

**Mikrostrukturierte Sensoren für die pH-Wert-Bestimmung
auf Basis von dünnen, intrinsisch leitfähigen
Polyanilinschichten**

Inauguraldissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim
Fachbereich Physik
der Universität Kassel
Universität des Landes Hessen

von
Tanja Kurzenknabe
aus Kassel

Kassel
Januar 2003

Betreuer der Arbeit	Prof. Dr. R. Kassing
Erstgutachter	Prof. Dr. R. Kassing
Zweitgutachter	Prof. Dr. J. Salbeck

Prüfungsgremium	Prof. Dr. R. Kassing
	Prof. Dr. J. Salbeck
	Prof. Dr. H. Deuling
	Prof. Dr. K. Röll

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2003

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Motivation	1
1 Leitfähige Polymere	3
1.1 Theorie der Leitfähigkeit	5
1.1.1 Leitfähigkeit der Metalle	6
1.1.2 Leitfähigkeit in Halbleitern	13
1.1.3 Leitfähigkeit in Polymeren	16
1.1.4 Ladungstransport in Polyanilin	27
2 Grundlagen zur Polyanilinherstellung	31
2.1 Elektrochemische Grundlagen	32
2.2 Potentiodynamische Verfahren	40
2.2.1 Linear Sweep Voltammetrie	40
2.2.2 Zyklovoltammetrie	44
2.2.3 Elektrochemische Abscheidung von Polyanilin	47
2.2.4 Derivate des Anilins	51
3 Herstellung von Polyanilinfilmen	57
3.1 Polyanilin auf Platinelektroden	57
3.1.1 Variation der Anilinkonzentration	59
3.1.2 Variation des Umkehrpotentials bei der Polyanilin-Abscheidung	61
3.2 Polyanilin/p-ADPA-Abscheidung	62
3.2.1 Variation der p-Aminodiphenylamin-Konzentration	62
3.2.2 Variation des Umkehrpotentials	64
3.3 Polyanilin auf Goldelektroden	66
3.3.1 Abscheidung von Polyanilin auf Gold	66
3.3.2 Abscheidung von Polyanilin mit p-ADPA	67
4 Interdigitalstrukturen zur Polyanilinabscheidung	69
4.1 Polyanilinfilme auf Interdigitalstrukturen	69
4.1.1 Design und Herstellung der Interdigitalstrukturen	70
4.1.2 Herstellung von Polyanilinfilmen auf den Interdigitalstrukturen	73
4.1.2.1 Abscheidung von Polyanilin aus H_2SO_4	73
4.1.2.2 Abscheidung der Kopolymere aus H_2SO_4	74
4.1.2.2.1 Abscheidung bei 0,95 V vs. SCE	75
4.1.2.2.2 Abscheidung bei 0,85 V vs. SCE	76

5	ATR-FT-IR-Spektroskopie an Polyanilinfilmen	81
5.1	ATR-FT-IR-Spektren von Polyanilinfilmen	81
5.2	Kopolymere mit Aminobenzoesäure	83
5.3	Kopolymere mit Aminobenzensulfonsäure	89
6	Messungen an Polyanilinfilmen	95
6.1	pH-abhängige zyklische Voltammetrie	95
6.1.1	pH-abhängige Zyklovoltammometrie von Polyanilin	95
6.1.2	pH-abhängige Zyklovoltammetrie der Kopolymere mit Aminobenzoesäure	97
6.1.3	pH-abhängige Zyklovoltammetrie der Kopolymere mit Aminobenzensulfonsäure	99
6.2	pH-abhängige Widerstandsmessungen	101
6.2.1	Widerstandsmessungen an Polyanilinfilmen	102
6.2.1.1	Einfluß der Spaltlänge auf den gemessenen Widerstand	102
6.2.1.2	Reproduzierbarkeit der Messungen	103
6.2.2	Widerstandsmessungen an den Kopolymeren	107
7	Messungen in biologischen Medien	113
8	Polyanilin modifizierte Cantilever	119
8.1	Herstellung der Mikrosensoren	120
8.2	pH-abhängige Widerstandsmessungen mit den Cantilevern	122
9	Optischer pH-Mikrosensor	125
9.1	Optische Eigenschaften des Polyanilins	125
9.2	Optische pH-abhängige Messungen	127
9.3	Beschichtung der Pyramiden mit Polyanilinfilmen	129
	Zusammenfassung	133
	Liste der Veröffentlichungen	147
	Danksagung	149
	Lebenslauf	151
	Erklärung	153

Einleitung und Motivation

Eine Vielzahl von Reaktionen, wie z. B. Redoxreaktionen, enzymatische Umsetzungen oder Synthesen, wird durch den pH-Wert bestimmt. Der pH-Wert ist in der Chemie, Physik, Biologie, Pharmazie und Medizin also eine wichtige Größe.

Zur pH-Wert-Messung werden in der Regel Glaselektroden (Membranelektroden) eingesetzt. Als kombinierte Glaselektrode mit einer Bezugslektrode in Form einer Einstabmeßkette ist sie in nahezu jedem Labor zu finden. Der pH-sensitive Bereich herkömmlicher Glaselektroden konnte dabei bis auf einen Durchmesser von 5 mm (Mikroelektrode Inlab von Mettler Toledo) verringert werden, wobei aber die Gesamtlänge einer solchen Elektrode immer noch 15 - 20 cm beträgt. Aber auch pH-Elektroden mit noch wesentlich kleineren pH-sensitiven Zonen sind zu finden. So wird für eine Glaselektrode der Firma Unisense (Dänemark) ein Durchmesser von 10 - 19 μm bei einer Länge des Tips von 100 - 150 μm angegeben. Aber auch hier beträgt die Gesamtlänge der Elektrode immer noch 15 - 20 cm. Auch wenn der pH-sensitive Bereich als solches bis in den Mikrometerbereich miniaturisiert werden konnte, bleibt doch die Gesamtlänge der pH-Sonden auf der Centimeter-Skala bestehen.

Der Bedarf an miniaturisierten Sensoren ist seit der Einführung von miniaturisierten Reaktionsgefäßen enorm gestiegen. Auf diese Weise lassen sich die Probenvolumina bis auf wenige μl bzw. nl reduzieren, was zu einer enormen Kostenersparnis führt, da Chemikalien oftmals sehr teuer sind oder aber biologische Proben nicht in einem ausreichenden Maß zur Verfügung stehen. Um in solchen Gefäßen die Reaktionsparameter, wie z. B. den pH-Wert zu kontrollieren, reicht es nicht aus, den pH-sensitiven Bereich zu verkleinern, sondern auch die Gesamtabmessungen des Sensors müssen deutlich verringert werden.

Wünschenswert wären ebenfalls Sensoren, die an kleinsten Probenbereichen lateral aufgelöste pH-Wert-Messungen ermöglichen. Solche Sensoren könnten in der Raster-Sonden-Mikroskopie eingesetzt werden, um lokal aufgelöst an speziellen Proben den pH-Wert zu kontrollieren oder pH-Wert-Änderungen in verschiedenen Probenzonen zu untersuchen, um auf diese Weise zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen beizutragen.

Die Herstellung dieser Sensoren sollte kostengünstig und reproduzierbar in großen Stückzahlen möglich sein. Für die Realisierung solcher Sensoren sind also Ansätze wie z. B. die Mikrostrukturtechnik nötig. Die Mikrostrukturtechnik bzw. Mikrosystemtechnik basiert auf der Entwicklung und Herstellung dreidimensionaler Strukturen und ganzer Systeme in der Größenordnungen einiger zehn bis hundert Mikrometer bis hinunter in den Nanometerbereich. Auf diese Weise lassen sich in Batch-Prozessen Mikrostrukturen reproduzierbar in großen Stückzahlen herstellen. Solche Strukturen müssen dann entsprechend mit einer pH-sensitiven Schicht modifiziert werden, damit sie als pH-Sensoren eingesetzt werden können.

Als pH-sensitive Schicht, die einfach und kontrolliert aufzubringen sein sollte, kommt beispielsweise Polyanilin in Frage. Polyanilin ist ein intrinsisch leitendes Polymer, das über pH-abhängige elektrische und elektrochrome Eigenschaften verfügt.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, festzustellen, ob und inwieweit die Kombination von leitfähigen Polymeren am Beispiel des Polyanilins mit mikromechanisch hergestellten Sensoren möglich ist.

Polyanilin ist mit einer sehr hohen Empfindlichkeit in einem pH-Bereich von pH 2 bis pH 4 einsetzbar, wenn die pH-abhängige Änderung seines elektrischen Widerstands zur pH-Detektion genutzt wird [1, 2].

Als Ladungsträger im Polyanilin werden Polaronen und Bipolaronen diskutiert. Um die Leitung, wie sie in den leitfähigen Polymeren vorliegt, besser verstehen zu können, wird in Kapitel 1 zunächst die Leitfähigkeit in Metallen und Halbleitern diskutiert, bevor dann auf den Ladungstransport in leitfähigen Polymeren und speziell in Polyanilin eingegangen wird.

Neben seinen pH-sensitiven Eigenschaften zeichnet sich Polyanilin durch seine leichte Herstellbarkeit aus. Polyanilin kann chemisch und elektrochemisch hergestellt werden. Für die elektrochemische Herstellung wird in dieser Arbeit die Zyklovoltammetrie eingesetzt. Diese Methode wird in Kapitel 2 vorgestellt, nachdem die wichtigsten elektrochemischen Grundlagen zusammengefaßt worden sind.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Elektrodeposition von Polyanilinfilmern, wobei die Herstellungsbedingungen zunächst auf Platin- und Goldelektroden optimiert worden sind. Diese Bedingungen wurden dann auf die Deposition von Polyanilin auf mikromechanisch hergestellte Interdigitalstrukturen übertragen, wobei die Herstellung dieser Strukturen und ihre Beschichtung mit Polyanilin in Kapitel 4 beschrieben wird. Dabei wurden neben reinem Polyanilin auch seine Kopolymere mit seinen Carbonsäure- und Sulfonsäurederivaten untersucht. Auf diese Weise konnten in den Polymerfilm weitere funktionelle Gruppen eingeführt werden, die den Einsatz dieser Sensoren bis in das Alkalische erlauben sollen. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse zur Charakterisierung dieser Polymere mit Hilfe der ATR-FT-IR-Spektroskopie vorgestellt. Auf diese Weise wurde überprüft, ob bei der Kopolymerisation von Anilin und seinen Derivaten die funktionellen Gruppen erhalten bleiben. In Kapitel 6 wurden die pH-sensitiven Eigenschaften von Polyanilin und seiner Kopolymere auf den Teststrukturen mittels der Zyklovoltammetrie sowie durch pH-abhängige Widerstandsmessungen untersucht.

Es wurde auch die Eignung solcher polyanilinbeschichteten Sensoren in biologischen Medien (enzymhaltige Lösungen) untersucht. Ergebnisse dazu sind in Kapitel 7 zusammengefaßt.

Ziel war weiterhin eine Miniaturisierung der Strukturen, um einen Einsatz in der Raster-Sonden-Mikroskopie zu ermöglichen. Kapitel 8 zeigt die Resultate, die mit polyanilin-modifizierten Cantilevern erhalten werden konnten. Auch hier wurde der pH-abhängige Widerstand zur Detektion herangezogen.

Wie eingangs erwähnt, zeigt Polyanilin auch pH-abhängige Farbänderungen. Diese werden in Kapitel 9 untersucht, um festzustellen, ob sich ein optischer pH-Sensor für die lateral aufgelöste pH-Messung in der Raster-Sonden-Mikroskopie realisieren läßt.

Kapitel 1

Leitfähige Polymere

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Materialklasse der intrinsisch leitfähigen Polymere. Um die Leitfähigkeitsmechanismen in diesen Polymeren verstehen zu können, wird zunächst die Leitfähigkeit in Metallen und Halbleitern diskutiert, bevor der Ladungstransport in leitfähigen Polymeren vorgestellt wird.

Aus unserem alltäglichen Leben sind Kunststoffe bzw. Polymere kaum wegzudenkende Materialien. Unter Polymeren sind Verbindungen zu verstehen, die aus kleinen Bausteinen (Monomeren) zu Makromolekülen mit hohen Molekülmassen zusammengesetzt sind [3]. Bei den Monomeren kann es sich um eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atomgruppierungen handeln, die wiederholt aneinandergereiht sind. Dabei entstehen lineare Ketten sowie Ketten mit verschiedenen Formen von Verzweigungen [4]. Polymere zeichnen sich durch Eigenschaften wie hohe Festigkeit, Härte, Elastizität oder Zähigkeit aus [4]. Nach diesen physikalischen Eigenschaften lassen sich die Kunststoffe (Polymere) in drei große Gruppen unterteilen, wobei man sie nach ihrem Verhalten bei Erwärmung unterscheidet (s. Tabelle 1.1) [3].

<i>Kunststoffgruppe</i>	<i>mechanische Eigenschaften</i>	<i>Beispiele</i>
Elastomere	zurückfedernd, gummielastisch	Kautschuk
Thermoplaste	nicht härtbare Polymere; zähflüssig bei höheren Temperaturen	Polyamide
Duroplaste	ausgehärtete und härtbare Kunststoffe	Epoxidharze, Aminoplaste

Tabelle 1.1: Einteilung der Kunststoffe nach ihren physikalischen Eigenschaften [3].

Durch die Herstellungsverfahren können diese Eigenschaften gesteuert und entsprechend den Bedürfnissen eingestellt werden. Außerdem handelt es sich bei Polymeren um leicht zu verarbeitende Materialien, wobei die verschiedenen Verarbeitungsmethoden den Eigenschaften des Polymers und dem Verwendungszweck angepaßt werden müssen [3]. Bei Polymeren handelt es sich im allgemeinen um nichtleitende Materialien, also Isolatoren, die ihren Einsatz in der Elektrotechnik z. B. als Isolationsmaterialien (Kabelisolationen, Gehäusematerialien, Spulenkörper, Anschlußschläuche etc. [4]) finden.

Für einige Anwendungen entstand der Bedarf an elektrisch leitenden Polymeren, wie z. B. zur Vermeidung elektrostatischer Aufladungen, zur Abschirmung von elektrischen Baugruppen sowie Abschirmung von elektronischen Baugruppen gegen elektromagnetische Beeinflussung [5]. Leitende Polymere erhält man durch den Zusatz von leitenden Substanzen wie z. B. Leitfähigkeitsruß, Graphit, Eisenoxid, Kupfer- oder Aluminiumteilchen [5]. Hierbei dient das verwendete Polymer nur als Matrix für den leitenden Füllstoff. Diese Polymere werden auch als extrinsisch leitende Polymere bezeichnet, da die Leitfähigkeit nur auf die leitenden Füllstoffe zurückzuführen ist.

Im Gegensatz dazu wird die Leitfähigkeit der intrinsisch leitenden Polymere durch Dotierung der Polymere erreicht, d. h. sie bringen die Leitfähigkeit von ihrer inneren Struktur aus mit [6]. Die resultierenden Eigenschaften der extrinsischen Polymere hängen von der Art des Füllstoffs und der Zusammensetzung ab. Für den spezifischen Durchgangswiderstand können Werte zwischen $10^{12} \Omega\text{cm}$ bis $1 \Omega\text{cm}$ erhalten werden [5].

Mit der Herstellung von Polyacetylen und anschließender Dotierung mit AsF_5 , Iod oder Brom konnte 1977 von Shirakawa, MacDiarmid und Heeger [7] erstmals ein elektrisch leitfähiges Polymer realisiert werden¹. Somit entstand eine neue Materialklasse, die Klasse der intrinsisch leitfähigen Polymere, welche die guten mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe mit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen verbindet. Die intrinsisch leitfähigen Polymere zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß ihre Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen durch entsprechende Dotierung, ähnlich wie bei den Halbleitern, variabel einstellbar ist. Die Leitfähigkeit von Polyacetylen, welches in der Klasse der intrinsisch leitfähigen Polymere eine besondere Rolle einnimmt, weil es das am gründlichsten untersuchte Polymer ist, kann über einen Bereich von 10^5 S/cm bis 10^{-6} S/cm [8] eingestellt werden und geht damit von metallischer Leitfähigkeit in den Leitfähigkeitsbereich der Halbleiter, wie z. B. Silizium, Germanium oder auch Galliumarsenid ($10^3 - 10^{-8} \text{ S/cm}$) über [9]. Aufgrund der Verbindung der guten mechanischen Eigenschaften der Polymere und variabel einstellbarer Leitfähigkeit konnte durch intensive Forschungsarbeiten in den letzten 20 Jahren eine Vielzahl von Anwendungen, wie z. B. wiederaufladbare Batterien [10, 11, 12, 13, 14, 15], elektrochrome Anzeigeelemente [16, 17, 18] und organische Leuchtdioden [19, 20, 21, 22], realisiert werden. Auch auf dem Gebiet der Sensorik liegt eine Vielzahl an Veröffentlichungen vor, in denen Polymere wie Polyanilin oder Polypyrrol als Gas- und Biosensoren [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35] sowie in pH-Sensoren [36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43] zum Einsatz kommen. Polyanilin und andere leitfähige Polymere können aufgrund ihres elektromechanischen Verhaltens auch als Materialien für Aktuatoren eingesetzt werden [44, 45, 46, 47].

Um die Leitungsmechanismen in den intrinsisch leitenden Polymeren zu verstehen, wird im folgenden die Theorie der Leitfähigkeit diskutiert.

¹H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid und A. J. Heeger wurden im Jahr 2000 für die Entdeckung und Herstellung elektrisch leitfähiger Polymere mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

1.1 Theorie der Leitfähigkeit

Elektrisch leitende Materialien wie die Metalle zeigen gemäß dem Ohm'schen Gesetz eine Proportionalität zwischen dem durch das Material fließenden Strom I und der angelegten Spannung U . Dabei ist der Widerstand R proportional zur Länge l und umgekehrt proportional zum Querschnitt A des Leiters. Der Proportionalitätsfaktor ρ ist der spezifische Widerstand des Leiters, sein Kehrwert ist die spezifische Leitfähigkeit σ [48]:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad \text{mit} \quad \sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (1.1)$$

In Abb. 1.1 sind die Leitfähigkeiten einiger leitfähiger Polymere als Funktion ihres Dotierungsgrads sowie die Leitfähigkeiten einiger Metalle, Halbleiter und typischer Isolatoren zum Vergleich dargestellt (nach [8] und [49]).

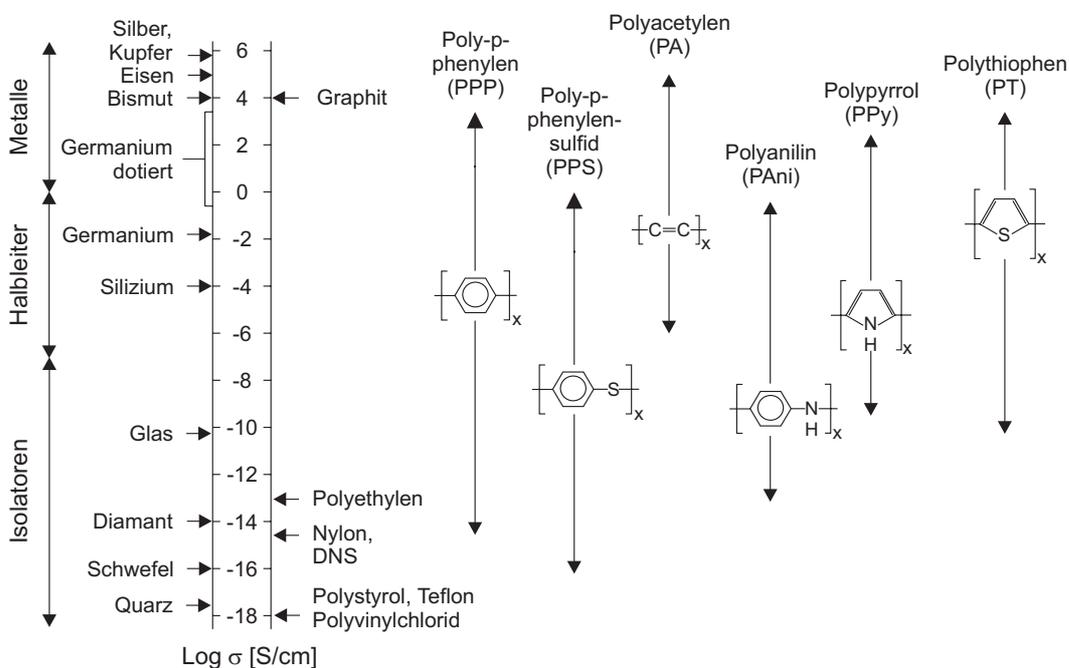


Abbildung 1.1: Leitfähigkeiten anorganischer und organischer Stoffe.

Bei den Metallen liegen im allgemeinen Leitfähigkeiten von 10 S/cm bis 10^6 vor. Polyethylen, Nylon und auch die DNS sind typische organische Isolatoren, wohingegen Diamant und Glas typische anorganische Isolatoren sind. Graphit und seine Einlagerungsverbindungen erreichen metallische Leitfähigkeiten. Bei Halbleitern, wie z. B. Germanium und Silizium, kann die Leitfähigkeit durch Dotierung um mehrere Größenordnungen erhöht werden. Die Leitfähigkeit der sogenannten leitfähigen Polymere ist hingegen durch Dotierung in einem weitaus größeren Maße variabel einstellbar. Es können Leitfähigkeiten von guter metallischer Leitfähigkeit (ca. 10 bis 10^5 S/cm) über halbleitende Eigenschaften (10 bis 10^{-7} S/cm) bis hin zu Leitfähigkeiten, die denjenigen von Isolatoren entsprechen (10^{-7} S/cm bis 10^{-16} S/cm), erreicht werden [8, 49]. Im Falle des Polyanilins kann die Leitfähigkeit durch Protonierung von 10 S/cm bis hin zu ca. 10^{-14} S/cm variiert werden.

Aus diesem Grund wird es im Rahmen dieser Arbeit als pH-sensitives Material eingesetzt [8, 50]. Um die Ursache der Leitfähigkeit in Polymeren zu verstehen, wird zunächst der Ladungstransport in Metallen und in Halbleitern diskutiert.

