung des PEDOT-Komposites ausgenutzt.

So konnten aus stabilen Mikroemulsionen des EDOT, in denen präformierte Platinmetallkolloide redispergiert wurden, über ein Pulsverfahren Pt-Ru / PEDOT Komposite hergestellt werden. Oberflächenanalytische Messungen zeigen, dass es sich hierbei um eine homogene Verteilung von Platin innerhalb der Schicht handelt. Allerdings konnte keine signifikante elektrokatalytische Aktivität des Komposites nachgewiesen werden, was auf die in diesem Verfahren limitierte und sehr niedrige Platinmetallbelegung ( $m_{Pt} < 30 \text{ ng cm}^{-2}$ ) zurückzuführen ist. Um höhere Belegungen zu realisieren, wurden verschiedene Platinmetallsalze und Neutralkomplexe in der Mikroemulsion eingesetzt. Höhere Abscheidungsraten für das Platinmetall aus der Mikroemulsion werden jedoch aufgrund der Adsorption und Zersetzung des Tensides bei kathodischen Potentialen inhibiert (Kapitel 4.2.1). Insgesamt konnte keine optimale Badrezeptur mit hinreichender Stabilität also ausbleibender chemischer Zersetzung bzw. Polymerisation und gleichzeitig signifikanten Abscheidungsraten für das Platinmetall gefunden werden. Allerdings zeigen EDX und XPS-Analysen des aufgearbeiteten chemischen Polymerisates, dass aus diesen reaktiven Mikroemulsionen ein Kompositmaterial mit beliebig einstellbarem Edelmetallanteil zugänglich ist (Kapitel 6.2).

### *Schichtbildung aus aprotischen Lösemitteln*

Aus aprotischen Lösemitteln (MeCN, Polycarbonat) wurden Bithiophen (BT), 3-Phenylthiophen (3PhT); 3,4-(Dioxobenzo)-Thiophen (BEDOT) und das 3,4-Ethylendioxythiophen (EDOT) anodisch polymerisiert. Auch für dieses Polymerisationsmedium konnten gute Abscheidungsraten ( $i_{\text{pol}} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ) mit hoher Stromausbeute realisiert werden. Allein für das P3PhT liegt die reale Schichtbildungseffizienz mit ca. 40% deutlich niedriger.

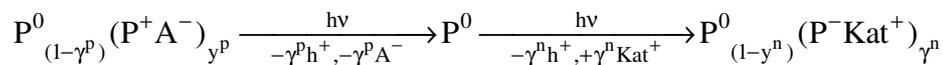
Der dem Redoxverhalten der resultierenden Polymere zugrunde liegende Ionentransport wurde mit der potentiodynamischen Quarzmikrowägung verfolgt und für die beiden Dotierungsarten auch quantitativ bestimmt. Darüber hinaus konnte das Dotierungsverhalten von PBT und P3PhT in-situ mittels spektroelektrochemischer Messungen in Gegenwart verschiedener Elektrolyte verfolgt werden. Insgesamt zeigte sich, dass eine n-Dotierung der Polymerfilme in Gegenwart der „harten“  $\text{Li}^+$ -Kationen nicht erfolgt, wohingegen eine der p-Dotierung entsprechend große kathodische Ladungsmenge im Polymer gespeichert wird, wenn das „weiche“, polarisierbare  $\text{TBA}^+$ -Kation im Elektrolyten vorliegt.

Speziell für das PEDOT, welches im Gegensatz zum PBT und P3PhT und unabhängig vom Elektrolyten kaum zugänglich für eine n-Dotierung ist, konnte mit der XP-Analyse eine oberflächliche Beladung des Polymerfilmes mit dem Leitsalz nach kathodischer Polarisation nachgewiesen werden. Eine exakte Beschreibung oder Erklärung für dieses irreversible Verhalten bei kathodischer Polarisation, welches abgeschwächt auch für alle anderen Polymertypen beobachtet wurde, konnte auf chemischer Ebene noch nicht gegeben werden.

### *Photoelektrochemische Prozesse bei der Polymermodifizierung*

In photoelektrochemischen Experimenten (Kapitel 4.1.4) konnten für das reduzierte PBT, P3PhT und PBEDOT in aprotischen Lösemitteln kathodische Photoströme nachgewiesen werden. Das PBT lieferte dabei den spezifisch höchsten kathodischen Photostrom. Aufgrund der Potential- und Frequenzabhängigkeit des Photostromes wurden potentiodynamische Photostrommessungen und eine Analyse am System Au / PBT bzw. p-Si / PBT mittels IMPS (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy) durchgeführt (Kapitel 4.1.5). Der photoelektrochemische Prozess konnte demnach ursächlich mit der Ladungsträgertrennung in der Raumladungsrandschicht an der Phasengrenze Elektrode / PBT verbunden werden.

Die dem Photostrom zugrunde liegende Reaktion konnte als kathodische Modifizierung der Polymerphase gemäß der folgenden Reaktionsabfolge identifiziert werden (s. G-2.7):



Die während dieser photostimulierten Reduktion des Polymers auftretenden Veränderungen in den Polymereigenschaften konnten mit verschiedenen elektrochemischen Messmethoden nachgewiesen werden. Hierzu gehört die elektrochemische Quarzmikrowaage mit der die Massenänderungen aufgrund der Interkalation und Expulsion von Ionen verfolgt werden konnten sowie die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Polymerfilms mit voranschreitender Photodotierung (Kapitel 5.1). Die Zunahme der Polymerleitfähigkeit konnte in-situ also bei Bestrahlung einer polymerbeschichteten Spaltelektrode und ex-situ über eine Impedanzanalyse mit der elektrochemischen Aufsatzzelle erfasst werden. Speziell die in-situ Messungen zeigten, dass keine intrinsische Leitfähigkeitsänderung im LiClO<sub>4</sub>-Elektrolyten erfolgt und damit offensichtlich kein photoelektrochemischer Mechanismus für eine n-Dotierung in Gegenwart von Li<sup>+</sup>-Kationen existiert.