1.1.1 Leitfähigkeit der Metalle

Typische Eigenschaften der Metalle sind ihr metallischer Glanz, Undurchsichtigkeit, Dehnbarkeit, plastische Verformbarkeit sowie eine gute elektrische ($> 10 \text{ S/cm}^{-1}$) und thermische Leitfähigkeit [51]. Diese Eigenschaften beruhen auf der leichten Abtrennbarkeit der Valenzelektronen. Nach dem Modell von P. Drude und H. A. Lorentz gehören die Valenzelektronen nicht mehr bestimmten Atomen an, sondern sind als Gas freier Elektronen durch das Gitter der Rumpfnionen frei beweglich [48]. Man spricht auch vom freien Elektronengas.

Das freie Elektronengas

Nach dem Modell des freien Elektronengases bewegen sich die Valenzelektronen der Kristallatome annähernd frei durch das Volumen des Metalls. Die Valenzelektronen der Atome werden zu Leitungselektronen. Für die Dynamik des Elektronensystems kann die Kern- oder Rumpfbewegung als sehr langsam und im Grenzfall als nicht vorhanden betrachtet werden (Born-Oppenheimer-Näherung) [52]. Innerhalb dieser Näherung können die Anregungszustände der Elektronen im statischen Potential der Gitteratome ermittelt werden. Dabei werden Wechselwirkungen zwischen den sich bewegenden Atomrümpfen und den übrigen Elektronen des Kristall vernachlässigt. Allerdings müßte dafür die Schrödinger-Gleichung für 10^{23} Elektronen im periodischen, statischen Potential der Gitterionen gelöst werden. In einer weiteren Vereinfachung wird daher nur ein einziges Elektron in einem periodischen und zeitunabhängigen Potential, das durch die Gitteratome und allen anderen Elektronen gebildet wird, betrachtet, wobei die restlichen Elektronen das Kernpotential weitgehend abschirmen [53].

Das zu betrachtende Elektron wird als Elektron in einem Potentialkasten mit unendlich hohen Potentialwänden behandelt. Da es sich bei Kristallen um dreidimensionale Gebilde handelt, wird das Modell des Elektrons der Masse m im dreidimensionalen Kasten der Kantenlänge L behandelt, wobei die Ergebnisse an dieser Stelle nur qualitativ vorgestellt werden.

Die Wellenfunktion dieses Elektrons ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, wobei die ortsabhängige potentielle Energie nicht berücksichtigt wird. Außerdem kann das Elektron den Potentialkasten wegen der unendlich hohen Potentialwände nicht verlassen. Als Lösung der Schrödinger-Gleichung unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen resultiert eine stehende Welle folgender Form:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_0 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z). \quad (1.2)$$

$\Psi_0 = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}$ ist die Amplitude und für die Wellenzahl gilt die Einschränkung $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ [53]:

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L}, \quad k_y = n_y \frac{\pi}{L}, \quad k_z = n_z \frac{\pi}{L} \quad \text{mit} \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (1.3)$$

Dabei entspricht L der Kastenlänge; n ist die Hauptquantenzahl. Die möglichen Energiezustände $E_{\vec{k}}$ ergeben sich mit $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h ist das Planck'sche Wirkungsquantum) zu:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (1.4)$$

In Abb. 1.2 sind die ersten drei Energieniveaus und die zugehörigen Wellenfunktionen Ψ_i eines freien Elektrons im Potentialkasten der Länge L dargestellt.

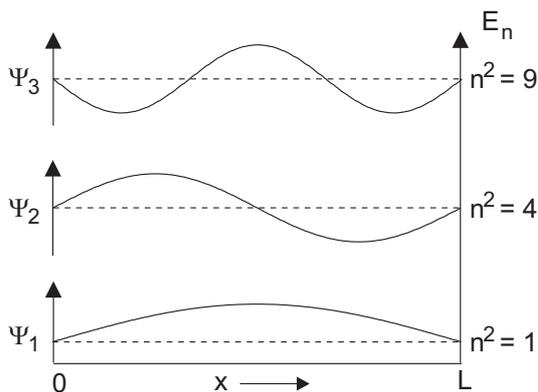


Abbildung 1.2: Dargestellt sind die ersten drei Energieniveaus und Wellenfunktionen eines freien Elektrons in einem Potentialkasten der Länge L in x -Richtung. Die Energieniveaus sind mit den Quantenzahlen n gekennzeichnet [53].

Im Modell des freien Elektrons wurde das zu betrachtende Elektron als Elektron in einem dreidimensionalen Potentialtopf der Kastenlänge L behandelt und Wechselwirkungen mit dem periodischen Gitter vernachlässigt [54]. Diese Wechselwirkungen werden nun im Modell des fast freien Elektronengases als kleine Störung wieder eingeführt. Zur Vereinfachung wird von einer linearen Kette von Rumpfatomen mit einem Gitterabstand a ausgegangen. Die freien Elektronen, die sich entlang dieser Kette bewegen, können als Elektronenwelle mit einer Wellenlänge λ und einem Wellenzahlvektor $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ betrachtet werden. Ist die Wellenlänge dieser Elektronenwelle sehr groß im Vergleich zum Gitterabstand a , dann wird die Elektronenwelle vom Gitterpotential nicht beeinflusst. Beträgt die Wellenlänge aber gerade $2a$, dann ergibt sich für den Wellenzahlvektor $|\vec{k}| = \pm\pi/a$ [55]. Die Wellenfunktion

$$\Psi_{\vec{k}} = \Psi_0 \exp(\pm i\pi x/a) \quad \text{mit} \quad \Psi_0 = L^{-3/2} \quad (1.5)$$

beschreibt eine ebene Welle, die bei $k = \pm\pi/a$ die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt. Die Wellenfunktion beschreibt damit eine stehende Welle, wobei zwei verschiedene Typen unterschiedlicher Energie möglich sind. Dadurch entsteht eine Bandlücke der Größe E_g . Der Bereich im \vec{k} -Raum zwischen $k = -\pi/a$ und $k = +\pi/a$ wird als erste Brillouin-Zone bezeichnet [54].

Die erlaubten Energiebereiche werden als Energiebänder bezeichnet, wohingegen die dazwischen liegenden verbotenen Bereiche als Bandlücken bezeichnet werden [55]. Erlaubte und verbotene Energiebereiche lassen sich vereinfacht in einem Bänderschema darstellen (s. Abb. 1.3). Die Energiekurven zeigen Maxima bzw. Minima, die durch einen parabelförmigen Verlauf angenähert werden können.

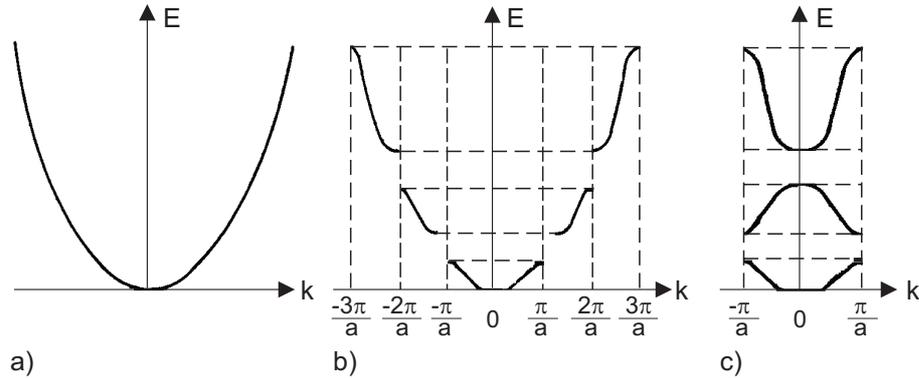


Abbildung 1.3: a) Für ein freies Teilchen liegen die erlaubten Energiezustände auf einer Parabel. b) In einem periodischen Gitterpotential entstehen aufgrund der Bragg-Reflexion an den Zonenrändern Energielücken. c) Im allgemeinen werden die Energiebänder im sogenannten reduzierten Zonenschema dargestellt. Dazu werden die k -Werte aller folgenden Zonen auf die erste Brillouin-Zone reduziert [56].

Differenziert man die Dispersionsrelation eines freien Teilchens mit der Masse m_0 ² [9]:

$$E_{\vec{k}} = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0}. \quad (1.6)$$

zweimal nach der Wellenzahl k , dann ergibt sich folgende Beziehung [9]:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m_0} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{m_0} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}. \quad (1.7)$$

Die Masse ergibt sich demnach aus der Krümmung der Energiekurve. In realen Energiekurven definiert man ganz analog die sogenannte effektive Masse m_{eff} [9]:

$$\frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}. \quad (1.8)$$

Hierbei wird der Einfluß des Kristallgitters auf die sich im Kristallgitter bewegendenden Elektronen berücksichtigt.

Die Größe der Bandlücke E_g im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$ (k_B ist die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur) erlaubt eine Unterteilung in Metalle, Halbleiter und Isolatoren (s. Abb. 1.4). Die möglichen, zu besetzenden Energiezustände sind quantisiert (s. Glg. 1.4). Diese Energieniveaus müssen nun entsprechend dem Pauli-Prinzip mit Elektronen aufgefüllt werden, wobei jeder Zustand nur mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden darf. Beginnend beim niedrigsten Niveau werden die höheren Niveaus solange besetzt, bis alle N Elektronen auf die Niveaus verteilt sind. Das oberste Niveau, das beim absoluten Nullpunkt besetzt wird, wird als Fermi-Niveau, die zugehörige Energie als Fermi-Energie E_F bezeichnet.

²Die Masse m trägt den Index 0, um herauszustellen, daß es sich dabei um die Masse eines freien Teilchens handelt [9].

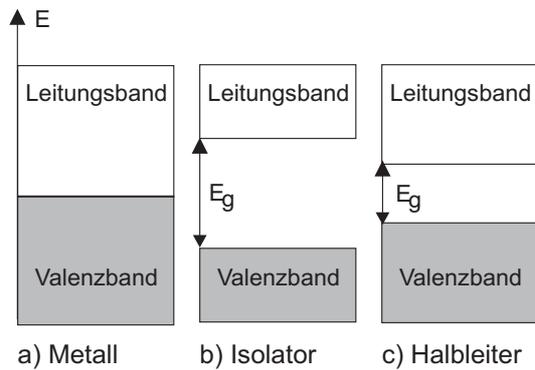


Abbildung 1.4: Darstellung der erlaubten und verbotenen Energiebereiche im Energiebändermodell. a) Bei den Metallen überlappen das Valenz- und das Leitungsband. b) Bei Isolatoren ist das Valenzband voll besetzt und vom leeren Leitungsband durch eine Bandlücke getrennt. c) In Halbleitern ist die verbotene Zone zwischen vollbesetzten Valenzband und leeren Leitungsband schmal, so daß Elektronen thermisch aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden können [51].

Mit $|\vec{k}| = k_F$ und Gleichung 1.4 ergibt sich die Fermi-Energie E_F im dreidimensionalen Potentialkasten [54] zu:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_{\text{eff}}}. \quad (1.9)$$

Im dreidimensionalen \vec{k} -Raum liegen die Zustände gleicher Energie auf Kugelschalen um den Ursprung. Die Fläche, auf der bei der Temperatur $T = 0\text{K}$ die höchsten besetzten elektronischen Zustände liegen, wird als Fermi-Fläche bezeichnet (Abb. 1.5). Für das freie Elektronengas im Potentialtopf ist diese Fermi-Fläche eine Kugelfläche [53].

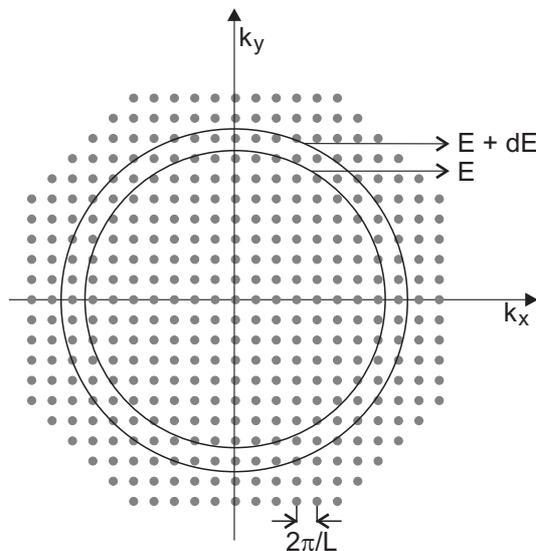


Abbildung 1.5: Die Zustände eines Elektrons im Potentialkasten lassen sich im \vec{k} -Raum durch ein Punktgitter darstellen. Wegen der beiden Spineinstellungen entspricht jeder Punkt 2 Zuständen. Für periodische Bedingungen wird der gesamte \vec{k} -Raum überdeckt. Der Abstand zwischen zwei Punkten in Achsenrichtung beträgt $2\pi/L$. Dargestellt ist hier ein Schnitt entlang der $k_x k_y$ -Ebene. Zustände gleicher Energie liegen auf Kugelschalen um den Ursprung, dargestellt für E und $E + dE$ [53].

Die Fermi-Energie trennt also besetzte und nichtbesetzte Niveaus am absoluten Temperaturnullpunkt. Mit zunehmender Temperatur steigt die Zahl der zur Verfügung stehenden Zustände an. Die Energiezustände sind zwar gequantelt, doch wegen der großen Anzahl der Zustände und den geringen Energiedifferenzen der einzelnen Niveaus können sie als quasikontinuierlich angesehen werden. Die Anzahl der Elektronenzustände dN pro Volumen, die von den Elektronen im Energieintervall $E, E + dE$ besetzt werden können, wird durch die Zustandsdichte $D(E)$ beschrieben (s. Abb. 1.6).

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2}. \quad (1.10)$$

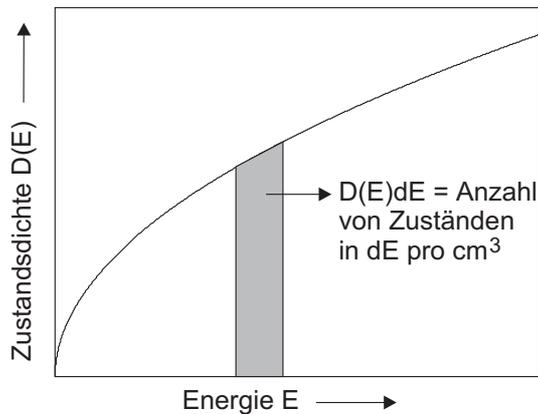


Abbildung 1.6: Zustandsdichte von Einteilchenzuständen $D(E)$ eines freien Elektronengases in Abhängigkeit von der Elektronenenergie E [53].

Die Besetzung dieser Zustände wird durch eine temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit $f(T, E)$, die Fermi-Dirac-Verteilung geregelt, da es sich bei den Elektronen um Fermionen, d. h. Teilchen mit halbzahligen Spin, handelt [53]:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/k_B T)}. \quad (1.11)$$

In Abb. 1.7 ist die Fermi-Dirac-Verteilung für verschiedene Temperaturen dargestellt.

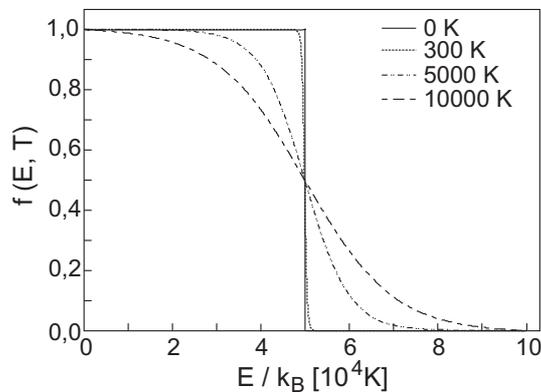


Abbildung 1.7: Fermi-Dirac-Verteilung für verschiedene Temperaturen mit $T_F = E_F/k_B = 5 \cdot 10^4 \text{K}$.

Bei $T = 0 \text{K}$ wird die Fermi-Dirac-Verteilung zur Stufenfunktion mit $f = 1$ für $E < E_F$ und $f = 0$ für $E > E_F$. Für Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes verschwindet die scharfe Kante des Fermi-Niveaus; sie weicht sozusagen auf. Damit können einige der Elektronen Energie aufnehmen und in Niveaus oberhalb der Fermi-Grenze gelangen, d. h. die Elektronen sind freibeweglich. Elektronen mit der Energie E_F bewegen sich mit dem Fermi-Impuls \vec{p}_F bzw. der Fermi-Geschwindigkeit \vec{v}_F , die sich wie folgt ergeben:

$$\vec{p}_F = m\vec{v}_F \quad \Rightarrow \quad v_F = \frac{\hbar}{m}k_F = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (1.12)$$

N ist die Gesamtzahl der erlaubten Zustände pro Volumen V .

Wird an das Metall ein äußeres elektrisches Feld der Stärke \vec{E} angelegt, so werden die Elektronen entgegen der Feldrichtung beschleunigt. Die Zahl der Elektronen mit einem \vec{k} -Vektor entgegen Feldrichtung nimmt dabei zu, die der Elektronen mit \vec{k} -Vektoren in Feldrichtung ab, d. h. der Schwerpunkt der Fermi-Kugel hat sich entsprechend verschoben. Es läßt sich ein Stromfluß beobachten [55]. Während des Stromflusses werden die Elektronen inelastisch an den Gitteratomen gestreut, wodurch die Elektronen kinetische Energie verlieren, die sie in Form von Gitterschwingungen an die Gitteratome abgeben. Eine weitere Ursache für inelastische Streuung sind außerdem Verunreinigungen und Gitterfehler; diese Streuung ist aber nicht temperaturabhängig. Nähert man sich dem absoluten Nullpunkt, so spielen die Streuungen an den Gitteratomen keine Rolle mehr. Der Widerstand wird dann nur noch durch die Gitterfehler und Verunreinigungen bestimmt (Restwiderstand).

In einem elektrischen Feld \vec{E} ist die Kraft \vec{F} auf das Elektron der Ladung $-e = -1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ gleich [53]:

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}. \quad (1.13)$$

Die Elektronen werden also zwischen zwei Stößen gemäß der Bewegungsgleichung Glg. 1.13 beschleunigt. Zum Zeitpunkt des Stoßes haben sie die Geschwindigkeit:

$$\vec{v} = \vec{v}_0 - \frac{e\vec{E}}{m}t. \quad (1.14)$$

Die über eine Vielzahl von Stößen gemittelte Geschwindigkeit ist:

$$\langle \vec{v} \rangle = \langle \vec{v}_0 \rangle - \frac{e\vec{E}}{m} \langle t \rangle. \quad (1.15)$$

Mit $\langle \vec{v}_0 \rangle = 0$ und $\langle t \rangle = \tau$ ergibt sich für die Driftgeschwindigkeit in Feldrichtung:

$$\vec{v}_D = -\frac{e\vec{E}}{m}\tau. \quad (1.16)$$

Der Term $\frac{-e\tau}{m}$ wird als Beweglichkeit μ bezeichnet. Sie gibt quasi an, wie gut die Elektronen beschleunigt werden können [55]. τ ist das zwischen zwei Stößen gemittelte Zeitintervall³. Dabei wird im Mittel zwischen zwei Stößen die Strecke $v_D\tau$ zurückgelegt. Man spricht auch von der mittleren freien Weglänge, die bei tiefen Temperaturen und sehr reinen Metallen in der Größenordnung von einigen cm liegen kann [55].

Bei n Elektronen der Ladung $-e$ pro Volumeneinheit beträgt die elektrische Stromdichte \vec{j} in einem konstanten Feld \vec{E} in Feldrichtung nach dem Drude-Modell:

$$\vec{j} = -en\vec{v}_D = \frac{e^2n\tau}{m}\vec{E} = -en\mu\vec{E} = \sigma\vec{E} \quad \text{mit} \quad \sigma = -en\mu = \frac{e^2n\tau}{m}. \quad (1.17)$$

σ ist die elektrische Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Anzahl an Ladungsträgern sowie mit zunehmender Beweglichkeit dieser Ladungsträger zu.

In dieser einfachen Modellvorstellung sind alle freien Elektronen am Stromtransport beteiligt. Dies steht aber im Widerspruch zum Pauli-Prinzip, nach dem Elektronen weit

³Wird das elektrische Feld abgeschaltet, so nimmt die Geschwindigkeit der Elektronen exponentiell mit der Abklingzeit τ ab und das System relaxiert. Damit hat τ die Bedeutung einer Relaxationszeit [53]

unterhalb der Fermi-Energie durch das Feld keine Energie aufnehmen können, da alle benachbarten, höheren Zustände bereits besetzt sind [53]. Nur Elektronen, die Zustände dicht unterhalb des Fermi-Niveaus besetzen, können aus dem Feld Energie aufnehmen und in freie, höhere Zustände angeregt werden. Es ist also nur ein Bruchteil δn der Elektronen am Ladungstransport beteiligt, welche die Energie $\epsilon = e E \tau v_D$ aufnehmen können.

$$\delta n = D(E_F)\epsilon = D(E_F)e v_D \tau E. \quad (1.18)$$

Damit ergibt sich für die Stromdichte:

$$\mathbf{j} = -e\delta n v_D = e^2 v_D^2 \tau D(E_F) \mathbf{E}. \quad (1.19)$$

Die Leitfähigkeit ist dann gegeben durch:

$$\sigma = e^2 \delta v_D^2 \tau D(E_F). \quad (1.20)$$

Mit $v_D^2 = \frac{1}{3} v_F^2$ und $v_F^2 = \frac{2E_F}{m_{\text{eff}}}$ kann die Leitfähigkeit formuliert werden zu:

$$\sigma = \frac{2}{3} e^2 \frac{E_F \tau}{m_{\text{eff}}} D(E_F). \quad (1.21)$$

Dabei wird von quasifreien Elektronen mit konstanter effektiver Masse m_{eff} ausgegangen [53].

Die Anzahl der Elektronen n , die nun tatsächlich am Ladungstransport beteiligt sind, kann durch Integration der Zustandsdichte (s. Glg. 1.10), an dieser Stelle vereinfacht formuliert als $D(E)=C \cdot E^{1/2}$, von 0 bis E_F bestimmt werden. Sie ergibt sich zu:

$$n = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{2}{3} C E_F^{3/2} = \frac{2}{3} D(E_F). \quad (1.22)$$

Damit ist $D(E_F)$ gegeben durch:

$$D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}. \quad (1.23)$$

Wird Glg. 1.23 in Glg. 1.21 eingesetzt, erhält man die Leitfähigkeit zu:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m_{\text{eff}}}. \quad (1.24)$$

Obwohl bei dieser Betrachtungsweise nur die Elektronen am Fermi-Niveau berücksichtigt wurden sind, erhält man für die Leitfähigkeit einen der Gleichung 1.17 entsprechenden Ausdruck. Statt der Elektronenmasse m geht die effektive Masse m_{eff} ein, und τ ist die Relaxationszeit der Elektronen an der Fermi-Kante.

Das Modell des freien Elektronengases erklärt recht einfach und anschaulich die gute elektrische Leitfähigkeit in Metallen. Auch andere Eigenschaften, wie die thermische Leitfähigkeit, die spezifische Wärme und die magnetische Suszeptibilität [53, 54, 55], die hier nicht diskutiert werden sollen, lassen sich gut mit diesem Modell erklären. Wird die Periodizität des Gitters berücksichtigt, so läßt sich der Unterschied zwischen Leitern, Isolatoren und Halbleitern erklären.

1.1.2 Leitfähigkeit in Halbleitern

Halbleiter zeigen bei tiefen Temperaturen Isolatoreigenschaften. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zu. Je höher die Temperatur ist, desto mehr Elektronen werden in das Leitungsband angeregt; man spricht auch von Eigenleitung oder intrinsischer Leitung.

Eigenleitung in Halbleiterkristallen

Ein typisches halbleitendes Material ist Silizium. Silizium ist ein Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems und hat die Elektronenkonfiguration $3s^2 3p^2$ (es sind nur die Valenzelektronen berücksichtigt). Indem eines der $3s$ -Elektronen in das dritte, unbesetzte $3p$ -Orbital übergeht, ändert Silizium seine Elektronenkonfiguration zu $3s^1 3p^3$. Es liegen nun vier ungepaarte Elektronen vor. Damit ist das Siliziumatom wie auch das Kohlenstoffatom vierwertig. Diese vier Valenzelektronen besetzen nun vier äquivalente Orbitale, die sich aus dem $3s$ -Orbital und den drei $3p$ -Orbitalen bilden. Man spricht auch von sp^3 -Hybridorbitalen, die auf die vier Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sind. Auf diese Weise kristallisiert Silizium im Diamantgitter, wobei jedes Siliziumatom vier nächste Nachbaratome tetraedrisch um sich angeordnet hat [57]. Alle Valenzelektronen eines jeden Siliziumatoms werden im Kristallgitter für die Bindungen benötigt, so daß am absoluten Nullpunkt keine freien Elektronen für einen Stromtransport zur Verfügung stehen. Durch thermische Anregung können Elektronen aus den Kristallbindungen herausgelöst werden. Jedes Elektron, welches aus einer Kristallbindung entfernt wird, hinterläßt dort ein sogenanntes Loch oder Defektelektron der Ladung $+e$. Elektron und Defektelektron bewegen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und in entgegengesetzte Richtung, wobei \vec{v}_e die Driftgeschwindigkeit des Elektrons, \vec{v}_h die Driftgeschwindigkeit des Loches angibt:

$$\vec{v}_e = -\frac{e\tau_e}{m_e}\vec{E}, \quad \vec{v}_h = \frac{e\tau_h}{m_h}\vec{E}. \quad (1.25)$$

Ihre elektrischen Ströme verlaufen in der gleichen Richtung, nämlich in die des angelegten elektrischen Feldes:

$$\vec{j}_e = -en\vec{v}_e = \frac{e^2n\tau_e}{m_e}\vec{E}, \quad \vec{j}_h = ep\vec{v}_h = \frac{e^2p\tau_h}{m_h}\vec{E}. \quad (1.26)$$

Für die Beweglichkeit μ der Elektronen bzw. Löcher ergibt sich:

$$\mu_e = -\frac{e\tau_e}{m_e} \quad \text{mit} \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}. \quad (1.27)$$

m_e ist die effektive Masse des Elektrons, m_h die des Loches. Die Leitfähigkeit σ ist dann durch die Summe der Beiträge von Elektronen und Löchern gegeben [54]:

$$\sigma = -en\mu_e + ep\mu_h. \quad (1.28)$$

Die Ladungsdichte der Elektronen wird dabei mit n , die der Löcher mit p bezeichnet. Die Konzentration an Elektronen im Leitungsband ergibt sich aus der Zustandsdichte, der Energie der Elektronen im Leitungsband und der Fermi-Dirac-Verteilung, die in diesem Temperaturbereich auf die Boltzmann-Verteilung vereinfacht werden kann, zu:

$$n = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-(E_c - E_F)/k_B T). \quad (1.29)$$

wobei E_c der Energie an der Leitungsbandkante entspricht [54]. Für die Konzentration der Löcher im Valenzband läßt sich ein entsprechender Ausdruck ableiten [54]:

$$p = 2 \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-(E_F - E_v)/k_B T). \quad (1.30)$$

Die Energie der Valenzbandkante ist gegeben durch E_v . Im Gleichgewichtszustand gilt dann mit $E_g = E_c - E_v$ [54]:

$$np = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} \exp(-E_g/k_B T). \quad (1.31)$$

Das Produkt aus Elektronen- und Löcherkonzentration ist somit bei gegebener Temperatur konstant (Massenwirkungsgesetz). Da das Produkt der beiden Ladungsträgerkonzentrationen unabhängig von der Verunreinigungskonzentration ist, muß bei Zugabe einer geeigneten Verunreinigung im Falle einer n-Dotierung die Konzentration n zunehmen, die Konzentration p entsprechend abnehmen [54]. Gleichung 1.31 erlaubt bei bekannten Materialparametern und bekannter Bandlücke die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration n bzw. p . Die Konzentration der Elektronen und Löcher in einem intrinsisch leitenden Halbleiter (Index i) ergeben sich dann zu:

$$n_i = p_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp(-E_g/2k_B T). \quad (1.32)$$

Die Ladungsträgerkonzentrationen n_i bzw. p_i hängen somit exponentiell von $E_g/k_B T$ ab. Aus den Gleichungen 1.29 und 1.30 kann durch Gleichsetzen das Fermi-Niveau E_F bestimmt werden [54]:

$$E_F = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \ln(m_h/m_e). \quad (1.33)$$

Für $m_e = m_h$ entspricht $E_F = \frac{1}{2}E_g$. Das Fermi-Niveau liegt also genau dann in der Mitte der Bandlücke, wenn die effektiven Massen der Elektronen und Defektelektronen gleich sind. Führt man die Berechnung für Silizium bei Zimmertemperatur durch, so ergibt sich, daß das Fermi-Niveau 13,1 meV unterhalb der Bandmitte liegt (die effektiven Massen der Elektronen und Löcher sind verschieden).

Wie erwähnt, beeinflussen Verunreinigungen die Ladungsträgerkonzentrationen in einem Halbleiterkristall. Bei der Dotierung von Halbleitern werden bewußt Fremdatome in das Silizium eingebracht, um die elektrischen Eigenschaften zu verändern.

Störstellenleitung in Halbleiterkristallen

Die Störstellenleitung in Halbleitern wie Silizium oder Germanium entsteht durch den Einbau von Fremdatomen. Dabei kann es sich um natürlich vorkommende Verunreinigungen oder gezielt eingebaute Verunreinigungen (Dotierung) handeln. Man spricht auch von extrinsischer Leitung, die im folgenden am Beispiel von Silizium diskutiert wird.

Silizium kristallisiert, wie bereits erwähnt, im Diamantgitter. Wird ein Siliziumatom im Gitter durch ein fünfwertiges Atom wie z. B. Phosphor, Arsen oder Antimon ersetzt, so nimmt dieses Dotierstoffatom einen Siliziumgitterplatz ein. Dabei bildet es vier kovalente Bindungen zu den nächsten Siliziumatomen aus. Das fünfte, verbleibende Elektron ist nur

locker gebunden und kann thermisch aktiviert in das Leitungsband übergehen [9]. Solche Fremdatome werden als Donatoren bezeichnet. Dotiert man Silizium mit einem dreiwertigen Fremdatom wie z. B. Bor, Aluminium, Gallium oder Indium, dann fehlt an dieser Stelle im Kristallgitter ein Elektron. Dieses fehlende Elektron kann durch ein Elektron eines benachbarten Siliziumatoms ersetzt werden, so daß die negative Ladung dann an einer anderen Stelle im Kristallgitter fehlt. Man spricht dann auch von einem Defektelektron oder einem Loch. In diesem Fall werden die Fremdatome als Akzeptoren bezeichnet. Durch den Einbau von Fremdatomen kann also die Konzentration freier Elektronen oder Löcher gezielt erhöht werden [54]. Bei der Dotierung mit Donatoren werden Elektronen aus den, dicht unterhalb des Leitungsbands angesiedelten, Donatorniveaus (s. Abb. 1.8 b)) in das Leitungsband übertragen, wo sie frei beweglich sind und damit einen Stromtransport ermöglichen.

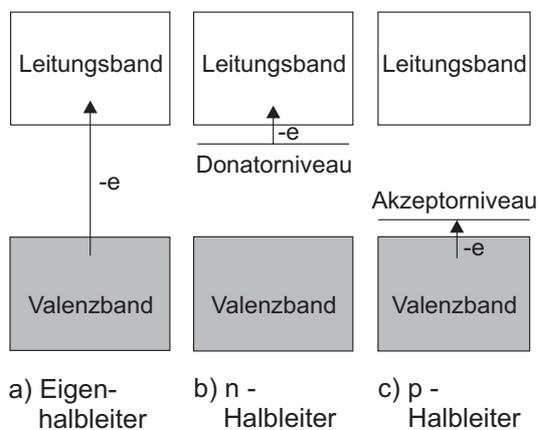


Abbildung 1.8: Bändermodell für a) Eigenhalbleiter, b) n-Halbleiter und c) p-Halbleiter nach [55].

Durch die Dotierung mit Akzeptoratomen werden Elektronen aus dem Kristallverband auf die Akzeptoren übertragen und besetzen Zustände mit Energien knapp oberhalb des Valenzbandes (Akzeptorniveau, s. Abb. 1.8 c)). Die Elektronen, die dabei auf die Akzeptoratome übertragen wurden, sind nun gebunden und nicht mehr frei beweglich. Sie hinterlassen aber im Valenzband Defektelektronen, die ihrerseits beweglich sind [55]. Überwiegt die Anzahl der Donatoratome, so gelangen durch thermische Anregung mehr freie Elektronen in das Leitungsband. Die Leitfähigkeit wird durch diese freien Elektronen bestimmt. Man spricht dann von n-Leitung. Überwiegt die Anzahl der Akzeptoratome, werden mehr Elektronen in das Akzeptorniveau angeregt. Damit entstehen mehr Löcher im Valenzband; die Leitfähigkeit wird durch die freien Löcher bestimmt. In diesem Fall bezeichnet man die Leitung als p-Leitung [9, 54, 55]. Mit Hilfe der diskutierten Modelle lassen sich die verschiedenen Leitfähigkeitsmechanismen in Metallen und Halbleitern sehr einfach und anschaulich erklären. In wieweit diese einfachen Modelle auf den Ladungstransport in intrinsisch leitfähigen Polymeren übertragbar sind, soll im folgenden Abschnitt am Beispiel von Polyacetylen diskutiert werden, da es das am besten untersuchte leitfähige Polymer ist.

1.1.3 Leitfähigkeit in Polymeren

Ziel der Herstellung leitfähiger Polymere war es, Systeme mit einem möglichst ausgedehnten π -Elektronensystem (Polyene) herzustellen, um bei hinreichender Ausdehnung möglichst hohe Bindungsdelokalisierung, hohe Elektronenbeweglichkeit und damit hohen Ladungstransport entlang der Polyenkette zu erreichen [49]. Polyacetylen ist ein Polymer mit einem solchen ausgedehnten konjugierten π -Elektronensystem.

Ein konjugiertes System besteht aus alternierend angeordneten Einfach- und Doppelbindungen. Zur qualitativen Beschreibung chemischer Bindungen dient die HMO-Theorie⁴ [58]. Dabei wird das konjugierte System als delokalisiertes Elektronensystem betrachtet. Die σ -Elektronen werden im Rahmen dieses Verfahrens vernachlässigt und nur die π -Elektronen berücksichtigt. Durch Überlappung der p-Atomorbitale entstehen über das gesamte Molekül erstreckte Molekülorbitale, wobei zwischen bindenden und antibindenden Molekülorbitalen unterschieden wird. Das höchste besetzte π -Molekülorbital wird dabei als HOMO⁵ bezeichnet und ist durch eine Bandlücke vom niedrigsten unbesetzten π -Molekülorbital getrennt, welches als LUMO⁶ bezeichnet wird. Das HOMO entspricht dabei der obersten Kante des Valenz-, das LUMO der untersten Kante des Leitungsbandes in einem Festkörper.

In einer isolierten, unendlich langen Polyenkette sollte also auf Grund der Ladungsdelokalisierung gute elektrische Leitung entlang der Kette möglich sein. Leider kann ein solcher Zustand nicht oder nur bei hohen Temperaturen erreicht werden, da Fehlstellen und Verunreinigungen in einem solchen eindimensionalen Leiter eine vollständige Delokalisierung der Elektronen verhindern; es kommt zur Separierung in Einfach- und Doppelbindungen. Valenz- und Leitungsband werden dann durch eine Bandlücke getrennt, was bei einer entsprechend großen Energiedifferenz zu Isolatoreigenschaften führt [49].

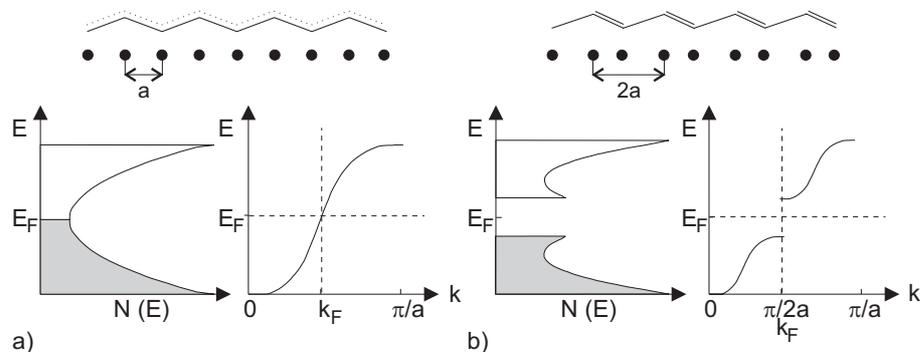


Abbildung 1.9: Dargestellt sind die Zustandsdichte und die Energie in Abhängigkeit von der Wellenzahl k für Polyacetylen im a) ungestörten Fall (delokalisiertes π -Elektronensystem und b) im verzerrten Zustand (Einfach- und Doppelbindungen alternieren) [59, 60].

In Abb. 1.9 a) ist die Zustandsdichte $N(E)$ für eine eindimensionale Kette von Atomen im Abstand a dargestellt. Das Minimum in der Bandmitte entspricht der Fermi-Kante. Die Wellenzahl k_F liegt in der Mitte der ersten Brillouin-Zone, also zwischen 0 und π/a . Wird dieses Band mit Elektronen besetzt, wäre es im Falle von Polyacetylen halb besetzt,

⁴Hückel-Molekülorbital-Theorie

⁵Highest Occupied Molecular Orbital: das höchst besetzte Molekülorbital

⁶Lowest Unoccupied Molecular Orbital: das niedrigste unbesetzte Molekülorbital

und Polyacetylen sollte ein metallischer Leiter sein. Polyacetylen verhält sich hingegen wie ein Isolator bzw. schlechter Halbleiter. Ursache dafür ist die Peierls-Verzerrung, ein typischer eindimensionaler Effekt. Die Atome einer eindimensionalen, linearen Kette rücken dabei paarweise zusammen bzw. auseinander. Im Falle des Polyacetylens kommt es zu einer Lokalisierung der Elektronen in Einfach- und Doppelbindungen. Diese Gitterverzerrung führt zu Veränderungen der Bandstruktur. In der Nähe des Fermi-Niveaus werden Zustände entfernt, die sich bei höheren und geringeren Energien ansiedeln. Im Bereich des Fermi-Niveaus entsteht also eine Bandlücke, die im Falle des Polyacetylens das voll besetzte Valenzband und das unbesetzte Leitungsband voneinander trennt (Abb. 1.9b)). Die zwischen Valenz- und Leitungsband entstandene Bandlücke zeigt sich im Absorptionsspektrum durch eine Absorption bei 1,7 eV für trans-Polyacetylen [60].

Die Peierls-Verzerrung tritt nur dann ein, wenn insgesamt ein Energiegewinn erfolgt, denn bei der Verzerrung muß Arbeit gegen die elastischen Gitterkräfte verrichtet werden [55, 60]. Ob nun der verzerrte oder der unverzerrte Zustand energetisch günstiger ist, hängt von der Temperatur ab. Bei tiefen Temperaturen wird der verzerrte Zustand günstiger sein, da dann die Gitteratome nicht so stark gegeneinander schwingen, so daß weniger Arbeit aufgebracht werden muß, um sie zusammenzurücken. Bei höheren Temperaturen hingegen schwingen die Atome sehr stark gegeneinander, es muß mehr Arbeit für die Gitterverzerrung aufgewendet werden, so daß bei hohen Temperaturen der unverzerrte Zustand energetisch günstiger sein wird [55].

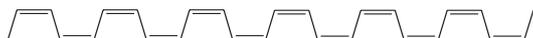
Die Peierls-Verzerrung läßt sich also durch Abkühlung hervorrufen oder aber durch Temperaturerhöhung unterdrücken. Um in konjugierten Polyenen die Peierls-Verzerrung zu unterdrücken, wäre eine Temperatur von einigen 1000°C erforderlich, was weit über den Zersetzungstemperaturen dieser Verbindungen liegt [60]. Polyene wie z. B. Polyacetylen sind also Isolatoren oder schlechte Halbleiter. Metallische Leitfähigkeit wird erst durch Oxidation oder Reduktion erreicht. Bei der Oxidation werden Elektronen aus dem vollbesetzten Valenzband entfernt und auf das Oxidationsmittel übertragen. Im Valenzband bleiben Löcher zurück, so daß ein Stromfluß möglich ist. Bei der Reduktion werden Elektronen vom Reduktionsmittel in das leere Leitungsband übertragen, die dort frei beweglich sind. In Analogie zu den Halbleitern spricht man auch im Fall der leitfähigen Polymere von Dotierung. Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen in Polyacetylen (sogenanntes Shirakawa Polyacetylen) konnte erstmals 1977 von MacDiarmid et al. gezeigt werden [7]. Die Eigenschaften leitfähiger Polymere hängen von der Herstellungsmethode ab. Dies soll im folgenden am Beispiel des Polyacetylens diskutiert werden.

Herstellung und Dotierung von Polyacetylen

Polyacetylen existiert in drei Konfigurationsisomeren, wobei das trans-transoid verknüpfte Polyacetylen das thermodynamisch stabilste ist (s. Abb. 1.10). Die cis-transoide Form des Polyacetylens ist metastabil. Sie wandelt sich bei 120°C in die stabile trans-transoide Form um. Bei dieser Umwandlung wird als Zwischenform die trans-cisoide Form durchlaufen [49].

Die Herstellung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, wobei je nach Herstellungsart und Methode die chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr unterschiedlich sein können. Als Katalysatoren kommen z. B. Ziegler-Natta-Katalysatoren, Cobalt- und Nickelkatalysatoren und Lewis-Säure-Katalysatoren [49] zum Einsatz.

cis-Polyacetylen (cis-transoid)



Polyacetylen (trans-cisoid)



trans-Polyacetylen (trans-transoid)



Abbildung 1.10: Molekülstrukturen von Polyacetylen. Das thermodynamisch stabilste Isomer ist das trans-Polyacetylen. Das cis-transoide Isomer ist metastabil und wandelt sich bei 120°C über die trans-cisoidale Form in die stabile trans-transoide Form um [49].

Da Polyketten sehr reaktiv sind, kommt es zu vielen Folgereaktionen, die wiederum zu Vernetzungen führen. Der Vernetzungsgrad, die Anzahl der Fehlstellen (sp^3 -konfigurierte Kohlenstoffatome) sowie die Konjugationslänge und Kristallinität der Polyacetylene werden durch die Reaktivität und Selektivität der bei der Herstellung eingesetzten Katalysatoren bestimmt. Bei dem Shirakawa-Verfahren wird Acetylen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren zu Polyacetylen (Shirakawa-Polyacetylen) umgesetzt. Man kann auf diese Weise Polyacetylen in Form flexibler Folien mit Filmdicken von einigen Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern herstellen [60]. Das Verhältnis von trans-Polyacetylen und cis-Polyacetylen hängt von der Temperatur ab. Bei 150°C entsteht reines trans-Polyacetylen, bei 180°C trans-Polyacetylen und cis-Polyacetylen im Verhältnis 40:60, bei -78°C zu 98% reines cis-Polyacetylen.

Polyacetylene sind aber äußerst empfindlich gegen Luftsauerstoff und zeigen daher eine geringe Stabilität an Luft, was für technische Anwendungen ein großes Problem darstellt. Dabei kann es unter Sauerstoffeinwirkung zu Vernetzung der Polyacetylenketten kommen. Es entstehen Unterbrechungen in der Konjugation. Darüberhinaus werden die Ketten unter Bildung von Carbonyl- und Hydroxylgruppen gespalten. Diese Polyacetylenketten sind von Dotiermitteln wie Jod nicht mehr dotierbar. Polyacetylenproben, die längerer Zeit Luftsauerstoff ausgesetzt sind, werden zerstört.