#### *Laserinduzierte direkte Photomikrostrukturierung von Polythiophenen*

Auch auf mikroskopischer Ebene konnte eine Photodotierung der untersuchten Polythiophene erreicht werden. Hierzu diente ein fokussierter Laserstrahl, der zur Erzeugung von Mikrostrukturen über das Polymersubstrat rasterte. Mit der verwendeten Optik zur Fokussierung wurden Strukturen mit einer lateralen Auflösung von 10-40µm realisiert (Kapitel 5.2). Nachdem die Erhöhung der Leitfähigkeit und der Prozess der Photodotierung bei integraler Bestrahlung der Polymerschicht quantitativ beschrieben wurde, gelang ein indirekter Nachweis für die Erzeugung eines lateralen Leitfähigkeitskontrastes in der Polymerschicht mit dem rasterelektrochemischen Mikroskop (SECM). Linienstrukturen in PBEDOT konnten mit Hilfe einer optischen Methode ausgewertet und mit charakteristischen Prozessparametern wie Laserleistung, Photoladung und Substratpotential korreliert werden (Kapitel 5.3). Trotz der bei fokussiertem Laserstrahl vorliegenden hohen Leistungsdichte von  $P_{hv} \sim 0.4 \text{ kWcm}^{-2}$  und der geringen Quantenausbeute für den Photostrom von  $\zeta_{hv} \sim 2 \cdot 10^{-5}$  (P3PhT auf Au) konnte keine Zerstörung oder Ablation des Polymers beobachtet werden.

Offensichtlich erlaubt die in-situ Strukturierung im aprotischen Solvens eine ausreichende Dissipation der eingestrahlten Laserleistung. Insgesamt kann folgende Bilanz für den Verbleib der Laserleistung aufgestellt werden:

$$P_{\text{hv}} = (i_{\text{Dotierung}} + i_{\text{O}_2} + i_{\text{irrev}}) \cdot \Delta U_{\text{Polymer}} + P_{\text{Streu}} + \dot{Q}_{\text{W}} \quad \text{G-7.1}$$

mit $P_{\text{hv}}$ :	Laserleistung [ $\text{Wcm}^{-2}$ ]
$i_{\text{Dotierung}}$ :	Photostrom der Polymerdotierung [ $\text{Acm}^{-2}$ ]
$i_{\text{O}_2}$ :	Photostrom der $\text{O}_2$ -Reduktion [ $\text{Acm}^{-2}$ ]
$i_{\text{irrev}}$ :	Photostrom der irreversiblen ICP-Modifizierung [ $\text{Acm}^{-2}$ ]
$\Delta U_{\text{Polymer}}$ :	Spannungsabfall im Polymer [V]
$P_{\text{Streu}}$ :	Leistung des gestreuten Laserlichtes [ $\text{Wcm}^{-2}$ ]
$\dot{Q}_{\text{W}}$ :	flächenbezogene Wärmeproduktion durch chemische und elektronische Relaxationsprozesse [ $\text{Js}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ]

Dennoch ergaben lokale EDX-Analysen auf den mikrostrukturierten Bereichen einen erhöhten Sauerstoffanteil in der Polymerschicht, der ursächlich auf eine ebenfalls photoinduzierte Konkurrenzreaktion zum Photodotierungsprozess zurückzuführen ist und auch die verminderte Reversibilität der Polymermodifikation bedingt.

Die bei Laserbestrahlung des Polymersubstrates vorliegenden Prozesse aber auch hypothetische Reaktionswege sind in Abbildung 7-2 zusammengefasst, einschließlich einer Tabelle mit den jeweils zu erwartenden und den tatsächlich gemessenen Effekten.

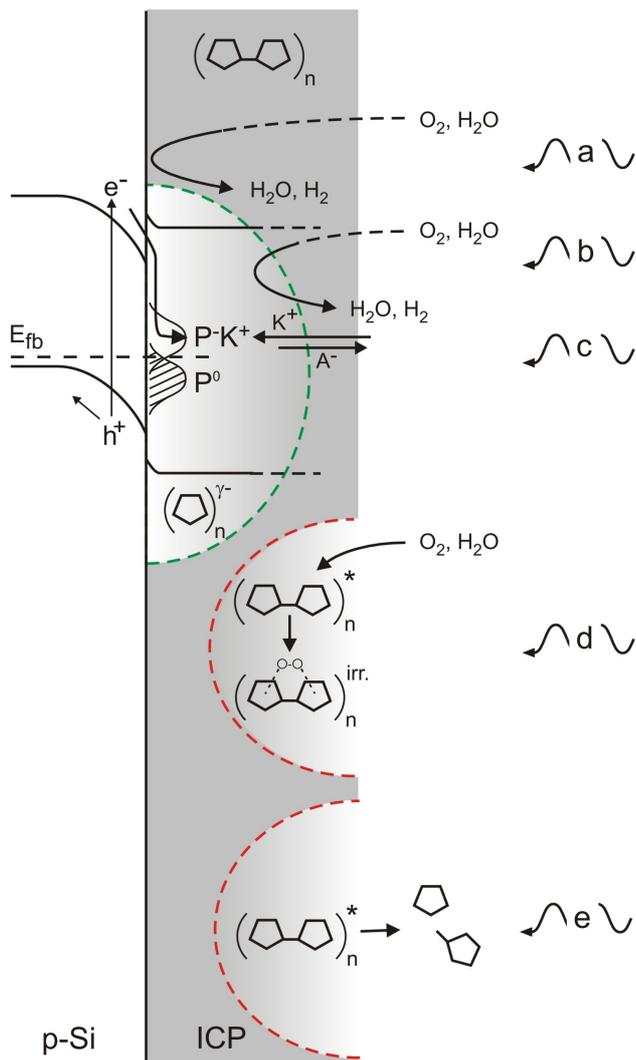


Abbildung 7-2

Übersicht über die verschiedenen induzierten Photoprozesse in der intrinsisch leitfähigen Polymermatrix während der Bestrahlung mit Laserlicht ( $\lambda=488\text{nm}$ ) bei kathodischer Polarisation.

(a) Photoelektrochemische  $\text{O}_2$ -Reduktion /  $\text{H}_2$ -Entwicklung an der Halbleiter / ICP-Phasengrenze oder

(b) innerhalb der der halbleitenden Polymermatrix.

(c) Kathodische n-Dotierung des Polythiophens an der Phasengrenze Halbleiter / ICP

(d) schematische Darstellung einer irreversiblen photochemischen Modifikation des angeregten Polymergrundgerüsts in Gegenwart von Sauerstoff

(e) Ablation im fokussiertem Laserstrahl

	$\kappa$	$\bar{\gamma}$	$A_{\text{vis}}$	$m_{\text{ICP}}$	Rev.
c	↑	↑	↓	↑	-
d	↓	↓	↓	↑	↓
e	↓	-	-	↓	-
Exp.	↑	↑	↓	↑	↓

$\kappa$ : spez. Leitfähigkeit (s. 5.1 / 5.2)

$\bar{\gamma}$ : kath. Dotierungsgrad (s. 4.1.5 / 5.1)

$A_{\text{vis}}$ : Absorption im Sichtbaren (s. 4.1.2 / 5.1-5.3)

$m_{\text{ICP}}$ : Masse Polymerschicht (s. 5.1)

Rev.: Reversibilität (s. 5.1)

## 8 Liste der verwendeten Gleichungen

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 e^{i\varphi} \quad \text{G-2.1}$$

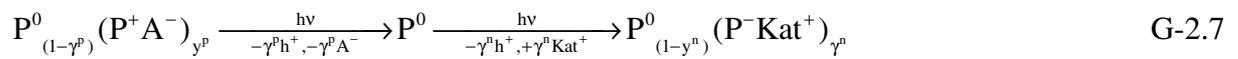
$$Z_G = R_\Omega + Z(\omega) = R_\Omega + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + i\omega C_{DL}} \quad \text{G-2.2}$$

$$Z_W(\omega) = \sigma \omega^{-1/2} - i \cdot \sigma \omega^{-1/2} \quad \text{G-2.3}$$

$$\sigma = \left( \frac{RT}{(nF)^2} \right) \cdot \left( \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{D} \cdot C_0} \right) \quad \text{G-2.4}$$

$$C_{SC} = \sqrt{\frac{e\epsilon_0\epsilon_{SC}N_A}{2\varphi_{SC}}} \quad \text{G-2.5}$$

$$\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{D_A} \cdot N_A} \quad \text{G-2.6}$$



$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = i\omega P \quad \text{G-2.8}$$

$$j_{\text{photo}} = g - k_0 P|_{x=0} \quad \text{G-2.9}$$

$$x = 0: g = -D \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_{x=0} + k_0 P|_{x=0} \quad \text{G-2.10}$$

$$x = d: P|_{x=d} = 0 \quad \text{G-2.11}$$

$$j_{\text{photo}} = g \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + \sqrt{i\omega\tau} \cdot c \operatorname{th} \left( \sqrt{\frac{i\omega}{D}} \cdot d \right)} \right) \quad \text{mit } \tau = \frac{D}{k_0^2} \quad \text{G-2.12}$$

$$\operatorname{Re}(j)|_{\omega=\infty} = g \quad \text{G-2.13}$$

$$\operatorname{Re}(j)|_{\omega=0} = g \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + D/(k_0 d)} \right) \quad \text{G-2.14}$$

$$j_{\text{photo}} = g \cdot \left( 1 - \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \right) \quad \text{mit } 0.5 \leq \alpha \leq 1 \quad \text{G-2.15}$$

$$\text{HLB} = 20 \left( 1 - \frac{M_h}{M} \right) \quad \text{G-2.16}$$

$$E_A(r) = ze\phi_{\text{HHL}} e^{-Kr} \quad \text{G-2.17}$$

$$E_A(r) = \frac{\varepsilon R}{2} \phi_{\text{HHL}} \ln(1 + e^{-\chi r}) \quad \text{G-2.18}$$

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi n_0 z^2 e^2}{\varepsilon k T}} \quad \text{G-2.19}$$

$$\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}}} \quad \text{G-2.20}$$

$$\phi_{\text{el}} = \frac{V_{\text{el}}}{\sum V_i} \quad \text{G-2.21}$$

$$f_0 - f = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^R K_f(r, \theta) \mu(r, \theta) r dr \quad \text{G-3.1}$$

$$f_0 - f = \frac{2f_0^2}{\rho_q c_q} I_f \rho_f = K_{\text{int}} \frac{m_f}{\pi R^2} \quad \text{G-3.2}$$

$$K_f = K_{f,0} e^{-a \cdot r^2} \quad \text{G-3.3}$$

$$K_{\text{int}} = \frac{K_{f,0}}{A} \int_0^A e^{-a \cdot r^2} dA = \frac{2\pi K_{f,0}}{A} \int_0^R r e^{-a \cdot r^2} dr \quad \text{G-3.4}$$

$$I^- = \frac{i^-}{i_\infty} = \frac{\pi}{2 \ln(r_{\text{tip}}/r_\mu)} \frac{d}{r_\mu} = \frac{\pi}{2 \ln(RG)} L \quad \text{G-3.5}$$

$$I^+ = \frac{i^+}{i_\infty} = \frac{\pi r_\mu}{4d} = \frac{\pi}{4} L^{-1} \quad \text{G-3.6}$$

$$\frac{1}{i_{\text{Total}}} = \frac{1}{i_{\text{Diff}}^{\text{tip}}} + \frac{1}{i_{\text{ETR}}^{\text{ICP/EI}}} + \frac{1}{i_{\text{ETR}}^{\text{ICP}}} + \frac{1}{i_{\text{ETR}}^{\text{Me/ICP}}} \quad \text{G-3.7}$$