Im undotierten Zustand zählt Polyacetylen zu den Halbleitern. Seine intrinsische Leitfähigkeit ist geringer als die von Silizium. Erst durch Dotierung entsteht ein metallisch leitendes Polyacetylen. Bei der Dotierung handelt es sich um einen Redoxprozeß, und der Ladungstransfer ist mit der Bildung geladener Spezies verbunden. Während in anorganischen Halbleitern die Struktur unverändert bleibt, wenn ein Elektron aus dem Valenzband entfernt und in das Leitungsband überführt wird, sind in elektrisch leitfähigen Polymeren die elektronischen Anregungen von Elektronen mit einer Umordnung oder Relaxation des Gitters im Bereich der Anregung verbunden. Die strukturellen und elektronischen Änderungen führen zur Ausbildung von Defektzuständen entlang der Polymerkette. Es lassen sich, wie bei den anorganischen Halbleitern, p- und n-Dotierung unterscheiden. Bei der p-Dotierung wird ein Elektron aus dem Valenzband entfernt; ein Elektron mit ungepaartem Spin bleibt zurück. Wird ein Elektron in das Leitungsband gebracht, spricht man von n-Dotierung.

Die Dotierung von Polyacetylen kann aus der Gasphase, Schmelze, dem festem Zustand oder in Lösung erfolgen. Für die p-Dotierung kommen als Dotiermittel Halogene, AsF_5 , $AgClO_4$, $FeClO_4$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ sowie Schwefelsäure (98%) und Perchlorsäure (71%) in Frage [61]. In der Polymerkette entstehen durch die Dotierung positive Ladungen, die durch Gegenanionen, gebildet aus dem Dotiermittel, kompensiert werden [62]. Zur n-Dotierung werden starke Reduktionsmittel wie z. B. Natriumnaphthalid in Tetrahydrofuran (THF), Natrium-Kalium-Legierung oder geschmolzenes Kalium eingesetzt [61]. Polyacetylen wird

bei dieser Dotierung in ein Polycarbanion überführt, wobei zum Ladungsausgleich Metallionen in die Polymermatrix eingebettet sind.

Allerdings sind die Polyacetylenanionen sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und damit äußerst reaktiv [62]. Die Leitfähigkeiten des dotierten Materials hängen von der Art des Dotiermittels und seiner Konzentration ab. Auch das bei der Dotierung verwendete Lösungsmittel kann die Leitfähigkeit beeinflussen [61]. Mit zunehmender Dotiermittelkonzentration⁷ ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit zu beobachten, wie Abb. 1.11 für die Dotierung von trans-Polyacetylen mit AsF_5 , I_2 und Br_2 zeigt [49]. Die Leitfähigkeit ist durch die maximale Ladungsdichte auf den Polymerketten begrenzt und geht bei Dotiermittelkonzentrationen y von ca. 0,1 in einen Sättigungswert über. Kommt es zwischen Polyacetylen und Dotiermittel (z. B. Halogenen) zu Nebenreaktionen (Halogenaddition an die Doppelbindung), dann erreicht die Leitfähigkeit zunächst ein Maximum und nimmt dann aufgrund dieser Nebenreaktionen ab. Verbunden mit den Nebenreaktionen sind strukturelle Änderungen im Polymer; die Nebenreaktionen führen in diesem Fall zur Unterbrechung der Konjugation [61]. Polyacetylen kann also durch Wahl entsprechender Dotiermittel von einem Isolator oder schlechten Halbleiter in ein gut leitendes Material überführt werden.

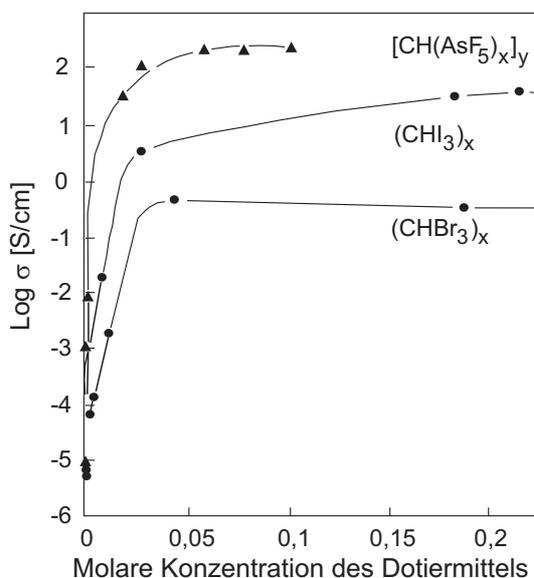


Abbildung 1.11: Leitfähigkeitsanstieg von Shirakawa-Polyacetylen, dotiert mit Arsenpentafluorid, Jod und Brom [49]. Mit steigender Dotiermittelkonzentration nimmt die Leitfähigkeit zunächst stark zu, geht dann aber in eine Sättigung über.

Im Gegensatz zum Ladungstransport in dotierten, anorganischen Halbleitern erfolgt in leitfähigen Polymeren der Ladungstransport über Konjugationsdefekte entlang der Polymerkette und zwischen den Polymerketten. Abbildung 1.12 zeigt schematisch den morphologischen Aufbau von Polyacetylen. Makromolekulare Polyacetylenketten ordnen sich zu Minikristalliten (3 bis 20 nm lang) an, die miteinander zu Fibrillen (20 bis 50 nm dick) verbunden sind. Diese Fibrillen bilden willkürlich angeordnete lose Haufen, die man auch als "Spaghetti" bezeichnet [60]. Der Ladungstransport kann innerhalb einer Polykettenkette (1–2), zwischen verschiedenen Ketten eines Kristallits (2–3), zwischen verschiedenen Kristalliten (3–4) und zwischen verschiedenen Fibrillen (5–6) erfolgen [60].

⁷Die Dotiermittelkonzentration ist definiert als das Molverhältnis y von Dotiermittel zu Kohlenstoff.

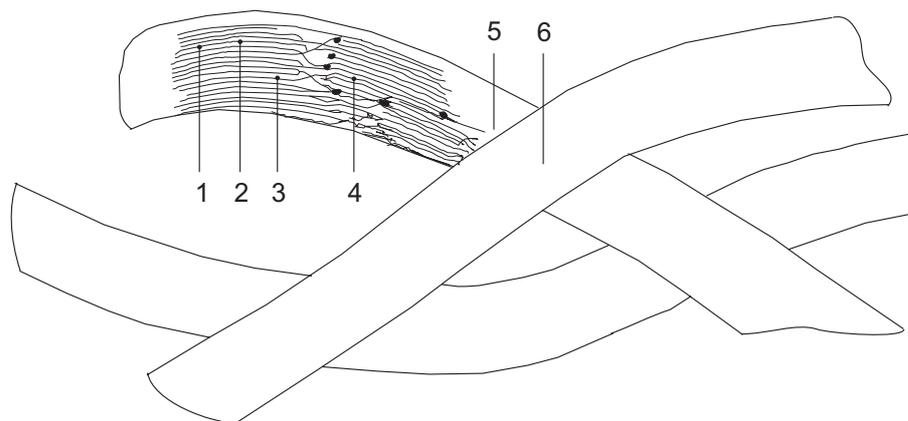


Abbildung 1.12: Schematische Darstellung der Morphologie von Polyacetylen. Makromolekulare Ketten lagern sich zu Kristalliten zusammen, die wiederum Fibrillen bilden. Der Ladungstransport kann innerhalb einer Polykette (1–2), zwischen verschiedenen Ketten eines Kristallits (2–3), zwischen verschiedenen Kristalliten (3–4) und zwischen verschiedenen Fibrillen (5–6) erfolgen [60].

Der Ladungstransport innerhalb einer Polykette wird mit Hilfe des Transports von Solitonen diskutiert. Für den Transport zwischen einzelnen Ketten, zwischen den Kristalliten und den Fibrillen müssen die Ladungsträger die Polymerketten wechseln. Dieser Transport wird durch sogenanntes Hüpfen (Hopping) oder Tunneln der Ladungsträger erklärt [60, 62]. Experimentell kann nur der Widerstand zwischen den Fibrillen ($R_{5,6}$) als Überlagerung vieler verschiedener Transportprozesse gemessen werden. Der Gesamtwiderstand wird dabei durch den Teil der Probe bestimmt, der dem Stromfluß den größten Widerstand entgegensetzt. In hochdotierten Proben ist das der Widerstand zwischen den einzelnen Kristalliten (Korngrenzen) oder zwischen den Fibrillen; in schwach dotierten Proben wird der Transport zwischen den Polymerketten bestimmend sein. Hier wird ein sogenanntes “Inter-Soliton-Hopping” diskutiert [62].

Die Leitfähigkeit in leitfähigen Polymeren läßt sich also nicht durch ein einfaches Modell erklären. Der Ladungstransport entlang einer Polyacetylenkette kann durch das Soliton-Modell beschrieben werden, da der Grundzustand des Polyacetylen entartet ist. Im folgenden Abschnitt wird das Soliton-Modell vorgestellt. In Polymeren mit nicht entarteten Grundzuständen bilden Polaronen und Bipolaronen die Grundlage für den Ladungstransport [59]. Die Bildung dieser Defekte wird im Anschluß an das Solitonmodell diskutiert. Anschließend werden weitere Modelle zur Beschreibung des Ladungstransports durch das sogenannte Hopping oder durch Tunneln, durch das Inter-Soliton-Hopping sowie durch die Bänderleitfähigkeit in hochdotiertem Polyacetylen vorgestellt.

Das Soliton-Modell

Wie bereits diskutiert, liegt in Polyacetylen ein konjugiertes Elektronensystem vor, bestehend aus alternierend angeordneten Einfach- und Doppelbindungen. Abb. 1.13 a) zeigt nochmals einen Ausschnitt aus einer Polyacetylenkette. Die Separierung der Ladung in Einfach- und Doppelbindung ist wie erwähnt eine Folge der Peierls-Verzerrung. Aber in undotiertem Polyacetylen liegen immer Konjugationsdefekte, d. h. freie Elektronen vor, die mit der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) nachgewiesen werden können (ca. 400 Elektronen pro 10^6 Kohlenstoffatome) [59]. Abb. 1.13 b) zeigt einen solchen Konjugationsdefekt in einer Polyacetylenkette. Es handelt sich dabei um einen Defekt, der ein freies

Elektron, welches in der Chemie auch als Radikal bezeichnet wird, trägt. In der Sprache der Festkörperphysik können diese Defekte auch als Solitonen (Quasiteilchen solitärer Wellen) aufgefaßt werden. Unter solitären Wellen sind Lösungen nichtlinearer Wellengleichungen zu verstehen, die bei ihrer Ausbreitung keinerlei Dispersion zeigen. Solitäre Wellen durchdringen sich ohne Veränderung von Form und Größe [63]. Theoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich Defekte in der Konjugation wie solitäre Wellen ausbreiten [62]. Wird ein freies Elektron durch Oxidation entfernt, so bleibt stattdessen eine positive Ladung oder Loch zurück (Abb. 1.13 c)). Ebenso kann durch Reduktion des Polyacetylens ein weiteres Elektron hinzugefügt werden, und es entsteht eine negative Ladung [62]. Die Defekte in der Konjugation, d. h. die Solitonen können also neutral (freies Elektron), positiv (Carbokation) und auch negativ geladen (Carbanion) sein (Abb. 1.13 d)).

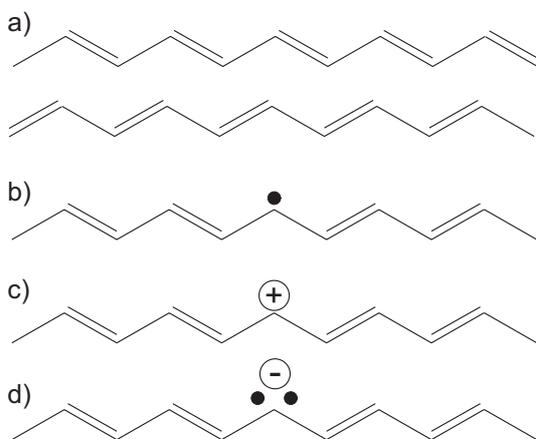
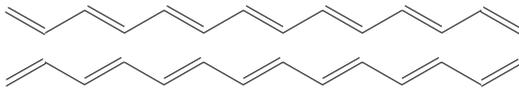


Abbildung 1.13: a) Zweifach entarteter Grundzustand des trans-Polyacetylens. b) In dotiertem Polyacetylen sind stets freie Elektronen vorhanden (neutrales Soliton oder Radikal). c) Durch Oxidation kann ein solches freies Elektron entfernt werden. Es bleibt ein positiv geladener Defekt zurück (positiv geladenes Soliton oder Carbokation). d) Durch Reduktion entsteht entsprechend ein negativ geladener Defekt (negativ geladenes Soliton oder Carbanion) [59].

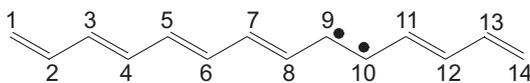
Wie erwähnt sind in undotiertem Polyacetylen stets freie Elektronen vorhanden, die jedoch mit zunehmender Dotierkonzentration verschwinden (ESR-Signal nimmt ab) [60]. Da das dotierte Polyacetylen leitfähig ist, muß der Ladungstransport über spinlose Ladungsträger, also geladene Solitonen erfolgen. Ausgehend von den natürlich vorliegenden Defekten in der Kette werden somit bei der Dotierung weitere Defekte erzeugt. Dabei können Solitonen nur paarweise entstehen, da zu ihrer Bildung Elektronenpaarbindungen aufgebrochen werden müssen. Man spricht dann von Solitonen und Antisolitonen. Abb. 1.14 a) zeigt den Grundzustand von Polyacetylen, der bei gradzahliger Anzahl von Kohlenstoffatomen im Idealfall keine Defekt hat, Abb. 1.14 b) die Bildung eines Solitons und Antisolitons, Abb. 1.14 c) die Wanderung des Solitons entlang der Kette. Dabei wird der Defekt an einem ungradzahligen Kohlenstoffatom als Soliton bezeichnet, der Defekt an einem gradzahligen als Antisoliton [59]. Die Solitonen sind entlang der Polymerkette frei beweglich, und der gesamte Defekt wandert. Die Elektronen ändern nur die Partner, nicht ihre Positionen. Dies gilt allerdings nur im Polyacetylen, da hier der Grundzustand zweifach entartet ist, d. h. die in Abb. 1.14 a) dargestellten Polyacetylene sind energetisch gleich. Die Energie des Systems hängt nicht von der Position des Solitons in der Polymerkette ab. Sie sind über mehrere Kohlenstoffatome delokalisiert. Dies führt zu einer lokalen Unterdrückung der Peierls-Verzerrung. Dabei entstehen zwischen Valenz- und Leitungsband sogenannte Midgap-Zustände, die von Solitonen besetzt werden. Die Bildung von lokalisierten Zuständen in der Bandlücke läßt sich anhand von Absorptionsspektren beobachten. Das Absorptionsspektrum von undotiertem Polyacetylen zeigt ein Maximum bei 1,7 eV.

Dies entspricht der Bandlücke zwischen LUMO und HOMO und liegt in der Größenordnung der Bandlücken einiger typischer anorganischer Halbleiter (Si: 1,14 eV, GaAs: 1,4 eV, Ge: 0,7 eV). Bei Dotierung bildet sich ein weiteres Maximum bei ca. 0,7 eV aus, das mit zunehmender Dotierung an Intensität zunimmt, wohingegen das Maximum bei 1,7 eV an Intensität verliert [49].

a) Polyacetylen



b) Bildung eines Solitons-Paares



c) Wanderung des Solitons

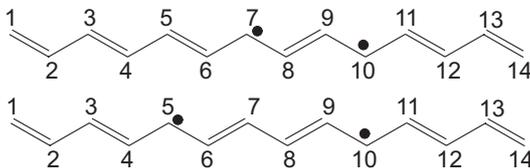


Abbildung 1.14: a) Entarteter Grundzustand des Polyacetylens. b) Durch das Aufbrechen eines Elektronenpaares einer Doppelbindung entsteht ein Solitonenpaar (Soliton und Antisoliton). Sobald sich ein Soliton auf der Kette befindet, können die Gitteratome in gradzahlig und ungradzahlig unterschieden werden. In diesem Fall ist das Soliton den ungradzahli- gen, das Antisoliton den gradzahli- gen Kohlenstoffatomen zugeordnet. c) Durch Bildung einer neuen Bindung mit dem benachbarten Elektron einer Doppelbindung kann sich das Soliton entlang der Kette fortbewegen [59].

Abb. 1.15 zeigt den Midgap-Zustand zwischen dem π - und dem π^* -Band. Dieser Zustand kann von maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden. Unabhängig von der Besetzung des Midgap-Zustandes, liegt stets eine Gitterverzerrung vor, und die Delokalisierung wird durch diese Gitterverzerrung unterbrochen. Im Falle des neutralen Solitons handelt es sich um ein freies Elektron, das an einem Gitteratom sitzt und dessen Ladung durch die positive Ladung des Kohlenstoffions (Kohlenstoffkern und Elektronenhülle) kompensiert wird (s. Abb. 1.15 a)).

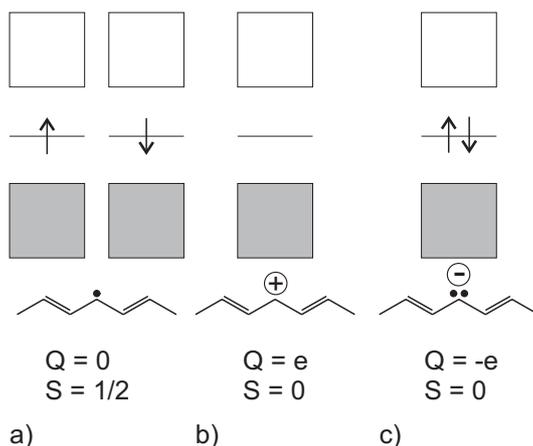


Abbildung 1.15: Durch die Bildung von Konjugationsdefekten entstehen zwischen Valenz- und Leitungsband Midgap-Zustände.

a) Bei einem neutralen Defekt wird der Midgap-Zustand mit einem Elektron besetzt. Der Spin S kann dabei $+1/2$ oder $-1/2$ betragen.

b) Im Fall eines positiven Defektes ist der Midgap-Zustand unbesetzt und der Spin Null.
c) Bei einem negativen Defekt ist der Midgap-Zustand mit zwei Elektronen besetzt, was zu einem Spin von 0 führt [59].

Durch Oxidation werden als erstes solche freien Elektronen entfernt, und es entstehen an diesen Stellen positiv geladene Defekte (s. Abb. 1.15 b)). Bei der Reduktion entstehen dementsprechend negativ geladene Defekte (s. Abb. 1.15 c)). Zusätzlich ist der Spin S der Solitonen gekennzeichnet. Ein neutrales Soliton ist ein freies Elektron mit einem Spin von

+1/2 oder -1/2; der Midgap-Zustand ist mit einem Elektron besetzt. Ein positiv geladenes Soliton entspricht einem Loch und hat keinen Spin. Der Midgap-Zustand ist nicht besetzt. Ein negatives Soliton besteht aus zwei Elektronen und hat ebenfalls keinen Spin. Der Midgap-Zustand ist mit zwei Elektronen besetzt.

Bezüglich Redoxreaktionen sind die Defekte sensitiver als der Kettenrest. Daher werden bei der oxidativen Dotierung zuerst die Elektronen aus diesen Midgap-Zuständen entfernt, bei der reduktiven Dotierung diese Zustände entsprechend zuerst besetzt.

Solitonen können außer durch chemische Dotierung (Oxidation oder Reduktion) auch photogeneriert oder aber durch Ladungsinjektion gebildet werden, wobei an dieser Stelle nur die chemische Dotierung diskutiert wird [59]. Während bei typischen Halbleitern die Dotiermittelkonzentrationen einige ppm betragen, liegen die Dotiermittelkonzentrationen in leitfähigen Polymeren wie Polyacetylen im Prozentbereich. Abbildung 1.16 zeigt in einem Gedankenexperiment die Bildung von Solitonen durch oxidative Dotierung in einer Polyacetylenkette. Durch das Dotiermittel A wird eine Elektronenpaarbindung aufgebrochen. Dabei entstehen zwei neutrale Defekte: ein Soliton S und ein Antisoliton \bar{S} .

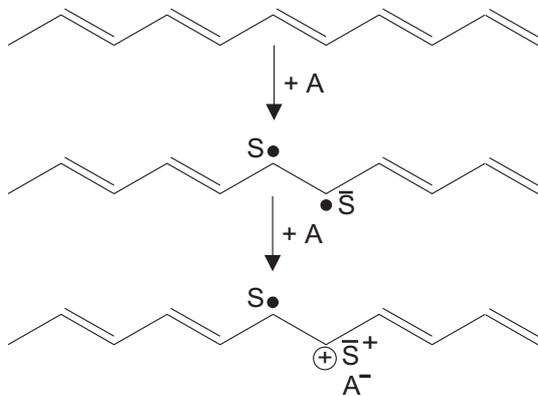
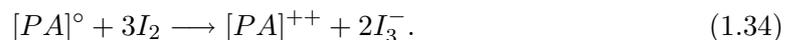


Abbildung 1.16: Bildung eines Solitons S und Antisolitons \bar{S} durch chemische Oxidation (Dotierung) von Polyacetylen [59].

Durch Elektronentransfer auf das Dotiermittelatom entsteht in diesem Fall ein positiv geladenes Antisoliton \bar{S} sowie ein neutrales Soliton S. Die Ladung des positiv geladenen Defekts wird durch das nunmehr negativ geladene Dotiermittelion kompensiert. Für die Dotierung mit Jod wird folgende Reaktion angenommen [59]:



Das dotierte Polyacetylen entspricht im Prinzip einem Salz, wobei aber nicht die aus dem Dotiermittel gebildeten Gegenionen, sondern die geladenen Defekte für den Ladungstransport verantwortlich sind. Durch das elektrostatische Feld der Gegenionen sind die geladenen Defekte nun nicht mehr so beweglich wie neutrale Defekte. Nur wenn eine hohe Konzentration an Gegenionen vorhanden ist, kann sich der Konjugationsdefekt entlang der Kette fortbewegen. Da trans-Polyacetylen das einzige Polymer mit einem zweifach entarteten Grundzustand ist, können nur im trans- Polyacetylen, Solitonen generiert werden, die entlang der Kette frei beweglich sind. Rekombination erfolgt nur beim Aufeinandertreffen von Solitonen und Antisolitonen.