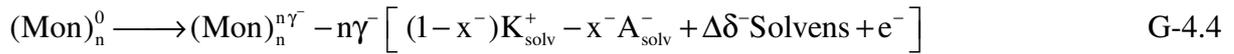
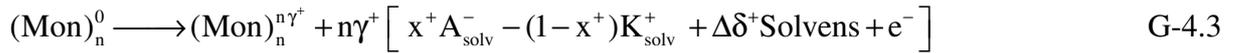
$$K = \frac{k_0 \cdot r_\mu}{D} \quad \text{G-3.8}$$

$$E_B = h\nu_R - E_{\text{kin}} - \phi_A \quad \text{G-3.9}$$

$$x_a = \frac{I_a / \sigma_a}{\sum_i I_i / \sigma_i} \quad \text{G-3.10}$$

$$\Delta m = K \cdot \frac{1}{(2 + \gamma)F} \int_0^{t_{\text{pol}}} i_{\text{pol}}(t) dt \quad \text{G-4.1}$$

$$K_{\text{theor.}} = M_{\text{ME}} + \gamma M_{\text{BF}_4^-} + (\gamma \cdot \sigma + \delta) M_{\text{Solvens}} \quad \text{G-4.2}$$



$$C = \frac{\epsilon_{\text{pol}} \epsilon_0}{d_{\text{pol}}} \quad \text{G-4.5}$$

$$i_{\text{poly}} = 2\pi \frac{zF}{V_m} Z_0 v^3 t^2 \quad \text{G-4.6}$$

$$v \sim \exp(\alpha z e E / kT) \quad \text{G-4.7}$$

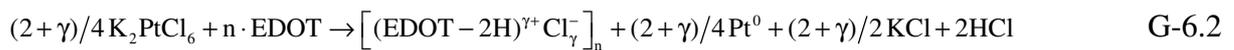
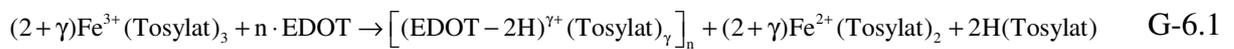
$$\frac{m}{Q} = \frac{M_{\text{EDOT}} + \gamma M_{\text{ClO}_4^-} - (2 - 2/n) M_H}{[(2 + \gamma) - 2/n] \cdot F} \quad \text{G-4.8}$$

$$\frac{Q_{\text{red}}}{Q_{\text{pol}}} = \frac{\gamma}{\gamma + 2} \quad \text{G-4.9}$$

$$AF = \frac{Q_{\text{red}}^{\text{pp}}(E_{\text{red}}, \tau_{\text{pol}}, n)}{Q_{\text{red}}^0(t_{\text{pol}})} \quad \text{G-4.10}$$

$$\rho = Z^{\text{kHz}} \cdot \frac{A}{l} \quad \text{G-5.1}$$

$$\rho^{\text{ICP}} = \frac{\pi d^2}{4l} \cdot \left( \text{Re} Z^{\text{ICP}} \Big|_{\omega \rightarrow \infty} - \text{Re} Z^{\text{Pt}} \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \right) \quad \text{G-5.2}$$



$$w\%(\text{Pt}) = 100 \cdot \frac{x_{\text{II}} \cdot \frac{1}{4} (2 + \lambda) M_r^{\text{Pt}}}{x_{\text{II}} \cdot [\frac{1}{4} (2 + \lambda) M_r^{\text{Pt}} + M_r^{(\text{EDOT}-2\text{H})} + \lambda M_r^{\text{Cl}}] + x_{\text{I}} \cdot [M_r^{(\text{EDOT}-2\text{H})} + \lambda M_r^{\text{Tosylat}}]} \quad \text{G-6.3}$$

$$P_{\text{hv}} = (i_{\text{Dotierung}} + i_{\text{O}_2} + i_{\text{irrev}}) \cdot \Delta U_{\text{Polymer}} + P_{\text{Streu}} + \dot{Q}_{\text{W}} \quad \text{G-7.1}$$

## 9 Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

A	Fläche
A <sup>-</sup>	Anion
A <sub>vis</sub>	Lichtabsorbtion im Sichtbaren
acac	Acetylacetonat
$\alpha$	Massenbruch an Öl in der Mikroemulsion / Durchtrittsfaktor / Exponent
BC	Bikontinuierliche Mikroemulsion (26 Gew.-% EDOT)
C <sub>DL</sub>	Doppelschichtkapazität
C <sub>F</sub>	Faradaykapazität
C <sub>S</sub>	Schichtkapazität
C <sub>SC</sub>	Raumladungskapazität
C <sub>0</sub>	Konzentration redoxaktiver Spezies
CV	Zyklovoltammogramm
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Oberbeek-Theorie
D <sub>A</sub>	Diffusionskoeffizient der positiven Polaronen
d <sub>pol</sub>	Polymerschichtdicke
$\delta$	Lösemittelanteil im Polymer pro Monomereinheit
E <sub>A</sub>	Wechselwirkungsenergie
E <sub>B</sub>	Bindungsenergie
E <sub>g</sub>	Bandlückenenergie
E <sub>kin</sub>	Kinetische Energie
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
$\epsilon_A$	Absorptionskoeffizient
$\epsilon_{pol}$	Dielektrizitätskonstante des Polymers
f	Frequenz
f <sub>0</sub>	Resonanzfrequenz eines Schwingquarzes
$\Delta f$	Frequenzänderung
$\phi_A$	Elektronische Austrittsarbeit
$\phi_{el}$	Volumenfraktion des Elektrolyten in der Mikroemulsion

---

$g_{\text{photo}}$	Maximaler Photogenerationsstrom
$\gamma$	Oxidationsgrad
HLB	Hydrophilic Lypophilic Balance
$\eta$	Kinetische Überspannung / dynamische Viskosität
I	Elektrische Stromstärke / Ionenstärke / Peakfläche
$I_0$	Reaktionsstromamplitude
$I^{\text{tip}}$	Diffusionsstrom an der SECM Sonde
ICP	Intrinsically Conducting Polymer
IMPS	Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy
ITO	Indium dotiertes Zinn-Oxid
i	Elektrische Stromdichte
$i_0$	Kinetische Austauschstromdichte
$i^{\text{A}}$	Anodisches Strompeakmaximum
$i^{\text{K}}$	Kathodisches Strompeakmaximum
$i_{\infty}$	Diffusionsstrom einer $\mu$ -Elektrode im Elektrolytinneren
$i_{\text{pol}}$	Polymerisationsstromdichte
$j_{\text{photo}}$	Photostromdichte
$\varphi$	Elektrisches Potential
$\varphi_{\text{HHL}}$	Doppelschichtpotential
$\Delta\varphi$	Potentialdifferenz
K	Massensensitivität / Konstante
$K_{\text{B}}$	Komplexbildungskonstante
$\text{Kat}^+$	Kation
k	Schichtbildungsfaktor
$k_0$	Reaktionsrate
$\kappa$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
l	Abstand
$\lambda$	Wellenlänge
MeCN	Acetonitril
$\text{P}^0$	reduziertes Polymer
$\text{P}^{+/-}$	p- bzw. n-dotiertes Polymer
PC	Propylencarbonat

---

p	Druck
$M_r$	Relative Molekülmasse
m	Masse
$\mu$	Elektrochemisches Potential / Massebelegung
$N_A$	Anzahldichte der Akzeptoren- (Polaronen-) Terme
OW	Öl in Wasser Mikroemulsion (10 Gew.-% EDOT)
$P_{hv}$	Laserlichtleistung
PBT	Polybithiophen
PEDOT	Poly-3,4-Ethylendioxythiophen
PBEDOT	Poly-3,4-(1,2)-Dioxobenzo)-Thiophen
P3PhT	Poly-3-Phenylthiophen
Q	Ladung
$Q_{max}$	Maximale Dotierungsladung
$Q_{photo}$	Photoladung
$Q_{pol}$	Polymerisationsladung
$Q_{red}$	Reduktionsladung
$R_{\Omega}$	Elektrolytwiderstand
$R_p$	Polymerwiderstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r	Radius
$\rho$	Spezifischer elektrischer Widerstand / Dichte
SCE	Saturated Calomel Electrode
SECM	Scanning Electrochemical Microscope
SHE	Standard Hydrogen Electrode
$\sigma$	Warburg-Konstante / Photoionisationsquerschnitt / Solvatationsgrad
TBA	Tetrabutylammonium
t	Zeit
$t_A$	Dauer des anodischen Pulses
$t_K$	Dauer des kathodischen Pulses
$t_{pol}$	Polymerisationsdauer
$t_{red}$	Dauer des Reduktionspulses
$\tau$	Zeitintervall

U	Elektrische Spannung
$U_A$	Anodisches Pulspotential
$U_E$	Endpotential
$U_{Fb}$	Flachbandpotential
$U_K$	Kathodisches Pulspotential
$U_0$	Spannungsamplitude
$U_{red}$	Reduktionspotential
$U_S$	Substratpotential / Startpotential
$U^A$	Potential im anodischen Strompeakmaximum
$U^K$	Potential im kathodischen Strompeakmaximum
v	Geschwindigkeit
$\omega$	Kreisfrequenz
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Z	Reaktionsimpedanz
$Z_G$	Gesamtimpedanz
$Z_F$	Faraday-Impedanz
$Z_W$	Warburg-Impedanz
$\zeta^{Kolloid}$	Zetapotential kolloidaler Partikel
$\zeta_{hv}$	Quantenausbeute
$\zeta_{pol}$	Polymerisationseffizienz

## 10 Literaturverzeichnis

- [Agfa93] Agfa Gevaert, Europäisches Patent 564 911 (1993)
- [Ahon00] H.J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare, *Macromolecules* 33 (2000) 6787
- [Ales99] A.N. Aleshin, R. Kiebooms, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 101 (1999) 369
- [Alla03] F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, C. Chevrot, *Synthetic Metals* 119 (2001) 381
- [Bade92] J.C. Gustafsson Carlberg, O. Inganas, M.R. Andersson, C. Booth, A. Azens, C.G. Granqvist, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2233
- [Balz91] Balzer D., *Tenside Surface Det.* 28 (1991) 6
- [Bard84] A.J. Bard (Ed), "Electrochemistry of the Elements", Chapter VI-4, Marcel Dekker NY 1984
- [Bard98] M. Tsionsky, A.J. Bard, D. Dini, F. Decker, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 2120
- [Baye91] Bayer AG, Europäisches Patent 440 957 (1991)
- [Baye96] Bayer AG, US Patent 5 792 558 (1996)
- [Bieg70] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 29 (1971) 269
- [Bund02] A. Bund, M. Schneider, *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) E331
- [Borg95] K. Borgwarth, D. Ebling, J. Heinze, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1455
- [Borg96] K. Borgwarth, C. Ricken, D.G. Ebling, J. Heinze, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 356 (1996) 288
- [Bose92] C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 333 (1992) 235
- [Bouk89] B.A. Boukamp, "Equivalent Circuit (version 3.97) - Computer program for MS-Dos computers and Users Manual", University of Twente 1989, internal report CT89/214/128
- [Bouz00] K. Bouzek, K.M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 661
- [Bouz01] K. Bouzek, K.M. Mangold, K. Jüttner, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 501
- [Brah03] S. Brahim, A.M. Wilson, D. Narinesingh, E. Iwuoha, A. Guiseppi-Elie, *Microchimica Acta* 143 (2003) 123
- [Breh03] S. Allard, L. Braun, M. Brehmer, R. Zentel, *Macromolecular Chemistry and Physics* 204 (2003) 68
- [Conw91] B.E. Conway, *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 1539
- [Cord95] R. Schrebler, M.A. DelValle, H. Gomez, C. Veas, R. Cordova, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 380 (1995) 219
- [Dech91] G. Decher, J.D. Hong, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 95 (1991) 1430