Ladungstransport in Polyacetylen

Innerhalb der Polymerketten erfolgt der Ladungstransport über die Wanderung von Konjugationsdefekten (Solitonen, Polaronen und Bipolaronen). Diese Defekte entstehen, wie im vorigen Abschnitt diskutiert, bei der Dotierung von Polymeren. Bei der chemischen Dotierung muß aber berücksichtigt werden, daß bei der Dotierung neben den geladenen Solitonen auch Gegenionen entstehen. Diese können die geladenen Solitonen behindern oder sogar fixieren. So werden im Jod-dotierten Polyacetylen die positiv geladenen Solitonen durch I_3^- -Ionen vollständig gebunden. Aber trotz dieser Fixierung ist die beobachtete Leitfähigkeit sehr hoch, weil beim Dotierungsprozeß auch neutrale Solitonen gebildet werden, die sich entlang der Polyacetylenketten frei bewegen können. Passiert ein neutrales Soliton ein geladenes Soliton, kann das Elektron des neutralen Solitons über die Midgap-Zustände zu dem geladenen Soliton wandern; die Elektronen eines neutralen Solitons können also von einem Defekt zum anderen wandern [59]. Man spricht dabei auch von Intersoliton-Hopping.

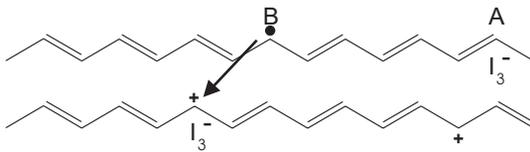


Abbildung 1.17: Geladene Solitonen sind durch Gegenionen "gefangen", aber neutrale Solitonen sind frei beweglich. Trifft ein neutrales Soliton auf ein geladenes, kann das Elektron von einem Defekt zum anderen wandern [59].

Bei sehr hoher Dotierung von Polyacetylen können die Midgap-Zustände überlappen und ein Soliton-Band bilden.

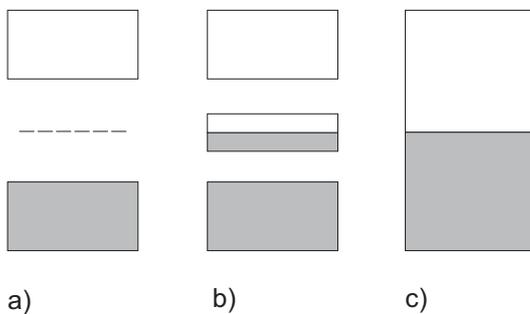


Abbildung 1.18: a) Durch die Dotierung entstehen in der Bandlücke Midgap-Zustände. b) Bei hoher Dotierung überlappen die Midgap-Zustände zu einem Soliton-Band. c) Wird die Solitonenkonzentration weiter erhöht, verschwindet die Bandlücke schließlich, da Valenz- und Leitungsband über das Soliton-Band verbunden werden [59].

Dieses wird dann zur Hälfte mit Elektronen besetzt und der Stromtransport erfolgt über Soliton-Band-Leitung (analog zur Störbandleitung in Halbleitern). Dieses Solitonband kann dann bei weiterer Zunahme der Solitondichte mit dem Valenz- und dem Leitungsband überlappen [59]. Das Soliton-Modell kann nur auf den Ladungstransport in Polyacetylen angewendet werden. Alle anderen Polymere haben nicht-entartete Grundzustände, d. h. die Grundzustände haben unterschiedliche Energien. Hier werden Defekte ausgebildet, die als Polaronen bezeichnet werden. Defekte dieser Art werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Polaronen und Bipolaronen in leitfähigen Polymeren

Im Polyacetylen ist der Grundzustand entartet. Wenn Einfach- und Doppelbindungen ausgetauscht werden, ändert sich die Energie nicht. In Polymeren wie z. B. Poly-(p-phenylen) ist das nicht der Fall. Der Austausch von Einfach- und Doppelbindungen führt von einem aromatischen System zu einem chinoiden System, wobei die chinoide Struktur eine höhere Energie hat als das aromatische System. Abb. 1.19 a) zeigt nicht-entartete Grundzustände im Poly-(p-phenylen) (Abb. 1.19 b)).

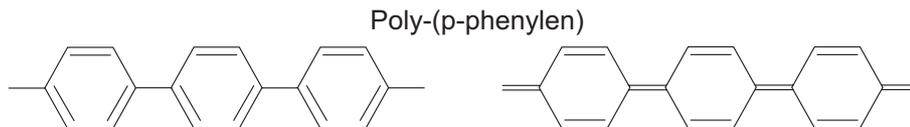


Abbildung 1.19: Nicht-entartete Grundzustände in Poly-(p-phenylen) [59].

Ein Soliton auf einer Polyacetylenkette ist, wie mehrfach erwähnt, frei beweglich; die Energie des Systems bleibt dabei unabhängig von der Position des Solitons auf der Polymerkette gleich. Im Poly-(p-phenylen) hingegen trennt ein solches Soliton zwei energetisch unterschiedliche Bereiche. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 1.20 dargestellt.

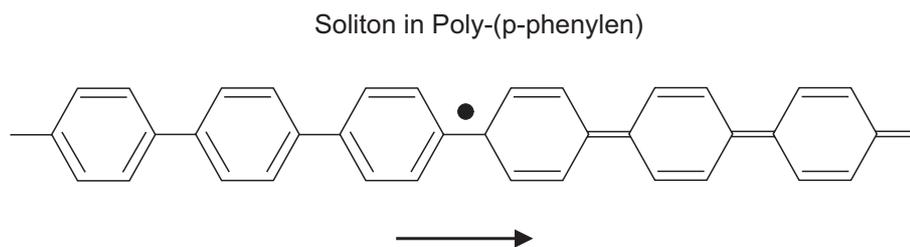


Abbildung 1.20: In Poly-(p-phenylen) trennt ein Soliton zwei Bereiche unterschiedlicher Energie. Das Soliton wird sich in Richtung höherer Energie fortbewegen, um den Bereich geringerer Energie weiter auszudehnen [59].

Das Soliton wird sich bevorzugt in Pfeilrichtung zum Kettenende hin bewegen, um den aromatischen und damit energieärmeren Bereich zu vergrößern. Zwei freie Solitonen würden beim Aufeinandertreffen rekombinieren. Liegen ein neutrales und ein positiv geladenes Soliton vor, so bewegen sich diese beiden Defekte aufeinander zu, bis die Energie des Systems minimiert ist, d. h. bis der chinoiden Teil in der Polymerkette auf eine minimale Länge reduziert ist. Beide Solitonen können nicht zu einem Elektronenpaar rekombinieren. Um solche Konjugationsdefekte zu stabilisieren, werden sogenannte Polaronen gebildet (Abb. 1.21, [59]).

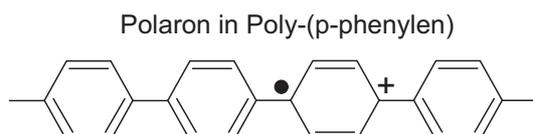


Abbildung 1.21: Zur Stabilisierung von Konjugationsdefekten werden Polaronen ausgebildet [59].

Bei einem Polaron handelt es sich um eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung, bei der eine Ladung in der sie umgebenden Matrix für eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte

sorgt, da die Elektronen die Ionenrümpfe mit sich ziehen. Die Kombination von Elektron und Verzerrungsfeld wird in Isolatoren als Polaron bezeichnet [54]. Die potentielle Energie der Ladung wird dabei herabgesetzt, ihre effektive Masse aber durch die Kopplung an das Gitter erhöht. In Ionenkristallen ist dieser Effekt aufgrund der starken Coulombschen Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Ionen sehr groß, in kovalenten Kristallen dagegen klein, da neutrale Atome nur schwach mit Elektronen wechselwirken [54]. In Polymeren entstehen Polaronen durch die Oxidation der Polymermatrix. Dabei entsteht ein Radikalkation, das durch die Deformation der Polymermatrix stabilisiert werden kann. Diese Polaronen können sich entlang der Polymerkette frei bewegen und sorgen für den Ladungstransport. Bewegen sich zwei Polaronen aufeinander zu, so können die neutralen Solitonen zu einer Bindung rekombinieren und nur die beiden positiv geladenen Solitonen bleiben übrig. Man spricht dann von einem Bipolaron (Abb. 1.22 [59]).

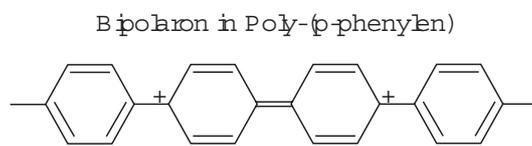
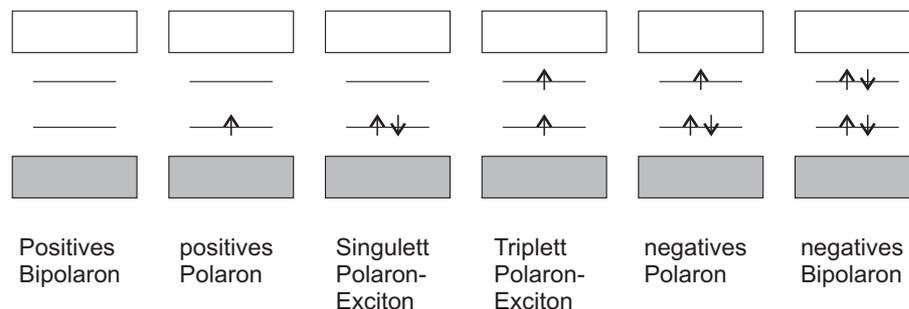


Abbildung 1.22: Zwei Polaronen können zur Stabilisierung auch ein sogenanntes Bipolaron bilden [59].

Die bei der Dotierung gebildeten positiven Ladungen können sich nur so weit nähern, wie die abstoßende Coulomb-Kraft zwischen ihnen wirksam wird. Polaronen und Bipolaronen sind also Defekte, die aus Solitonen zusammengesetzt sind. Da Polaronen sich aus zwei Solitonen zusammensetzen, sind sie durch zwei Midgap-Zustände charakterisiert. Jeder Zustand kann dabei mit maximal zwei Elektronen besetzt werden (Abb. 1.23) [59].



Zuständen sind die Elektronen nicht mehr frei beweglich. Zwischen Valenz- und Leitungsband kommt es zur Ausbildung einer sogenannten Beweglichkeitslücke [64, 65, 66]. Um am Stromtransport teilnehmen zu können, müssen die Elektronen diese Beweglichkeitslücke durch thermische Anregung überwinden. Die Beweglichkeit der Ladungsträger hängt dabei von der Anzahl der Haftstellen, deren energetischen Abstand zum Leitungsband und der Temperatur ab. Bei hohen Temperaturen ist die thermische Anregung so groß, daß zwei energetisch entartete Zustände entstehen, zwischen denen das Elektron durch die Potentialbarriere tunneln kann, ohne daß die Gitterverzerrung tunneln muß [4]. Die Elektronen können aus den lokalisierten Zuständen wieder in das Leitungsband angeregt werden [66]. Wenn die Energie der Elektronen nicht ausreicht, um sie von den Haftstellen direkt in das Leitungsband anzuregen, können die Elektronen thermisch angeregt von einem lokalisierten Zustand in den nächsten tunneln. Man spricht dann von Hopping (Phononenunterstütztes Tunneln). Die Haftstellen werden dann als Hopping-Zentren bezeichnet [66]. Man spricht auch vom Modell des “nearest neighbour hopping” [4]. Das Elektron und die Gitterverzerrung wandern gemeinsam in den nächst gelegenen Zustand. Mit zunehmender Dichte der Hopping-Zentren nimmt die Leitfähigkeit zu. Dies entspricht der Störstellenleitung in kristallinen Halbleitern. Bei tieferen Temperaturen sind nur die Zustände in der Nähe der Fermi-Niveaus besetzt. Hier erfolgt der Ladungsträgertransport nicht mehr von einem Hopping-Zentrum zum nächst gelegenen, sondern zu demjenigen Hopping-Zentrum, welches energetisch am nächsten liegt. Man spricht auch vom Modell des “variable range hopping” [66]. Dabei tunneln das Elektron und die Gitterverzerrung gleichzeitig zwischen energetisch benachbarten Zuständen [4]. Die Leitfähigkeit der intrinsisch leitfähigen Polymer hängt also deutlich von der Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit intrinsisch leitfähiger Polymer soll an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine Vielzahl von Ansätzen existiert, um die möglichen Ladungsträger in intrinsisch leitfähigen Polymeren und die damit verbunden Mechanismen des Ladungstransport zu beschreiben. Der Leitfähigkeitsmechanismus bleibt trotzdem weiterhin ungeklärt. Im Falle des Polyacetylen gelten Solitonen als Ladungsträger. Aufgrund seiner bereits diskutierten geringen Stabilität an Luft, ist die Entwicklung anderer Polymere, wie z. B. des Poly-(p-phenylens), von großer Bedeutung. Da diese im Gegensatz zu Polyacetylen einen nicht entarteten Grundzustand haben, werden als Ladungsträger Polaronen und Bipolaronen diskutiert. Polaronen und Bipolaronen werden auch in Polyanilin für den Ladungstransport verantwortlich gemacht.

1.1.4 Ladungstransport in Polyanilin

Polyanilin gehört ebenfalls zur Klasse der intrinsisch leitenden Polymere und wird durch chemische oder elektrochemische Oxidation von Anilin hergestellt (s. Kapitel 2). Es existiert in drei Oxidationsstufen, die sich durch die Strukturen in Abb.1.24 wiedergeben lassen. Diese Strukturen sind sehr vereinfacht dargestellt und lassen außer Acht, daß nicht alle Monomereinheiten redoxaktiv sind.

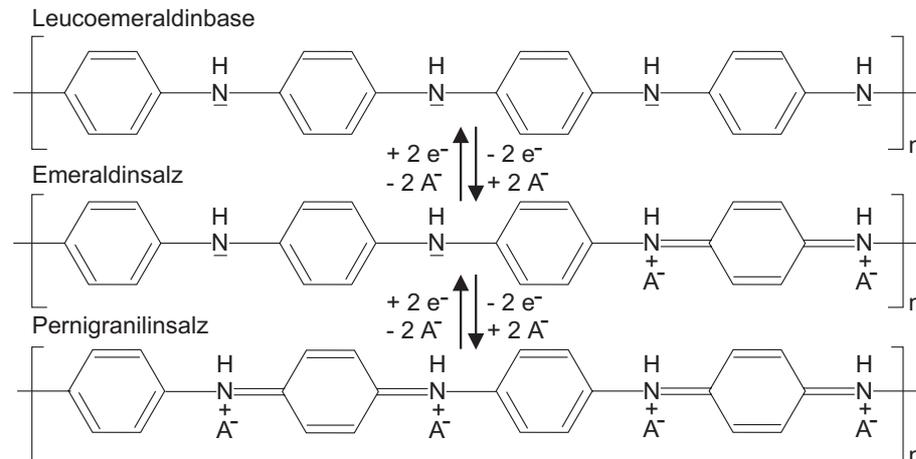


Abbildung 1.24: Polyanilin existiert in den drei Oxidationszuständen Leucoemeraldin, Emeraldin und Pernigranilin, die sich in ihrer Färbung und in ihrer Leitfähigkeit unterscheiden. Leucoemeraldin ist farblos bis hellgelb, Emeraldin grün und Pernigranilin dunkelblau gefärbt.

Dabei hängen die elektronischen und die optischen Eigenschaften (Elektrochromie) sehr stark von der Anzahl der Elektronen und der Protonen ab. Im ersten Oxidationszustand liegt Leucoemeraldin vor, welches aus benzoiden, stickstoffverknüpften Einheiten besteht und ein Isolator ist. Nach wenigen Minuten unterliegt es einer partiellen Oxidation [67] zum Emeraldin, das aus chinoiden und benzoiden Einheiten besteht. Die Leitfähigkeit von Emeraldin kann in Abhängigkeit vom Protonierungsgrad und damit abhängig vom pH-Wert des umgebenden Mediums innerhalb mehrerer Größenordnungen vom schlechten Leiter ($\sigma \leq 10^{-6} \text{ S/cm}$) bis hin zum guten Leiter ($\sigma \sim 10^2 \text{ S/cm}$) variiert werden [1, 2].

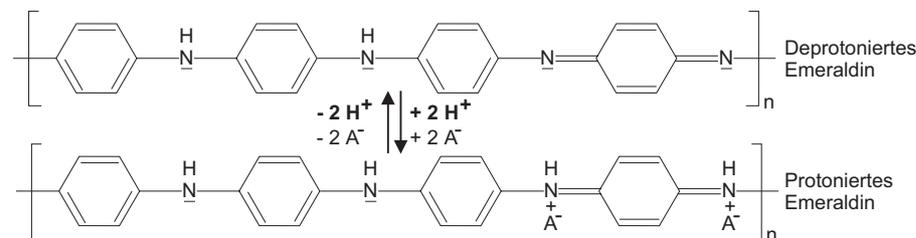


Abbildung 1.25: Die Leitfähigkeit von Emeraldin hängt vom Protonierungsgrad ab. Im protonierten Zustand ist es ein guter, im deprotonierten Zustand ein sehr schlechter Leiter. Durch den Protonierungsgrad kann die Leitfähigkeit also gesteuert werden. Damit zeigt Polyanilin pH-sensitive Eigenschaften.

Die protonierte Form des Emeraldins kann man durch Protonierung der Emeraldinbase (chemische Dotierung) oder aber durch elektrochemische Oxidation des Leucoemeraldins (elektrochemische Oxidation) herstellen. Die gute elektrische Leitfähigkeit des Emeraldins im protonierten Zustand läßt sich über das ausgedehnte, delokalisierte π -Elektronensystem verstehen, denn die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome sind an der Konjugation beteiligt. Durch Protonierung werden dem Elektronensystem Ladungen entzogen; im Polymer entstehen positive Ladungen (Abb. 1.25) und man spricht von p-Dotierung.

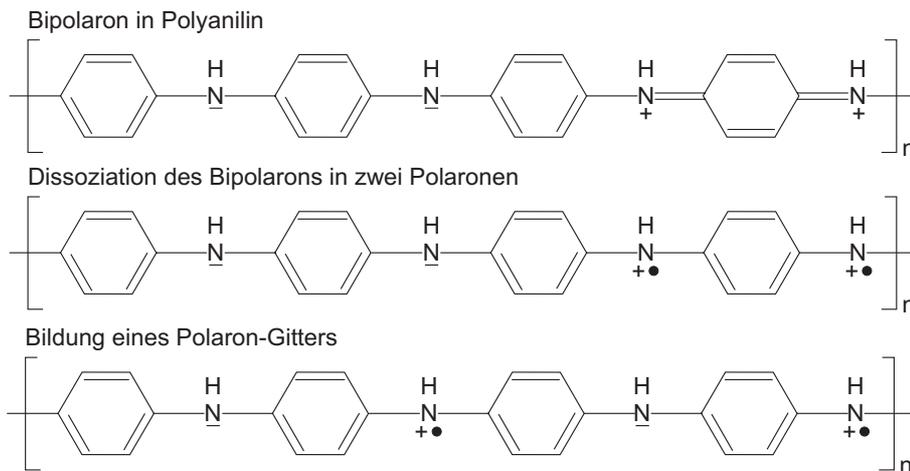


Abbildung 1.26: Im protonierten Emeraldin entstehen als Ladungsträger Bipolaronen, die in Polaronen dissoziieren können. Die einzelnen Polaronen können sich zu einem Polaron-Gitter reorganisieren [62].

Im Polyanilin werden also durch die Protonierung Polaronen und Bipolaronen erzeugt, die für den Ladungstransport in den Polymerketten verantwortlich sind (Abb. 1.26). Wird Emeraldin oxidiert, erhält man das grün- bis dunkelblaue Pernigranilin, welches wiederum ein schlechter Leiter ist. Ursache dafür ist die Verdrehung der Phenylringe gegeneinander, die bewirkt, daß die Ladung nicht mehr delokalisiert werden kann [68]. Die Leitfähigkeit von Polyanilin hängt somit vom Oxidations- und Protonierungsgrad ab. Aufgrund dieser Eigenschaften kann es als pH-sensitives Material verwendet werden. Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit der Herstellung von Polyanilin.

Kapitel 2

Grundlagen zur Polyanilinherstellung

In diesem Kapitel wird das im Rahmen dieser Arbeit als pH-sensitives Material verwendete Polyanilin vorgestellt. Nach einer Einführung und einer kurzen Rekapitulation der wichtigsten elektrochemischen Grundlagen wird die Methode zur elektrochemischen Herstellung von Polyanilinfilmen diskutiert, bevor dann auf den Polymerisationsmechanismus eingegangen wird. Im Anschluß werden Derivate des Anilins vorgestellt, die gemeinsam mit Anilin zu sogenannten "sich selbst dotierender" Polyanilinen polymerisiert werden.