- [Diar86] J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals* 13 (1986) 193
- [Diar87] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synthetic Metals* 18 (1987) 285
- [Diar01] A.G. MacDiarmid, *Angewandte Chemie-International Edition* 40 (2001) 2581
- [Dörf94] H.D. Dörfler, „Grenzflächen- und Kolloidchemie“, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1994
- [East03] E.B. Easton, B.L. Langsdorf, J.A. Hughes, J. Sultan, Z.G. Qi, A. Kaufman, P.G. Pickup, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) C735
- [Efim01] I. Efimov, S. Winkels, J.W. Schultze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 499 (2001) 169
- [Fan96] Y.F. Li, Y.F. Fan, *Synthetic Metals* 79 (1996) 225
- [Ferr98] I.D. Brotherston, M.M. Eissa, A. Moxey, D.C. Loveday, J.P. Ferraris, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 215 (1998) U426
- [Fich99] D. Fichou, „Handbook of Oligo- and Polythiophenes“, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 1999
- [Fiku99] A. Fikus, U. Rammelt, W. Plieth, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2025
- [Fuji00] O.A. Semenikhin, L. Jiang, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *Synthetic Metals* 110 (2000) 115
- [Gabr80] C. Gabrielli, „Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis“, Monographie der Solartron Electronic Group Ltd, 1980
- [Geli00] G.H. Gelinck, T.C.T. Geuns, D.M. de Leeuw, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 1487
- [Grin59] A.A. Grinberg, I.N. Chapurskii, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 4 (1959) 137
- [Groe00] B.L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Advanced Materials* 12 (2000) 481
- [Groe02] P.H. Aubert, L. Groenendaal, F. Louwet, L. Lutsen, D. Vanderzande, G. Zotti, *Synthetic Metals* 126 (2002) 193
- [Haeg01] F.H. Haegel, J. Schlüpen, J.W. Schultze, S. Winkels, C. Stromberg, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3973
- [Hama03] C.H. Hamann, W. Vielstich, „Elektrochemie“, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2003
- [Harr17] J.A. Harrison, H.R. Thirsk, in: A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 5, Marcel Dekker, New York, 1971, p.67
- [Heeg01] A.J. Heeger, *Angewandte Chemie-International Edition* 40 (2001) 2591
- [Heer98] L. Heerman, A. Tarallo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 451 (1998) 101
- [Hess99] R. Hesse, T. Chasse, R. Szargan, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 365 (1999) 48
- [Hein00] C. Hess, K. Borgwarth, J. Heinze, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3725

- [Hein03] T. Nann, Y. Heinze, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3975
- [Hong01] J.L. Hong, I.H. Yeo, W.K. Paik, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) 156
- [Horo98] G. Horowitz, *Advanced Materials* 10 (1998) 365
- [Huan01] H.G. Huang, Z.X. Zheng, J. Luo, H.P. Zhang, L.L. Wu, Z.H. Lin, *Synthetic Metals* 123 (2001) 321
- [Hupe93] J. Hupe, W. Kronenberg, US-Patent 5,194,313 (1993)
- [Inga97] W. Bantikassegn, O. Inganäs, *Thin Solid Films* 293 (1997) 138
- [Inze00] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2403
- [Izut02] K. Izutsu, "Electrochemistry in Nonaqueous Solutions", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002
- [Jani98] S. Janietz, D.D.C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Inbasekaran, E.P. Woo, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 2453
- [Jung95] K.G. Jung, J.W. Schultze, M. Thonissen, H. Munder, *Thin Solid Films* 255 (1995) 317
- [Jutt01] C. Weidlich, K.M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 741
- [Kank95] J. Lukkari, J. Kankare, *Synthetic Metals* 69 (1995) 353
- [Kara02] H. Karabulut, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf 2002
- [Kess90] R. Kessel, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf 1990
- [Kraf98] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angewandte Chemie* 110 (1998) 416
- [Kris93] B. Krische, M. Zagorska, J. Hellberg, *Synthetic Metals* 28 (1993) 295
- [Kupi96] E.L. Kupila, J. Kankare, *Synthetic Metals* 82 (1996) 89
- [Land03] K. Landfester, R. Montenegro, U. Scherf, R. Guntner, U. Asawapirom, S. Patil, D. Neher, T. Kietzke, *Advanced Materials* 14 (2002) 651
- [Land02] E. Marie, R. Rothe, M. Antonietti, K. Landfester, *Macromolecules* 36 (2003) 3967
- [Lefe99] M. Lefebvre, Z.G. Qi, D. Rana, P.G. Pickup, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 262
- [Levi00] M.D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *Journal of Electrochemical Society* 147 (2000) 1096
- [Lohr00] M.M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 367 (2000) 334
- [Lohr01] M.M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 137
- [Lope02] M. Lopez, Dissertation, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim 2002
- [Mair00] M. le Maire, P. Champeil, J.V. Moller, *Biochimica et Biophysica Acta-Biomembranes* 1508 (2000) 86
- [Mich96] A. Michaelis, J.W. Schultze, *Applied Surface Science* 106 (1996) 483

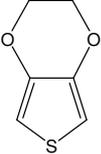
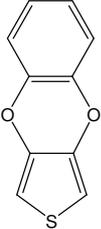
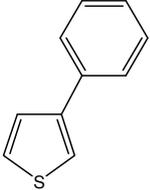
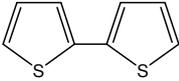
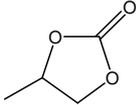
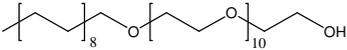
- 
- [Morg95a] T. Morgenstern, U. König, J.W. Schultze, *Materials Science Forum* 191 (1995) 213
- [Morg95b] T. Morgenstern, A. Thies, J.W. Schultze, *Sensors and Actuators A-Physical* 51 (1995) 103
- [Morg98] T. Morgenstern, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf 1998
- [Mura97] Y. Murata, Y. Maeda, H. Kuniyaso, T. Yamaguchi, M. Tanaka, R. Shimozawa, H. Wakita, Y. Tabata, *Progress in Colloid and Polymer Science* 106 (1997) 70
- [Oltr94] R. Oltra, I.O. Efimov, *Review of Scientific Instruments* 66 (1995) 1136
- [Paol94] F.L.C. Miquelino, M.A. DePaoli, E.M. Genies, *Synthetic Metals* 68 (1994) 91
- [Pete90] L.M. Peter, *Chemical Reviews* 90 (1990) 753
- [Piat97] J.J. Podesta, R.C.V. Piatti, *International Journal of Hydrogen Energy* 22 (1997) 753
- [Pick00] P.G. Pickup, C.L. Kean, M.C. Lefebvre, G.C. Li, Z.Q. Qi, J.N. Shan, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000) 21
- [Popk03] G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, G.S. Popkirov, *Applied Physics Letters* 83 (2003) 2178
- [Popk97] G.S. Popkirov, E. Barsoukov, R.N. Schindler, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 425 (1997) 209
- [Qi98] Z.G. Qi, P.G. Pickup, *Chemical Communications* 21 (1998) 2299
- [Ramm99] U. Rammelt, S. Bischoff, M. El Dessouki, R. Schulze, W. Plieth, L. Dunsch, *Journal of Solid State Chemistry* 3 (1999) 406
- [Reet03] M.T. Reetz, M. Lopez, W. Grunert, W. Vogel, F. Mahlendorf, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 7414
- [Reet95] M.T. Reetz, W. Helbig, S.A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* 267 (1995) 367
- [Reil97] R.F. Reilman, A. Msezane, S.T. Manson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976) 389
- [Reyn98] M.C. Morvant, J.R. Reynolds, *Synthetic Metals* 92 (1998) 57
- [Reyn00] P. Schottland, K. Zong, C.L. Gaupp, B.C. Thompson, C.A. Thomas, I. Giorgiu, R. Hickman, K.A. Abboud, J.R. Reynolds, *Macromolecules* 33 (2000) 7051
- [Reyn01] J.A. Irvin, I. Schwendeman, Y. Lee, K.A. Abboud, J.R. Reynolds, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 39 (2001) 2164
- [Rote91a] Z.A. Rotenberg, O.A. Semenikhin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 316 (1991) 165
- [Rote91b] O.A. Semenikhin, Z.A. Rotenberg, G.L. Teplitsakaya, *Soviet Electrochemistry* 27 (1991) 190
- [Rote96] O.A. Semenikhin, E.V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova, Z.A. Rotenberg, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 408 (1996) 67
-

- [Rusl97] J.F. Rusling, D.L. Zhou, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 439 (1997) 89
- [Sakm96] N. Sakmeche, J.J. Aaron, M. Fall, S. Aieyach, M. Jouini, J.C. Lacroix, P.C. Lacaze, *Chemical Communications* 24 (1996) 2723
- [Sala01] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W.R. Salaneck, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 121 (2001) 1
- [Salz98] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synthetic Metals* 96 (1998) 177
- [Saue68] G. Sauerbrey, G. Jung, *Zeitschrift für Angewandte Physik* 24 (1968) 100
- [Saun01] A.M.J. Henderson, J.M. Saunders, J. Mrkic, P. Kent, J. Gore, B.R. Saunders, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 3037
- [Scha02] O. Yopez, B.R. Scharifker, *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 99
- [Schae97] D. Schaebers, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf 1997
- [Schlu01] J. Schlüpen, Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Düsseldorf 2001
- [Schuh98] T. Cass, F.S. Ligler, "Immobilized Biomolecules in Analysis", *The Practical Approach Series* 1998, p187-210
- [Schu03] J.W. Schultze, H. Karabulut, *Galvanotechnik* 9 (2003) 75
- [Scof97] J.H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976) 129
- [Seah79] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surface And Interface Analysis* 1 (1979) 2
- [Sear96] J.G. Killian, B.M. Coffey, F. Gao, T.O. Poehler, P.C. Searson, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 936
- [Seme96] O.A. Semenikhin, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 18603
- [Seme99] O.A. Semenikhin, V.E. Kazarinov, L. Jiang, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Langmuir* 15 (1999) 3731
- [Seme00] O.A.Semenikhin, L.Jiang, T.Iyoda, K.Hashimoto, and A.Fujishima, *Synthetic Metals* 110 (2000) 195
- [Seme01] O.A. Semenikhin, C. Stromberg, M.R. Ehrenburg, U. König, J.W. Schultze, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 171
- [Shan00] J.N. Shan, P.G. Pickup, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 119
- [Shir72] D.A. Shirley, *Physical Review B* 5 (1972) 4709
- [Shir01] H. Shirakawa, *Angewandte Chemie-International Edition* 40 (2001) 2575
- [Song99] H.K. Song, Y.H. Jung, K.H. Lee, L.H. Dao, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3513
- [Stoe93] D. Stoeckert, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf 1993