Mit der Entdeckung elektrisch leitendem Polyacetylens [7] entstand gleichzeitig eine neue Materialklasse, die der intrinsisch leitenden Polymere, welche im vorigen Kapitel bereits ausführlich beschrieben wurde. Aufgrund der Luftempfindlichkeit des diskutierten Polyacetylens wurde die Entwicklung einer Vielzahl verschiedener intrinsisch leitender Polymere voran getrieben. Polyanilin stellt einen Vertreter dieser neuen, äußerst interessanten und vielversprechenden Materialklasse dar. Gegenüber anderen Polymeren zeichnet sich Polyanilin vor allem durch leichte Herstellung und gute Stabilität aus. Seine Leitfähigkeit kann durch Dotierung um mehrere Größenordnungen variiert werden. Die Dotierung erfolgt dabei aber nicht, wie bei anderen Polymeren, durch das Behandeln mit Oxidations- oder Reduktionsmitteln, sondern durch die Behandlung mit Protonensäuren. Diese besondere Eigenschaft hebt Polyanilin aus der Klasse der elektrisch leitfähigen Polymere heraus und zeichnet es als pH-sensitives Material aus, das aufgrund seiner leichten Herstellung auf verschieden strukturierten Sensoren aufgebracht werden kann. Die Herstellung kann durch chemische oder elektrochemische Oxidation einer angesäuerten Anilininlösung erfolgen. Die chemische Oxidation von Anilin erfolgt in der Regel aus salz- oder schwefelsaurer wäßriger Lösung unter Verwendung von Oxidationsmitteln wie z. B. Ammoniumpersulfat oder Ammoniumperoxodisulfat. Man erhält als Oxidationsprodukte grüne oder dunkelblaue Niederschläge, die abfiltriert und getrocknet werden können. Die auf diese Weise erhaltenen Präparate können dann z. B. zu Presslingen verarbeitet werden [1, 69, 70]. Es lassen sich auf diese Weise aber auch gut auf Glassubstraten, Plexiglas [37] oder in Polystyrolküvetten [38] haftende Polyanilinfilme herstellen. Die chemische Abscheidung kann auf beliebigen Materialien erfolgen, wohingegen die elektrochemische Abscheidung nur auf leitenden Materialien möglich ist. Mit der elektrochemische Synthese können ebenfalls

gut haftende, aber im Gegensatz zur chemischen Oxidation dünnere und geordnetere Filme [62, 71], hergestellt werden. Die elektrochemische Herstellung von Polyanilin auf beliebig strukturierten Metallelektroden, die sich bei den gegebenen Abscheidungsbedingungen inert verhalten, kann durch Anlegen eines konstanten Potentials (potentiostatisches Verfahren) oder eines zeitlich variierten Potentials (potentiodynamisches Verfahren oder auch Zyklovoltammetrie) erfolgen, wobei die potentiodynamisch erzeugten Filme jedoch eine bessere Haftung und bessere Qualität zeigen [71, 72]. Da diese Methode im Rahmen dieser Arbeit zur Polyanilinabscheidung eingesetzt wurde, wird sie im folgenden Abschnitt nach einer kurzen Rekapitulation elektrochemischer Grundlagen vorgestellt. Anschließend werden dann Einzelheiten zur Polyanilinabscheidung diskutiert.

2.1 Elektrochemische Grundlagen

Bei elektrochemischen Reaktionen werden redoxaktive Spezies durch Oxidation oder Reduktion ineinander umgesetzt, wobei der Elektronentransfer über ein chemisch inertes, leitendes Material, nämlich die Elektrode erfolgt. Betrachtet man eine Metallelektrode M, die in eine Lösung ihrer Metallionen M^{z+} (Metallionenelektrode) eingetaucht wird, so besteht zwischen diesen beiden Phasen erst dann ein elektrochemisches Gleichgewicht, wenn das elektrochemischen Potentiale μ^* des Stoffes in beiden Phasen gleich ist:

$$\mu^*(M) = \mu^*(M^{z+}). \quad (2.1)$$

Das elektrochemische Potential ist gegeben durch [73]:

$$\mu^* = \mu + zF\varphi = \mu^0 + RT \ln a + zF\varphi. \quad (2.2)$$

Dabei ist F die Faraday-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante, φ das elektrische Potential, z die Anzahl der übertragenen Elektronen und μ^0 das chemische Potential bei Standardbedingungen. a ist die sogenannte Aktivität¹ der betrachteten Ionensorte, γ der Aktivitätskoeffizient:

$$a = \gamma c. \quad (2.3)$$

Ist die Gleichgewichtsbedingung 2.1 nicht erfüllt, so setzt eine Ausgleichsreaktion ein. Im Falle einer Metallionenelektrode, setzt als Ausgleichsreaktion eine Metallabscheidung oder eine Metallauflösung ein [73]:



Dabei sammeln sich in der Lösungsgrenzschicht je nach den vorherrschenden Bedingungen positive oder negative Ladungen an, und es bildet sich eine Potentialdifferenz. Die Metallelektrode wird bereits beim Eintauchen in die Lösung aufgeladen, ohne daß eine äußere Spannung angelegt wird. Es bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht (Helmholtz-sche Doppelschicht) aus [73]. Die Galvanispannung $\Delta\varphi^0$ (Differenz der Galvanipotentialer zweier Phasen) zwischen der Metallionenzlösung und der Metallelektrode kann aus der

¹Die Aktivität ist die "wirksame" Konzentration der Ionen in einer Lösung. Ionen liegen in einer wäßrigen Lösung nicht frei vor, sondern sind von einer Hydrathülle umgeben. Dadurch sind sie weniger reaktiv als in idealer Lösung isoliert vorliegende Ionen, und die "wirksame" Konzentration ist geringer. Die Abweichung vom idealen Verhalten spiegelt sich im sogenannten Aktivitätskoeffizienten γ wieder [73].

Gleichgewichtsbedingung 2.1 für den stromlosen Fall berechnet werden. Sie ergibt sich als Gleichgewichtspotential einer Metallionenelektrode zu [73]:

$$\Delta\varphi^0 = \Delta\varphi^{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (2.5)$$

$\Delta\varphi^{00}$ wird als Standard-Galvanipotential bezeichnet und entspricht dem Unterschied der Galvanipotentiale von Elektrode und Lösung für die Aktivität $a_{M^{z+}} = 1$. Dieses Galvanipotential bezieht sich zunächst noch auf das Potential in der Lösung (φ_L) und ist einer direkten Messung nicht zugänglich, da φ_L nicht bestimmt werden kann. Bei noch zu bestimmendem Bezugspunkt gilt dann für das Gleichgewichtspotential φ_0 einer Metallionenelektrode [73]²:

$$\varphi^0 = \varphi^{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (2.6)$$

Das Gleichgewichtspotential φ_0 hängt von der Aktivität der Metallionen ab. Die Aktivität der Metallelektrode selbst ist 1 und erscheint daher nicht mehr in der Gleichung. Gleichung 2.6 wird auch als Nernstsche Gleichung und φ^{00} als Standard- oder Normalpotential bezeichnet. Zur Bestimmung dieses Potentials ist eine zweite Elektrode erforderlich, die als Bezugs- oder Referenzelektrode fungiert. Diese ist mit der zu betrachtenden Metallelektrode über ein entsprechendes Meßgerät verbunden. Da sich an dieser zweiten Elektrode ebenfalls eine Galvanispannung zwischen Lösung und Elektrode einstellt, kann in einer stromlosen Messung die Differenz zwischen den Galvanispannungen der Arbeitselektrode ($\Delta\varphi(I)$) und der Bezugslektrode ($\Delta\varphi(II)$) als Elektromotorische Kraft (EMK) E^0 eines galvanischen Elementes bestimmt werden [73]³.

$$E^0 = \Delta\varphi(I) - \Delta\varphi(II) = \varphi^0(I) - \varphi^0(II). \quad (2.7)$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß beide Elektroden in die gleiche Lösung eintauchen und sich das Potential φ_L zwischen den beiden Phasengrenzen I und II innerhalb der Lösung nicht ändert. Für eine Metallionenelektrode ergibt sich dann für die gegen eine Referenzelektrode bestimmte Elektromotorische Kraft E^0 [73]:

$$E^0 = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \quad (2.8)$$

E^{00} wird als Standard- oder Normalpotential bezeichnet. Das Gleichgewichtspotential E^0 hängt somit von der Aktivität der Metallionen ab. Diese Beziehung wird auch als Nernstsche Gleichung bezeichnet. Ändert sich die Aktivität der Metallionen in der Lösung um eine Dekade, so ändert sich das Gleichgewichtspotential um $\frac{59}{z}$ mV [73]. Befinden sich im Elektrolyten Substanzen gelöst, die durch Elektronenaufnahme oder -abgabe ineinander überführt werden können (redoxaktive Spezies), dann ergibt sich für dieses Redoxpaar die Elektromotorische Kraft zu (Nernstsche Gleichung für Redoxelektroden):

$$E^0 = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (2.9)$$

²Da hier der Bezugspunkt noch nicht bekannt ist, werden die Potentiale als solche und nicht als Differenzen angegeben

³ $\Delta\varphi(I)$ bzw. $\Delta\varphi(II)$ beziehen auf das Potential der Lösung φ_L , $\varphi^0(I)$ bzw. $\varphi^0(II)$ auf einen noch zu definierenden Bezugspunkt.

Der Index Ox kennzeichnet dabei die Substanz im oxidierten, der Index Red im reduzierten Zustand.

Die Bestimmung des Gleichgewichtspotentials bzw. der EMK ist nur gegen einen definierten Bezugspunkt möglich. Eine typische Referenzelektrode ist die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE)⁴. Sie stellt den Ursprung der elektrochemischen Potentialskala dar. Das Standardpotential φ^{00} der Wasserstoffelektrode wird dabei definitionsgemäß gleich Null gesetzt. Für die Bestimmung der Standard-EMK gilt dann:

$$E^{00} = \varphi_{\text{Messelektrode}}^{00} - \varphi_{\text{NHE}}^{00} = \varphi_{\text{Messelektrode}}^{00} \quad (2.10)$$

Damit entspricht die Standard-EMK⁵ dem Standardpotential der Meßelektrode. Mit Hilfe dieser Vergleichselektrode ist es nun möglich, von jedem Elektrodensystem das Standardelektrodenpotential zu bestimmen. Man findet sie für die gängigsten Elektrodensysteme in der elektrochemischen Spannungsreihe tabelliert [73].

Neben der Normal-Wasserstoffelektrode wird sehr oft die Kalomelektrode als Bezugs- oder Referenzelektrode eingesetzt, da sie viel einfacher in ihrer Herstellung und Handhabung ist. Hierbei handelt es sich um eine Elektrode zweiter Art⁶. Sie besteht aus Quecksilber, auf dem schwerlösliches Kalomel (Hg_2Cl_2) "schwimmt", welches geringfügig in Hg_2^{2+} und Cl^- dissoziiert und Kaliumchloridlösung als Elektrolyt. Das Standardelektrodenpotential ergibt sich mit $E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{00} = 0,2682 \text{ V}$ bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode zu:

$$\varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = \varphi_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{00} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (2.11)$$

Üblicherweise verwendet man KCl-Lösungen mit den Konzentrationen 0,1 mol/l, 1 mol/l oder aber eine gesättigte KCl-Lösung. Da die Chloridionenaktivität variiert, ändert sich auch das Bezugspotential der Kalomelektrode von 0,3337 V vs. NHE (0,1 mol/l KCl), 0,2807 V vs. NHE (1 mol/l) und 0,2415 V vs. NHE (gesättigte KCl-Lösung). Es gibt noch eine Reihe weiterer Bezugsselektroden, die an dieser Stelle aber nicht diskutiert werden sollen [73].

Die Kombination einer Meßelektrode und einer Bezugsselektrode ergibt eine elektrochemische Zelle. Die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, wird dabei grundsätzlich als Anode bezeichnet; an der Kathode erfolgt dann entsprechend die Reduktion. Wenn an den Elektroden einer elektrochemischen Zelle Reaktionen freiwillig ablaufen, liegt ein galvanisches Element vor. Die dabei zwischen beiden Elektroden gemessene Potentialdifferenz wird als elektromotorische Kraft bezeichnet.

Im Gegensatz zur galvanischen Zelle, bei der Elektrodenreaktionen freiwillig unter Stromlieferung ablaufen, erfolgt die Elektrolyse, also die elektrochemische Zerlegung einer Substanz nur bei Stromzufuhr. Die dafür erforderliche Spannung wird als Zersetzungsspannung bezeichnet. Sie liegt in der Regel in der Größenordnung von 1 bis 4 V [73]. An beiden Elektroden erfolgt ein Stoffumsatz, der nach Faraday proportional zur umgesetzten Ladung Q zwischen Elektrolyten und Elektrode ist:

$$m = \frac{MQ}{zF} = \frac{ItM}{zF}. \quad (2.12)$$

⁴Die Normal-Wasserstoffelektrode besteht aus einem platinieren Platinblech in wässriger Lösung der Protonenaktivität 1, das mit Wasserstoff von 1013,25 mbar umspült wird.

⁵Die Standard-EMK kann aus der Freien Standard-Reaktionsenthalpie berechnet werden.

⁶Elektroden zweiter Art bestehen aus einem Metall, einem schwerlöslichen Salz dieses Metalles und einer Lösung dergleichen Anionen wie im Metallsalz.

M ist die Molmasse der umgesetzten Substanz, F die Faraday-Konstante, z die Wertigkeit der Ionen und I der in der Zeit t geflossene Strom. Der mit diesem Stoffumsatz verbundene Strom wird als Faradayscher Strom bezeichnet. Da Elektronen durch die Doppelschicht hindurch zwischen Elektrode und Elektrolyt transferiert werden, spricht man auch von Durchtrittsreaktion und Durchtrittsström. Das Gleichgewicht einer elektrochemischen Zelle bei Stromfluß ist ein gestörtes Gleichgewicht. Es kommt dabei nicht nur zu einem Potentialabfall über die Elektrolytlösung, sondern auch an den Elektroden, wobei es sich bei den Elektrodenwiderständen nicht um ohmsche Widerstände handelt. Bei Stromfluß verschieben sich die Elektrodenpotentiale je nach Stromrichtung zu neuen Werten. Die Abweichung des sich bei Stromfluß neu einstellenden Potentials vom Gleichgewichtspotential φ^0 wird als Überspannung η bezeichnet:

$$\eta = \varphi - \varphi^0. \quad (2.13)$$

Im Falle einer Elektrolyse entsteht diese Überspannung an beiden Elektroden. Ursache für die Überspannung ist die endliche Geschwindigkeit für einen Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt (Durchtrittsüberspannung). Die mit der Durchtrittsreaktion verbundene Geschwindigkeit (Durchtrittsgeschwindigkeit) wird durch die Art der beteiligten Spezies, den Elektrodeneigenschaften und den Verhältnissen im Elektrolyten bestimmt. Einen weiteren Einfluß hat die Geschwindigkeit von mit der elektrochemischen Umsetzung gekoppelten Reaktionen wie z. B. Adsorption und Desorption sowie von vor- oder nachgelagerten Reaktionen. Die dabei entstehende Überspannung wird als Reaktionsüberspannung bezeichnet. Schließlich spielt auch die Geschwindigkeit des Stofftransportes aus der Lösung zur Elektrode oder umgekehrt eine Rolle. Man spricht dann von einer Diffusionsüberspannung [73].

Um das Elektrodenpotential einer Elektrode bei Stromfluß zu bestimmen, wird das Potential der Meßelektrode in einer Dreielektrodenanordnung (s. Abb. 2.1), bestehend aus der Meß- oder Arbeitselektrode (stromdurchflossen), der Gegenelektrode (stromdurchflossen) und einer Referenzelektrode, über die nur ein vernachlässigbarer Strom fließt, bestimmt.

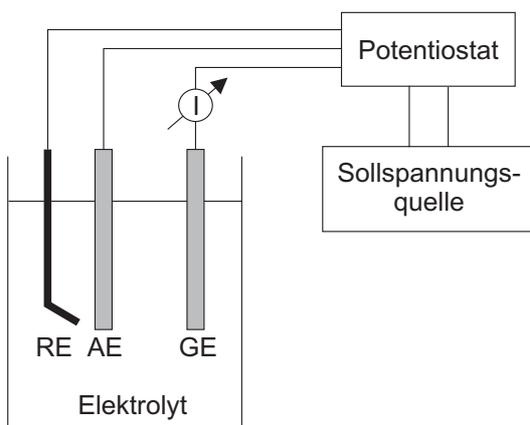


Abbildung 2.1: Typische Dreielektrodenanordnung für elektrochemische Experimente. AE ist die Arbeitselektrode, GE die Gegenelektrode und RE die Referenzelektrode. Alle drei Elektroden sind an einen Potentiostaten angeschlossen, der dafür sorgt, daß das über die Sollspannungsquelle vorgegebene Potential an der Arbeitselektrode anliegt. Der Potentiostat sorgt für ein konstantes Bezugspotential. Über die Referenzelektrode fließt nur ein minimaler Strom. Über eine Kapillare kann die Referenzelektrode dicht an die Arbeitselektrode angenähert werden. Dies verringert den Spannungsabfall über die Elektrolytlösung [74].

In der Regel werden hier Elektroden zweiter Art, wie z. B. die Kalomelektrode, als Referenzelektroden eingesetzt [73]. Neben dem Strom, der zwischen Arbeits- und Gegen-

elektrode fließt, wird nun auch das zwischen Arbeits- und Referenzelektrode anliegende Potential gemessen. Die drei Elektroden werden an einen sogenannten Potentiostaten angeschlossen, der wiederum mit einer Sollspannungsquelle (Funktionsgenerator) verbunden ist. Der Potentiostat kompensiert Potentialänderungen zwischen Arbeits- und Referenzelektrode und regelt das Potential ständig auf den vorgegebenen Sollwert ein. Die Referenzelektrode bleibt dabei stromlos; der Potentiostat sorgt dafür, daß der Strom nur zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt. Das an der Arbeitselektrode anliegende Potential bleibt dabei, unabhängig vom fließenden Strom, bei dem gewünschten Sollwert gegenüber über der Referenzelektrode (konstanter Bezugswert) [74].

Ein weiterer Vorteil der Dreielektrodenanordnung besteht darin, daß die Referenzelektrode, z. B. über eine Kapillare, dicht an die Arbeitselektrode gebracht werden kann. Auf diese Weise kann der Potentialabfall über die Elektrolytlösung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gering gehalten werden [74]. Über die Sollspannungsquelle können ein konstantes Potential (potentiostatisches Verfahren), Potentialrampen oder dreiecksförmige Potentialverläufe (potentiodynamisches Verfahren) mit beliebigen Potentialvorschubgeschwindigkeiten vorgegeben werden. Aufgezeichnet wird der resultierende Strom über die Zeit (Strom-Zeit-Kurve, Chronoamperometrie) oder über die Spannung (Strom-Spannungskurve).

Der resultierende Strom hängt vom Stoffumsatz an der Arbeitselektrode ab. Dazu müssen die redoxaktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche transportiert werden. Im einfachsten Fall erfolgt der Stofftransport der redoxaktiven Spezies aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche und umgekehrt durch Diffusion (Brownsche Molekularbewegung) der Teilchen entgegen eines Konzentrationsgefälles. Zusätzlich können die Teilchen durch natürliche oder erzwungene Konvektion (Bewegung der Teilchen aufgrund von Dichteschwankungen in der Flüssigkeit oder infolge von Rühren) transportiert werden. Weiterhin ist der Transport durch Migration denkbar, wenn die redoxaktiven Teilchen einen großen Beitrag zum Ionenstrom liefern, wenn sie also in hoher Konzentration vorliegen. Die Konvektion kann, wenn in nichtgerührter Lösung gearbeitet wird, vernachlässigt werden. Der Transport der redoxaktiven Spezies durch Migration in verdünnten Lösungen kann durch Zugabe eines sogenannten Leitsalzes in höherer Konzentration vermindert werden [73]. Die Ionen dieses Leitsalzes bewegen sich dann aufgrund von Migration durch die Lösung und übernehmen auf diese Weise den Ladungsausgleich in der Lösung. Ist der Stofftransport durch Konvektion und Migration verringert, erfolgt er im Falle einer reversiblen Reaktion nur noch durch Diffusion, wodurch der in der elektrochemischen Zelle fließende Strom diffusionskontrolliert ist. Eine elektrochemische Umsetzung kann sowohl in gerührter als auch in ruhender Lösung erfolgen.

Betrachtet wird eine reversible Redoxreaktion an einer Elektrode in gerührter Lösung, wobei zunächst nur die reduzierte Spezies in der Lösung vorhanden sein soll. Bei verschiedenen Potentialen kleiner und größer dem für die betrachtete Reaktion typischen Standardpotential E^{00} wird der Strom gemessen. Begonnen wird mit einem Potential E_1 , bei dem keine Umsetzung erfolgt. Dieses wird sprunghaft auf den nächsten gewünschten Potentialwert E_2 erhöht (s. Abb. 2.2 a)). Aus den resultierenden Strom-Zeit-Kurven werden entsprechende Stromwerte gewählt und gegen das zugehörige Potential aufgetragen (s. Abb. 2.2 b)). Man erhält den folgenden s-förmigen Strom-Spannungs-Verlauf (idealisiert) (s. Abb. 2.2 c)) [74]. Für Potentiale, die unterhalb des für die Umsetzung nötigen Oxidationspotentials liegen, läßt sich kein Stromfluß beobachten.

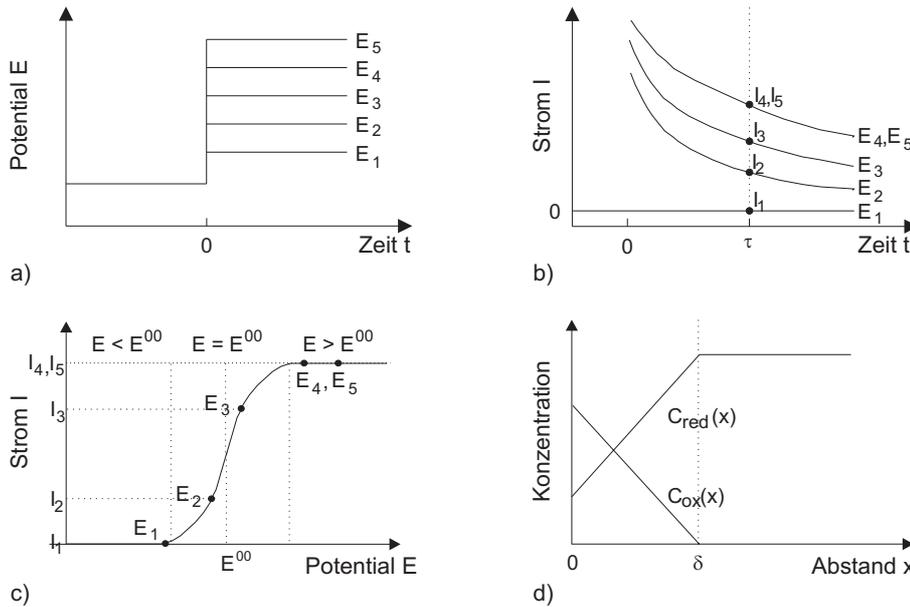


Abbildung 2.2: a) Ausgehend von einem Potential E_1 , bei dem keine Umsetzung erfolgt, wird das Potential sprunghaft auf die gewünschten Potentiale erhöht. b) Es wird dabei jeweils der Strom über die Zeit aufgetragen. Bei $t = \tau$ werden entsprechende Stromwerte entnommen und c) gegen das entsprechende Potential aufgetragen, was zu der dargestellten s-förmigen Kurve führt. d) In den zugehörigen Konzentrationsprofilen werden die Konzentrationen der einzelnen Spezies als Funktion des Abstandes x von der Elektrode ($x = 0$) aufgetragen. δ ist die Dicke der dabei ausgebildeten Diffusionsschicht [74].

Erst wenn sich das angelegte Potential dem notwendigen Oxidationspotential nähert, erfolgt eine Umsetzung der entsprechenden Spezies, und es beginnt ein Strom zu fließen, der zunächst ansteigt, um in einen konstanten Grenzstrom überzugehen, sobald das angelegte Potential viel größer als das Oxidationspotential [74] ist. Das Potential einer reversiblen Redoxreaktion ist durch die Nernstsche Gleichung gegeben⁷:

$$E = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}(x=0)}{c_{red}(x=0)}. \quad (2.14)$$

Das Konzentrationsverhältnis der redoxaktiven Teilchen ergibt sich dann zu:

$$\frac{c_{ox}(x=0)}{c_{red}(x=0)} = \exp \left[\frac{zF}{RT} (E - E^{00}) \right]. \quad (2.15)$$

Es wird bei konstanter Temperatur durch die Potentialdifferenz $E - E^{00}$ beeinflusst. Bei Potentialen, die sehr viel kleiner als E^{00} sind, befindet sich an der Elektrodenoberfläche praktisch nur die reduzierte Spezies. Mit zunehmendem Oxidationspotential nimmt der Anteil an oxidierten Spezies zu. Damit wächst auch das in Glg. 2.15 gegebene Konzentrationsverhältnis an. Mit der Bildung der oxidierten Spezies ist ein Elektronentransfer von der Lösung auf die Elektrode verbunden. Es fließt ein Strom, der entsprechend der Bildung von oxidierten Teilchen zunimmt und dann konstant bleibt. Dazu muß die zugeführte Menge an Teilchen konstant bleiben. Dies wird in diesem Fall durch das ständige Durchmischen

⁷Bei geringen Substratkonzentrationen kann die Konzentration statt der Aktivität verwendet werden.

der Lösung erreicht (Rühren). Allerdings bildet sich in Elektrodennähe eine sogenannte Diffusionsschicht aus. Hier erfolgt der Transport in erster Näherung nur durch Diffusion. Die Dicke dieser Diffusionsschicht hängt bei gegebener Zusammensetzung nur davon ab, wie stark die Lösung bewegt wird und liegt in der Größenordnung von 10-100 μm . In Abb. 2.2 d) sind die Konzentrationsprofile einer stationären Elektrode in einer gerührten Lösung dargestellt. Es wird davon ausgegangen, daß sich die Konzentrationen innerhalb der Diffusionsschicht linear mit dem Abstand von der Elektrode ändern. Man spricht dann auch von der Nernst'schen Diffusionsschicht [74]. Das Konzentrationsgefälle innerhalb dieser Schicht ist zeitlich konstant. Daraus resultiert ein zeitlich konstanter Materialfluß aus der Lösung zur Elektrode oder umgekehrt. Dieser Zusammenhang wird durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben, wobei j_M der Materialflußdichte entgegen dem Konzentrationsgradienten und D dem Diffusionskoeffizienten entspricht [74]:

$$j_M = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.16)$$

Nach Faraday (s. Glg. 2.12) ist die Menge der umgesetzten Substanz proportional der umgesetzten Ladung und damit proportional der fließenden Stromdichte j [73], so daß sich Glg. 2.16, wie folgt, schreiben läßt:

$$j = nFj_M = -nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (2.17)$$

Mit zunehmendem Potential erhöht sich der Anteil an oxidierten Spezies, während sich der Anteil an reduzierten Teilchen verringert. Der Konzentrationsgradient wird größer; damit steigt der Materialfluß zur Elektrode und somit auch der fließende Strom. Für den Fall, daß das angelegte Potential dem Standardpotential entspricht, liegen oxidierte und reduzierte Teilchen zu gleichen Anteilen im elektrodennahen Raum vor. Wird das Potential über das Oxidationspotential hinaus erhöht, so sinkt im elektrodennahen Raum die Konzentration der reduzierten Spezies auf sehr kleine Werte ab. Selbst bei einer weiteren Erhöhung des Potentials kann das Konzentrationsgefälle nur noch wenig ansteigen, und der fließende Strom geht in einen konstanten Grenzstrom, den Diffusionsgrenzstrom über. Der fließende Strom wird also durch den konstanten Materialfluß, hervorgerufen durch Diffusion in der elektrodennahen Diffusionsschicht, bestimmt, wobei die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung aufgrund der ständigen Durchmischung der Lösung konstant bleiben.

Arbeitet man in einer ruhenden Lösung, ändern sich auch die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung mit der Zeit. Das Potential wird von einem Wert E_1 , bei dem keine Umsetzung erfolgt, sprunghaft auf einen Wert E_2 im Grenzstrombereich erhöht und dann konstant gehalten (s. Abb. 2.3 a)). Parallel wird der Strom über die Zeit aufgetragen. Bei konstantem Potential wird also die Stromänderung in Abhängigkeit von der Zeit t beobachtet (Chronoamperometrie). Man erhält den in Abb. 2.3 b) dargestellten Strom-Zeit-Verlauf [74]. Der Strom nimmt mit der Zeit t ab. Bevor das Potential auf das eigentliche Oxidationspotential erhöht wird, liegt in der Lösung die umzusetzende Spezies in ihrer reduzierten Form vor. Bei dem Potential $E < E^{00}$ erfolgt keine Umsetzung; es kann kein Strom fließen. Damit bleibt auch die Lösung im elektrodennahen Raum unverändert. Sobald das Potential nun den Wert E^{00} , bei dem eine Umsetzung (Oxidation) erfolgen kann, angenommen hat, nimmt die Konzentration der reduzierten Spezies im elektrodennahen Raum ab, die der oxidierten Spezies entsprechend zu. Der Strom steigt dabei von Null

(Wert bei $t \leq 0$, $E < E^{00}$) sehr stark an, weil die reduzierte Spezies oxidiert wird. Es entsteht ein Konzentrationsgradient vor der Elektrode und damit eine Diffusionsschicht, weil die Ausgangssubstanz und das Produkt zur Elektrode diffundieren bzw. von der Elektrode wegdiffundieren. Abb. 2.3 c) stellt das Konzentrationsprofil für verschiedene Zeitpunkte t dar.

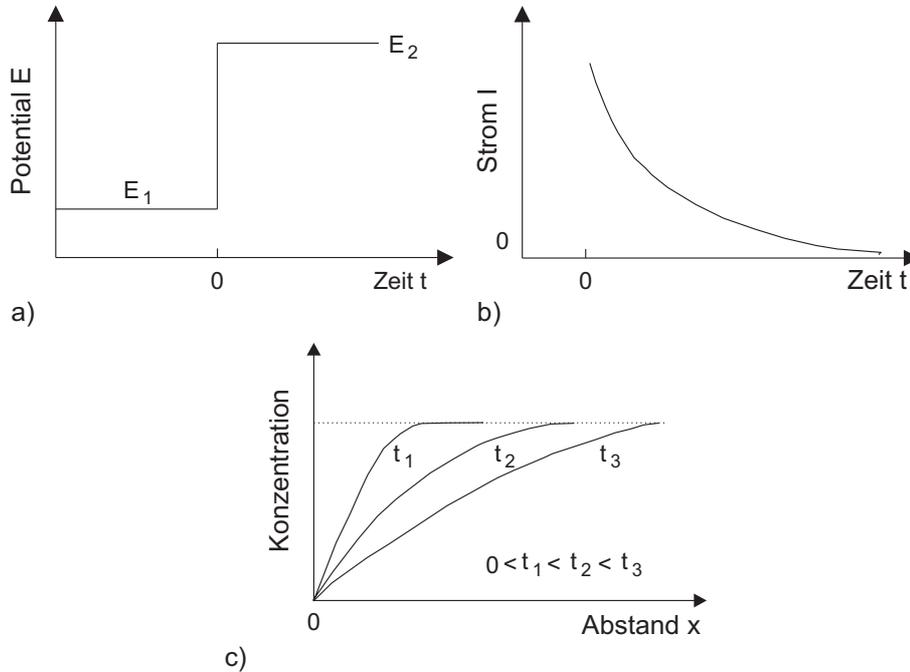


Abbildung 2.3: a) Ausgehend von einem Potential E_1 , bei dem keine Umsetzung erfolgt, wird das Potential sprunghaft auf das Potentiale E_2 erhöht. b) Der resultierende Strom nimmt mit der Zeit t ab. c) Dargestellt sind die zu verschiedenen Zeiten numerisch berechneten Konzentrationsprofile (Konzentrationen der umzusetzenden Spezies als Funktion des Abstandes x von der Elektrode) [74].

Mit zunehmender Ausbreitung dieser Diffusionsschicht verringert sich der Konzentrationsgradient, und folglich auch der Material- und der Stromfluß [74]. Die zeitliche Änderung der Konzentration wird im zweiten Fick'schen Gesetz berücksichtigt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.18)$$

Damit ist die Konzentration nun von der Zeit t und dem Ort x abhängig. Ausgehend von dieser Diffusionsgleichung kann der in Abb. 2.3 b) dargestellte Strom-Zeit-Verlauf für kleine Zeiten durch folgende Beziehung wiedergegeben werden [74]:

$$I = \frac{nFA\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}}. \quad (2.19)$$

D ist dabei der Diffusionskoeffizient der Ausgangssubstanz, c die Ausgangskonzentration derselben, A die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektrode. Diese Gleichung wird auch als Cottrell-Gleichung bezeichnet. Demnach ist das Produkt $I\sqrt{t}$ eine Konstante. Dies gilt jedoch nicht für längere Reaktionszeiten (ca. 30 bis 60 s [73]), weil sich die

Diffusionsschicht immer weiter ausdehnt; die Dicke der Diffusionsschicht nimmt also bei längeren Reaktionszeiten zu:

$$\delta_N = \sqrt{\pi Dt}. \quad (2.20)$$

Sie breitet sich nicht mehr nur senkrecht, sondern auch parallel zur Elektrodenfläche aus. Außerdem kommt es zu natürlicher Konvektion aufgrund von Dichteschwankungen im elektrodennahen Raum [74]. Diffusionskontrollierte Prozesse haben einen deutlichen Einfluß auf den zu messenden Stromfluß. Zur Untersuchung von diffusionskontrollierten Prozessen können stationäre Strom-Spannungs-Kurven oder Strom-Zeit-Kurven aufgenommen werden. Dazu wird das Potential variiert und der resultierende Strom registriert. In Abb. 2.2 c) ist dies sozusagen punktweise geschehen. Man kann den Strom aber auch in Abhängigkeit vom anliegenden Potential, welches linear mit der Zeit verändert wird, aufzeichnen und erhält direkt ein Voltammogramm. Diese Methode wird auch als "Linear Potential Sweep Voltammetry" bezeichnet. Wird das Potential dabei entsprechend einem dreiecksförmigen Verlauf variiert, erhält man ein sogenanntes Zyklovoltammogramm. Dieses Verfahren wird als Zyklovoltammetrie bezeichnet und soll im nächsten Abschnitt nach kurzer Diskussion der Linear Sweep Voltammetrie vorgestellt werden.

2.2 Potentiodynamische Verfahren

Bei den potentiodynamischen Verfahren wird das Potential linear mit der Zeit variiert, und der resultierende Strom als Funktion des Potentials aufgetragen (Voltammogramm). Man unterscheidet dabei zwischen der Linear Sweep Voltammetrie und der Zyklischen Voltammetrie.

2.2.1 Linear Sweep Voltammetrie

Betrachtet wird folgender reversibler Reduktionsprozeß:



Beginnend bei einem Potential E_i , bei dem noch keine Umsetzung erfolgt, wird das Potential linear mit der Zeit mit einer bestimmten Potentialvorschubgeschwindigkeit (Scan- oder Sweeprate) in Richtung des für die Reaktion typischen Standardpotentials E^{00} variiert. Nähert man sich diesem Standardpotential, so setzt im elektrodennahen Raum die Reduktion der Spezies "Ox" ein. Damit verbunden fließt ein kathodischer Strom. Durch die Reduktion verarmt der elektrodennahe Raum an Ausgangssubstrat (Ox). Es entsteht ein Konzentrationsgradient, so daß durch Diffusion Ausgangssubstanz zur Elektrode nachgeliefert wird. Dadurch steigt der Strom zunächst weiter an. Bei Potentialen unterhalb des Reduktionspotentials verringert sich die Konzentration des Substrates auf nahezu Null, und der Strom durchläuft sein diffusionskontrolliertes Maximum. Die an der Elektrode entstehende Diffusionsschicht breitet sich, wie bereits in Abschnitt 2.1 erläutert, immer mehr in die Lösung aus, so daß der fließende Strom abnimmt. Abbildung 2.4 zeigt den Potentialverlauf (Abb. 2.4 a)) und das resultierende Voltammogramm [75].

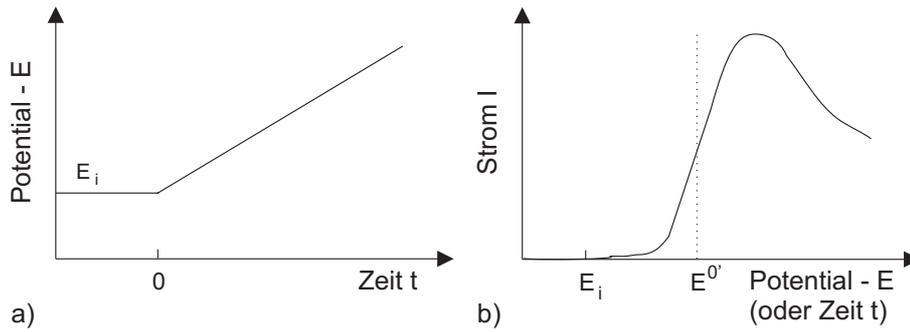


Abbildung 2.4: a) Ausgehend von einem Potential E_i , bei dem keine Umsetzung erfolgt, wird das Potential linear mit der Zeit mit einer bestimmten Potentialvorschubgeschwindigkeit v auf das gewünschte Potential erhöht. b) Dabei wird jeweils der Strom über das Potential (oder die Zeit) aufgetragen, um ein Voltammogramm zu erhalten [75].

Um den Strom eines solchen Voltammogramms zu berechnen, müssen folgende Diffusionsgleichungen:

$$\frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 C_{\text{Ox}}}{\partial x^2} \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial t} = D_{\text{Red}} \frac{\partial^2 C_{\text{Red}}}{\partial x^2}.$$

unter Berücksichtigung von:

$$I = -zFD_{\text{Ox}} \frac{\partial C_{\text{Ox}}}{\partial x} \Big|_{x=0} = -zFD_{\text{Red}} \frac{\partial C_{\text{Red}}}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (2.23)$$

und den folgenden Randbedingungen:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad x \geq 0 & \quad C_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}}^0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty & \quad C_{\text{Ox}} = C_{\text{Ox}}^0 \\ t = 0, \quad x \geq 0 & \quad C_{\text{Red}} = 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty & \quad C_{\text{Ox}} = 0 \end{aligned} \quad (2.24)$$

gelöst werden [73, 75]. D_{Ox} und D_{Red} sind die Diffusionskoeffizienten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies, C_{Ox}^0 und C_{Red}^0 die Ausgangskonzentrationen derselben, C_{Ox} und C_{Red} die sich aufgrund der Reaktion einstellenden Konzentrationen beider Spezies. Es wurde dabei vorausgesetzt, daß vor Beginn der Reaktion nur die Ausgangssubstanz (in diesem Fall die oxidierte Spezies) vorhanden ist. Ein reversibel ablaufender Prozeß kann durch die Nernstsche Gleichung beschrieben werden:

$$E = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}(0, t)}{a_{\text{Red}}(0, t)}. \quad (2.25)$$

Da aber die Aktivitätskoeffizienten meistens unbekannt sind, wird das formale Potential $E^{0'}$ angegeben⁸. Die Nernstsche Gleichung ergibt sich dann über die Einführung des

⁸Darunter ist das gemessene Potential einer Halbzelle zu verstehen, wenn oxidierte und reduzierte Spezies in solchen Konzentrationen vorliegen, daß das Verhältnis von oxidiertem zu reduziertem Spezies 1 ergibt. Das formale Potential umfaßt das Standardpotential und die Aktivitätskoeffizienten [75].

formalen Potentials zu [75]:

$$E = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}} C_{\text{Red}}} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}. \quad (2.26)$$

Das Potential wird dabei linear mit der Zeit t , d. h. mit der Geschwindigkeit v variiert. Da es sich bei der hier betrachteten Reaktion um eine Reduktion handelt, wird das Potential ausgehend von einem Anfangspotential E_i in Richtung des Standardpotentials verringert:

$$E = E_i - vt. \quad (2.27)$$

Ausgehend von der Nernstschen Gleichung und unter Berücksichtigung des zeitabhängigen Potentials ergibt sich das Konzentrationsverhältnis von oxidiertes und reduzierter Spezies zu:

$$\frac{C_{\text{Ox}(0,t)}}{C_{\text{Red}(0,t)}} = \exp \left[\frac{RT}{zF} (E_i - vt - E^{0'}) \right]. \quad (2.28)$$

Nach einigen Umformungen, die hier nicht vorgeführt werden sollen, ergibt sich zur Beschreibung des Stroms folgende Beziehung (Reduktion):

$$I = zFA C_{\text{Ox}}^0 (\pi D_{\text{Ox}} \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t), \quad \sigma = \frac{zFv}{RT} = \left(\frac{zF}{RT} \right) (E_i - E^{0'}). \quad (2.29)$$

$\chi(\sigma t)$ ist die sogenannte normierte Stromfunktion. Es handelt sich dabei um eine dimensionslose Zahl, die von σ und t abhängt. Sie beschreibt den Strom zu jedem Zeitpunkt des Voltammogramms. χ resultiert aus der numerischen Lösung eines Integrals, das bei der Umformung entsteht. Funktionswerte von χ sind als Funktion von $z(E - E_{1/2})$ tabelliert in der Literatur zu finden (z. B. [75]). Abbildung 2.5 zeigt diese Stromfunktion als Funktion von $z(E - E_{1/2})$ (Voltammogramm).

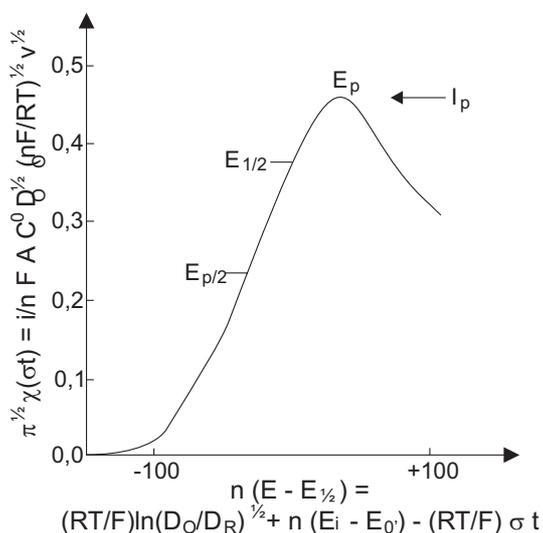


Abbildung 2.5: Allgemeines Linear Sweep Voltammogramm für die reversible Redoxreaktion $\text{Ox} + ze \rightarrow \text{Red}$. Dargestellt ist die normierte Stromfunktion $\pi^{1/2} \chi(\sigma t)$ in Abhängigkeit von $z(E - E_{1/2})$. E_p ist das Peakpotential, $E_{p/2}$ das Potential bei halber Stromhöhe, $E_{1/2}$ das Halbstufenpotential und I_p der Peakstrom [75].

$E_{1/2}$ entspricht dem aus der Polarographie bekannten Halbstufenpotential [75]. Wenn die Diffusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Spezies identisch sind, dann ist dieses Halbstufenpotential gleich dem formalen Redoxpotential [75]:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{\text{Ox}}^{1/2}}{D_{\text{Red}}^{1/2}}. \quad (2.30)$$

Die normierte Stromfunktion und damit auch der Strom selbst erreichen ein Maximum bei $z(E_p - E_{1/2}) = -28,5 \text{ mV}$ bei $\pi^{1/2} \chi_p(\sigma t) = 0,4463$. E_p ist dabei das Peakpotential. Der Peakstrom I_p ergibt sich dann zu [75] (bei 25°C):

$$I_p = 0,4463zFAC_{\text{Ox}}^0 \left(\frac{RT}{zF}\right)^{1/2} v^{1/2} D_{\text{Ox}}^{1/2} = (2,69 \cdot 10^5) z^{3/2} A D_{\text{Ox}}^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Ox}}^0 \quad (25^\circ\text{C}). \quad (2.31)$$

Das zugehörige Peakpotential beträgt [75]:

$$E_p - E_{1/2} = E_p - E^{0'} + \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \frac{D_{\text{Ox}}^{1/2}}{D_{\text{Red}}^{1/2}} = -1,109 \left(\frac{RT}{zF}\right) \quad (25^\circ\text{C}). \quad (2.32)$$

Da die im Voltammogramm erscheinenden Peaks oft sehr breit sind, ist es schwierig, das Peakpotential genau zu bestimmen. Deswegen wird oft das Potential bei halbem Peakstrom $E_{p/2}$ (Halbpeakpotential) angegeben, welches ebenfalls mit dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ zusammenhängt:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \left(\frac{RT}{zF}\right) = E_{1/2} + \frac{28}{z} \text{ mV} \quad (25^\circ\text{C}). \quad (2.33)$$

Das polarographische Halbstufenpotential liegt dabei etwa in der Mitte zwischen dem Peak- und den Halbpeakpotential [75]. Deren Abstand beträgt:

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,3 \frac{RT}{zF} = \frac{59}{z} \text{ mV} \quad (25^\circ\text{C}). \quad (2.34)$$

Für eine reversible Redoxreaktion ist das Peakpotential unabhängig von der Scanrate, mit der das Potential variiert wird. Der Peakstrom aber ist proportional zu $v^{1/2}$, da der Prozeß diffusionskontrolliert ist. Mit zunehmender Scanrate nimmt auch der fließende Strom zu. Je größer die Scanrate ist, desto weniger Zeit bleibt der Ausgangssubstanz, an der Elektrode umgesetzt zu werden, wodurch die Zone nicht so schnell an Ausgangssubstanz verarmt. Die sich bildende Diffusionsschicht ist dünner als bei kleineren Scanraten, was einen steileren Konzentrationsgradienten zur Folge hat. Damit ist der Teilchen- und auch der entsprechende Stromfluß größer. Mit zunehmender Scanrate wird aber auch der kapazitive Ladestrom (Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht) größer, da dieser direkt proportional zur Scanrate v ist. Bisher wurde von einer reversibel ablaufenden Reaktion ausgegangen, d. h. daß der Ladungstransfer so schnell erfolgt, daß sich die Konzentrationsverhältnisse entsprechend der Nernstschen Gleichung sofort einstellen können. Bei einer irreversiblen Reaktion ist das nicht der Fall. Der Ladungsdurchtritt läuft so langsam ab, daß die Nernstsche Gleichung nicht mehr gilt. Der quasireversible Fall stellt einen Übergang zwischen reversibel und irreversibel ablaufender Reaktion dar. Der Elektronentransfer ist verlangsamt, aber die Abweichungen von der Nernstschen Gleichung sind nicht so groß wie im irreversiblen Fall. Für quasireversibel und irreversibel ablaufende Reaktionen lassen sich entsprechende Beziehungen zur Beschreibung des Stroms in den dabei erhaltenen Voltammogrammen herleiten. Diese sollen hier aber nicht diskutiert werden (s. dazu weiterführende Literatur wie z. B. [75]). Wird das Potential statt in Form einer einfachen Rampe dreiecksförmig variiert, erhält man ein zyklisches Voltammogramm (Zyklovoltammogramm). Das Verfahren wird als zyklische Voltammetrie oder Zyklovoltammetrie bezeichnet und im nächsten Abschnitt vorgestellt.