- 
- [Strom03] C. Stromberg, V. Tsakova, J.W. Schultze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 547 (2003) 125
- [Tsak91] V. Tsakova, A. Milchev, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 1579
- [Tsak93] V. Tsakova, A. Milchev, J.W. Schultze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 346 (1993) 85
- [Tsak01] V. Tsakova, S. Winkels, J.W. Schultze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 (2001) 574
- [Vall98] M.A. Del Valle, F.R. Diaz, M.E. Bodini, T. Pizarro, R. Cordova, H. Gomez, R. Schrebler, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 943
- [Ham03] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2003
- [Vork86] F.T.A. Vork, L.J.J. Janssen, E. Barendrecht, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1569
- [Whit95] E. Kim, Y.N. Xia, G.M. Whitesides, *Nature* 376 (1995) 581
- [Wink00a] V. Tsakova, S. Winkels, J.W. Schultze, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 759
- [Wink00b] S. Winkels, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Düsseldorf 2000
- [Witt00] G. Wittstock, T. Asmus, T. Wilhelm, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 367 (2000) 346
- [Yang94] Y. Yang, Z.G. Lin, *Synthetic Metals* 68 (1994) 97
- [Yosh93] M. Onada, H. Nakayama, S. Morita, K. Yoshino, *Journal of Applied Physics* 73 (1993) 2859
- [Zott94] G. Zotti, G. Schiavon, *Synthetic Metals* 63 (1994) 53



## Anhang I. Verwendete Monomere, Elektrolyte und ihre Abkürzungen

Strukturformel	Abkürzung	Molekülmasse / g mol <sup>-1</sup>	Verwendeter Elektrolyt
	EDOT 3,4- Ethylenedioxythiophen	142.18	0.1 M N(Butyl) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> (MeCN)  0.5 M LiClO <sub>4</sub> (Wasser) + Lutensol ON110
	BEDOT 3,4-(1,2-Dioxo- benzo)-Thiophen	190.22	0.1 M N(Butyl) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> (MeCN)
	3PhT 3-Phenylthiophen	160.24	0.1 M N(Butyl) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> (MeCN) 0.1 M LiClO <sub>4</sub> (MeCN)  0.1 M N(Butyl) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> (PC)
	BT Bithiophen	166.27	0.1 M N(Butyl) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> (MeCN) 0.1 M LiClO <sub>4</sub> (MeCN)  0.1 M N(Butyl) <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> (PC)
	MeCN Acetonitril	29.04	
	PC Propylencarbonat	102.09	
	Lutensol ON110 <sup>®</sup>	756.09	
N(Butyl) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	TBA <sup>+</sup>	242.47	
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	46.80	
Li <sup>+</sup>	-	6.94	
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	99.45	



## Anhang II. Übersicht zu den untersuchten Polythiophen-Systemen

	PEDOT	PBT	P3PhT	PBEDOT
<b>Dotierungsgrad</b> $\gamma^+ / \gamma$ Kapitel 4.1 / 4.2	BC, 0.8 $\mu$ m: 0.28 OW, 0.8 $\mu$ m: 0.25 MeCN, 0.27 $\mu$ m: 0.3 / 0.025	MeCN: 0.3 / 0.3	PC: 0.3 / 0.3	MeCN: 0.17 / -
<b>Polym.-Effizienz</b> $\zeta_{\text{pol}}$ Kapitel 4.1.	91%	94%	38%	-
<b>rel. kath. Photostrom</b> $j/j_{\text{max}}$ Kapitel 4.1.4	-	1	0.15	0.07
<b>In-situ UV-Vis</b> Kapitel 4.1.2	-	MeCN, Li <sup>+</sup> / TBA <sup>+</sup> : auf ITO	MeCN, Li <sup>+</sup> / TBA <sup>+</sup> : auf ITO	-
<b>IMPS</b> Kapitel 4.1.5	-	PC, TBA <sup>+</sup> , <50nm: auf Au / p-Si	-	-
<b>XPS</b> Kapitel 4.1.3 Kapitel 6.2 / 6.3	MeCN, TBA <sup>+</sup> , 0.27 $\mu$ m Pt-Komposit Pt-Ru-Komposit	-	-	-
<b>EIS</b> Kapitel 4.2.1 Kapitel 5.1	Lutensol: 35 Gew.-% EDOT: 26 Gew.-% (BC)	-	MeCN, <0.5 $\mu$ m: mit Aufsatzzelle	-
<b>EQMW</b> Kapitel 4.1 Kapitel 4.2.2	MeCN: $i_{\text{pol}}=1\text{mAcm}^{-2}$ BC: 26 Gew.-% EDOT $U_{\text{pol}}=1.0\text{V} / 1.1\text{V}$	MeCN: $i_{\text{pol}}=1\text{mAcm}^{-2}$	PC: $i_{\text{pol}}=1\text{mAcm}^{-2}$ MeCN, TBA <sup>+</sup> , 0.1 $\mu$ m: m(U) PC, 0.1 $\mu$ m: m(t) bei Laserbestrahlung	-
<b>SECM</b> Kapitel 5.2	-	-	PC, <0.1 $\mu$ m: auf Au	-
<b>Mikrostrukturierung</b> Kapitel 5	-	-	PC, <0.2 $\mu$ m: auf Au, Pt	PC, <0.2 $\mu$ m: auf p-Si
<b>Mikroemulsion</b> Kapitel 4/6	BC: 26 Gew.-% EDOT OW: 10 Gew.-% EDOT	-	-	-
<b>Komposite</b> Kapitel 6	Pt-Precursor: K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , Pt(acac) <sub>2</sub> Pt-Kolloide: Pt-Ru (PVP)	-	-	-



## *Erklärung*

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotion mit dem Thema

„Transportprozesse bei der Bildung und Modifizierung technisch relevanter Polythiophene“

am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. J.W. Schultze eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch keiner Institution eingereicht habe.

Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.

Düsseldorf, 28.06.2004