2.2.2 Zykvoltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird ein dreiecksförmiger Potentialverlauf erzeugt. Auf diese Weise lassen sich die Reduktion und Oxidation in einem zyklischen Voltammogramm beobachten und aufzeichnen. Dabei kann man den dreiecksförmigen Potentialverlauf (Potentialzyklus) mehrfach hintereinander durchlaufen lassen; im Zykvoltammogramm werden dann mehrere Strom-Spannungskurven (Zyklen) aufgezeichnet. Die Dauer eines solchen Experimentes spiegelt sich dann in der Anzahl der durchlaufenen Zyklen wieder. Darstellung 2.6 zeigt den Potentialverlauf und das resultierende Zykvoltammogramm für einen Potentialzyklus.

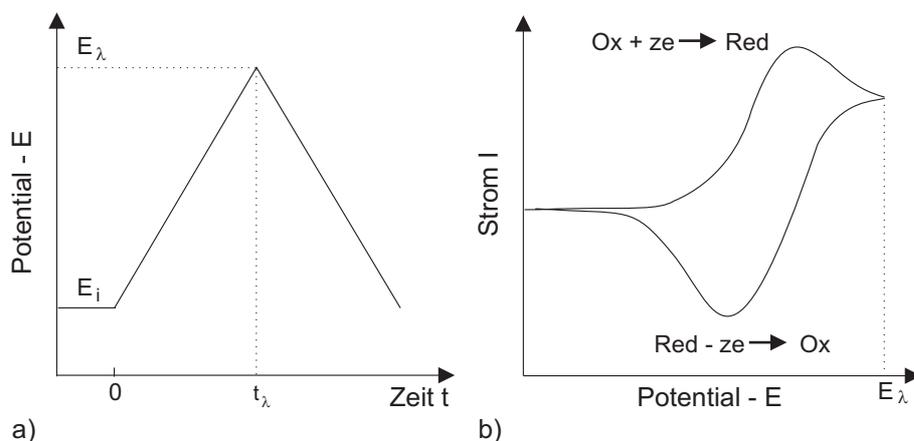


Abbildung 2.6: a) Ausgehend von einem Potential E_i , bei dem keine Umsetzung erfolgt, wird das Potential linear mit der Zeit bis zu einem Umkehrpotential E_λ erhöht und nach Erreichen des Umkehrpotentials wieder linear mit der Zeit auf den Anfangswert variiert. So erhält man einen dreiecksförmigen Spannungsverlauf. b) Wird dabei jeweils der Strom über das Potential aufgetragen, so erhält man ein Zykvoltammogramm [75].

Auch hier wird wieder von einer Reduktion ausgegangen [75]. Beginnend beim Potential E_i , bei dem noch keine Reduktion erfolgt, wird das Potential mit der Geschwindigkeit v auf den Wert E_λ gebracht. Zu Beginn der Reaktion findet noch keine Umsetzung statt. Nähert man sich dem Reduktionspotential, wird die Ausgangssubstanz reduziert, der Strom steigt und durchläuft wie in der Linear Sweep Voltammetrie ein diffusionskontrolliertes Maximum. Wird das Potential weiter variiert, nimmt der Strom wieder ab, da der elektrodennahe Raum an Ausgangssubstanz verarmt ist und nicht genügend Substanz durch Diffusion nachgeliefert werden kann. Bis zu diesem Punkt entspricht dieses Experiment der bereits beschriebenen Linear Sweep Voltammetrie. Beim Erreichen des Umkehrpotentials E_λ wird das Potential nun wieder in Richtung des Anfangspotentials verändert. Dabei wird zunächst noch Ausgangsmaterial potentialbedingt im sinkenden Maße reduziert. Gleichzeitig erfolgt die Oxidation der im Hinlauf gebildeten Spezies "Red" ab. Je mehr sich das Potential dem Oxidationspotential nähert, desto mehr Spezies "Ox" entsteht; der Strom durchläuft bei Erreichen des Oxidationspotentials ein diffusionskontrolliertes Minimum und nimmt danach wieder ab, da sich auch hier die Diffusionsschicht in das Medium hinein ausbreitet und nicht mehr ausreichend Material für die Oxidation zur Verfügung gestellt wird. Die mathematische Beschreibung für den reversiblen Prozeß entspricht der

im vorigen Abschnitt dargestellten, d. h. für den kathodischen Stromverlauf I_k gilt (25°C):

$$I_k = zFAC_{Ox}^0 (\pi D_{Ox} \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t), \quad \sigma = \frac{zFv}{RT} = \left(\frac{zF}{RT} \right) (E_i - E^{0'}) \quad (2.35)$$

mit dem Peakstrom I_{pk} :

$$I_{pk} = 0,4463zFAC_{Ox}^0 \left(\frac{RT}{zF} \right)^{1/2} v^{1/2} D_{Ox}^{1/2} = (2,69 \cdot 10^5) z^{3/2} A D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} C_{Ox}^0. \quad (2.36)$$

Für den anodischen Strom I_a und den Peakstrom I_{pa} gelten dann entsprechend die Beziehungen (25°C):

$$I_a = zFAC_{Red}^0 (\pi D_{Red} \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t), \quad \sigma = \frac{zFv}{RT} = \left(\frac{zF}{RT} \right) (E_i - E^{0'}). \quad (2.37)$$

mit:

$$I_{pa} = 0,4463zFAC_{Red}^0 \left(\frac{RT}{zF} \right)^{1/2} v^{1/2} D_{Red}^{1/2} = (2,69 \cdot 10^5) z^{3/2} A D_{Red}^{1/2} v^{1/2} C_{Red}^0. \quad (2.38)$$

Im Falle einer reversiblen Reaktion nimmt das Verhältnis der Peakströme den Wert 1 an [75]:

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1. \quad (2.39)$$

Das Problem bei der Bestimmung der Peakströme besteht darin, daß der Strom mit dem Erreichen des Umkehrpotentials nicht wieder auf Null zurückfällt. Der Peakstrom für den kathodischen Peak muß gegen eine neue, zu bestimmende Nulllinie gemessen werden. Diese neue Nulllinie kann nach folgender empirischer Formel bestimmt werden [75]:

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = \frac{(I_{pa})_0}{I_{pc}} + \frac{0,485(I_\lambda)_0}{I_{pc}} + 0,086. \quad (2.40)$$

$(I_\lambda)_0$ ist der Strom beim Umkehrpotential E_λ , $(I_{pa})_0$ der auf die ursprüngliche Nulllinie bezogene anodische Peakstrom. Abb. 2.7 zeigt eine entsprechend dieser Beziehung ermittelte Nulllinie [73].

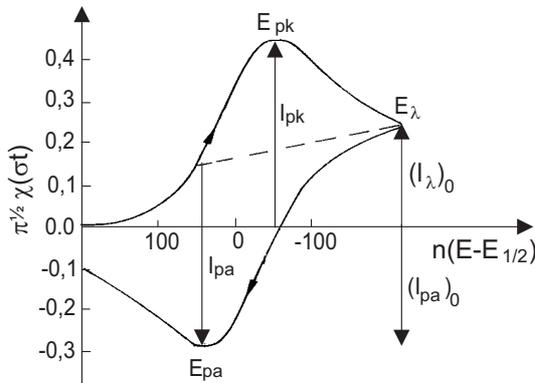


Abbildung 2.7: Dargestellt ist die Stromfunktion für eine reversible Redoxreaktion. Da der Strom beim Erreichen des Umkehrpotentials E_λ noch nicht auf Null zurückgegangen ist, wird eine neue Nulllinie bestimmt, auf die der Strom I_{pa} bezogen wird. $(I_{pa})_0$ ist der Peakstrom bezogen auf die ursprüngliche Nulllinie, $(I_\lambda)_0$ der Strom beim Umkehrpotential [73].

Erst wenn vor Änderung der Scanrichtung des Potentials am Umkehrpotential solange

gewartet wird, bis der Strom auf Null zurückgegangen ist, erhält man einen anodischen Stromverlauf, der dem kathodischen nach Spiegelung an der Potentialachse und an der Senkrechten $n(E-E_{1/2})$ entspricht [75]. In diesem Fall wird sämtliche Spezies im elektrodennahen Raum umgesetzt, bis keine umzusetzende Spezies mehr vorhanden ist. Wenn keine Substanz mehr nachgeliefert werden kann, versiegt auch der Stromfluß. Je dichter zum Reduktionspotential das Umkehrpotential gewählt wird, um so mehr Substanz ist im elektrodennahen Raum noch vorhanden, die trotz geänderter Scanrichtung noch reduziert werden kann, so daß zunächst noch ein kathodischer Strom fließt. Zu den Peakströmen I_{pa} und I_{pc} lassen sich die zugehörigen Peakpotentiale E_{pa} und E_{pc} angeben. Das formale Redoxpotential $E^{0'}$ liegt dabei genau zwischen diesen Peakpotentialen und stimmt bei identischen Diffusionskoeffizienten für Ox und Red mit dem Halbstufenpotential überein [75]

$$E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} = E_{1/2}. \quad (2.41)$$

Zusätzlich läßt sich hier noch der Abstand zwischen dem Peakpotential des anodischen und dem des kathodischen Peaks bestimmen, wobei bei schnellem Ladungstransfer (Nernstsche Bedingungen) gilt [75]:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 2,3 \frac{RT}{zF} = \frac{59}{z} \quad (25^\circ\text{C}). \quad (2.42)$$

ΔE_p ist ein Maß für die Reversibilität des Ladungstransfers und hängt geringfügig vom Wert des Umkehrpotentials ab, bleibt aber in einer Größenordnung von $\frac{59}{n}$ mV [75]. Mit Hilfe der Zyklovoltammogramme lassen sich anhand folgender Kriterien reversible, irreversible und quasireversible Reaktionen unterscheiden [73]. Ein reversibler Redoxprozeß (ungehemmter Ladungstransfer) ist diffusionskontrolliert. Das Verhältnis der Peakströme ist 1 und von der Scanrate unabhängig, mit der das Potential variiert wird. Die Differenz zwischen den zugehörigen Peakpotentialen ΔE_p ist ebenfalls unabhängig von der Scanrate und hat einen Wert von etwa $\frac{59}{n}$ mV. Sie wird geringfügig vom Umkehrpotential beeinflusst. Der Peakstrom ist proportional zur Wurzel der Scanrate. Bei einem irreversiblen Prozeß (Ladungsaustausch nur für die Hinreaktion möglich) ist der Peakstrom ebenfalls proportional zur Wurzel der Scanrate. Das zugehörige Zyklovoltammogramm hat keinen Rücklaufpeak. Je nach Potential läuft nur die anodische oder kathodische Durchtrittsreaktion mit ausreichender Geschwindigkeit ab. Für ein quasi-reversibles Redoxsystem beträgt die Differenz der Peakpotentiale etwa $\frac{59}{n}$ mV. Sie nimmt aber mit steigender Scanrate zu. Der Peakstrom nimmt mit der Wurzel der Scanrate zu. Im idealen Fall kann das Verhältnis der Strompeaks ebenfalls eins betragen.

Mittels der Zyklovoltammetrie lassen sich aber nicht nur durch die Umsetzung in der Lösung vorhandener redoxaktiver Spezies Redoxsysteme charakterisieren, sondern auch redoxaktive Materialien auf Elektroden immobilisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieses Verfahren zur Abscheidung von Polyanilinfilmen auf Platin- und Goldelektroden sowie mikrostrukturierten Elektroden genutzt. Details zur elektrochemischen Abscheidung von Polyanilin, wie z. B. der Polymerisationsmechanismus und die verschiedenen Oxidationsstufen werden nun im nächsten Abschnitt vorgestellt.

2.2.3 Elektrochemische Abscheidung von Polyanilin

Die elektrochemische Abscheidung von Polyanilinfilmen kann potentiostatisch (z. B. [76]) oder potentiodynamisch (z. B. [76]) erfolgen, wobei letztere Methode bevorzugt eingesetzt wird, da sie zu geordneteren und besser haftenden Filmen führt. Die elektrochemische Abscheidung kann auf verschiedenen leitfähigen Materialien wie Platin [77], Gold [78] und ITO [79], auf Halbleitermaterialien wie Silizium und den Cadmiumchalcogeniden erfolgen [80]. Als Abscheidungsmedien kommen wässrige Lösungen von Schwefelsäure [76, 77, 78, 81], Salzsäure [82, 81], Perchlorsäure [81, 83], Salpetersäure [81], aber auch organische Lösungsmittel wie Acetonitril [84] in Frage. Das Wachstum wird bestimmt durch die Anilinkonzentration [85], Temperatur [86], Scanrate [87, 88], der Elektrodenbeschaffenheit und ihrer Oberflächenrauigkeit [72], Art der vorhandenen Gegenionen [89], dem pH-Wert [81] sowie dem Potentialbereich, bei dem die Abscheidung durchgeführt wird. Im folgenden wird nur die Abscheidung in saurer wässriger Lösung diskutiert. Geschwindigkeitsbestimmend bei der elektrochemischen Abscheidung ist die Oxidation des Anilins zum Radikalkation, welches dann zu einem freien Radikal deprotoniert werden kann (s. Abb. 2.8) [84, 90, 91, 92, 93, 94].



Abbildung 2.8: Geschwindigkeitsbestimmend ist die Bildung des Radikalkations durch die Oxidation von Anilin. Dieses wird deprotoniert, wobei ein freies Radikal entsteht [94, 84, 91].

Durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung eines freien Anilinradikals mit einem Anilinradikalkation kann das Dimer des Anilins (p-Aminodiphenylamin, p-ADAP) gebildet werden (s. Abb. 2.9) [84, 91, 92, 93, 94].

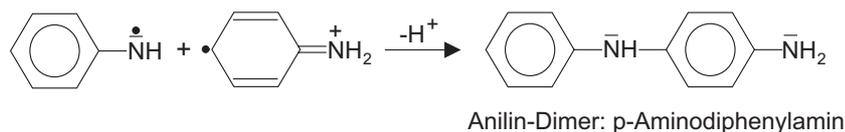


Abbildung 2.9: Durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung der oxidierten Anilin-Monomere entsteht das Dimer p-Aminodiphenylamin [94].

Die Kopf-Schwanz-Verknüpfung oder auch p(ara)-Verknüpfung erfolgt bevorzugt, aber nicht ausschließlich.

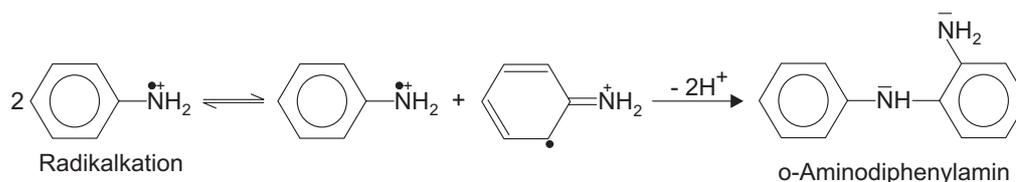


Abbildung 2.10: Durch ortho-Verknüpfung des Nitreniumkations mit einem zweiten Anilinmolekül entsteht das orthoverknüpfte Anilin-Dimer, das o-Aminodiphenylamin [62].

Das zweite Anilinmolekül kann auch an die Ortho-Position des Radikals addiert werden (s. Abb. 2.10) [62, 76]. Die weitere Erläuterung des Polymerisationsmechanismus' wird hier nur für das p-verknüpfte Dimer fortgesetzt. Dieses kann aufgrund des +I-Effektes und des +M-Effektes der Phenylgruppe bei einem geringeren Potential oxidiert werden als das Anilin. Das Oxidationspotential der Oligomere nimmt dabei in der Reihenfolge Monomer, Dimer, Trimer usw. ab [95]. Im nächsten Reaktionsschritt wird also das Dimer zu einem Chinondiimin-Derivat oxidiert. Dieses bildet unter Protonenabgabe wieder ein Nitreniumion (s. Abb. 2.11).

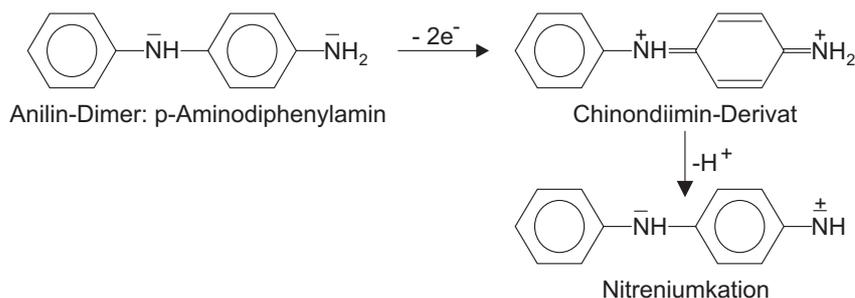


Abbildung 2.11: Das Dimer wird zum Chinondiimin-Derivat oxidiert, das unter Protonenabgabe zum Nitreniumkation weiterreagiert [94].

Dieses Nitreniumion kann elektrophil an ein weiteres Anilinmolekül addieren und auf diese Weise unter Protonenabspaltung ein Trimer bilden (s. Abb.2.12).

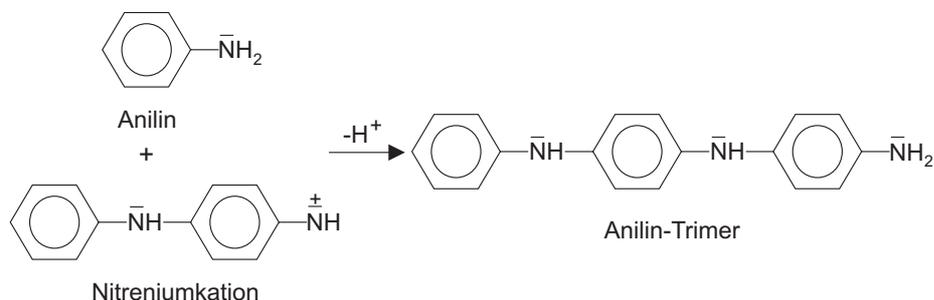


Abbildung 2.12: Das Nitreniumkation reagiert mit einem weiteren Anilinmolekül zum Trimer [94].

Im weiteren Reaktionsverlauf kann sich dann durch Oxidation des Trimers und Deprotonierung ein weiteres Anilinmolekül anlagern, so daß ein Tetramer entsteht. Durch wiederholte Anlagerung von Anilinmolekülen entsteht auf diesem Wege Polyanilin [94]. Ausgehend von dem Nitreniumion kann das Tetramer aber auch durch die elektrophile Addition zweier Anilindimere gebildet werden [96]. Zu Beginn der Abscheidung ist die Anilinkonzentration in der Lösung ausreichend hoch, so daß die Polyanilinbildung über die Kopplung von Anilin an das Nitreniumion dominierend sein wird. Bei abnehmender Anilinkonzentration nimmt die Reaktion der beiden Anilindimere zum Tetramer an Bedeutung zu. Nach diesem Polymerisationsmechanismus sind Protonen am Polyanilinwachstum beteiligt. Nicht berücksichtigt ist der Einfluß des pH-Werts und der Einfluß der in der Abscheidungslösung enthaltenen Anionen, die aber ebenfalls an der Polymerisation (Ladungskompensation) und Ausbildung der Redoxsysteme beteiligt sind [76, 78, 81, 97]. Zur elektrochemischen

Abscheidung der Polyanilinfilme wird die Zyklovoltammetrie eingesetzt. Wie im vorigen Abschnitt diskutiert, wird in der Zyklovoltammetrie an der Arbeitselektrode ein dreieckförmiger Spannungsverlauf angelegt und der resultierende Strom gegen das Potential in einem Zyklovoltammogramm aufgetragen. Im Falle der Polyanilinabscheidung werden mehrere solcher Zyklen hintereinander durchlaufen. Das resultierende Zyklovoltammogramm besteht also aus mehreren übereinander liegenden Zyklen, wobei der Strom mit jedem Zyklus zunimmt, da ja die umgesetzte Stoffmenge mit zunehmender Zeit (Anzahl der Zyklen) größer wird. Die Oxidation von Anilin zu Polyanilin erfolgt in der Regel in einem Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $0,8\text{ V}$ oder $0,9\text{ V}$ vs. SCE bei mittleren Scanraten ($50 - 150\text{ mV}$). Das während der ersten Wachstumszyklen aufgenommene Zyklovoltammogramm hat folgende Form, wobei nur der erste und der letzte (sechste) Zyklus im Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $0,85\text{ V}$ vs. SCE (Scanrate 50 mV/s) dargestellt werden (s. Abb.2.13).

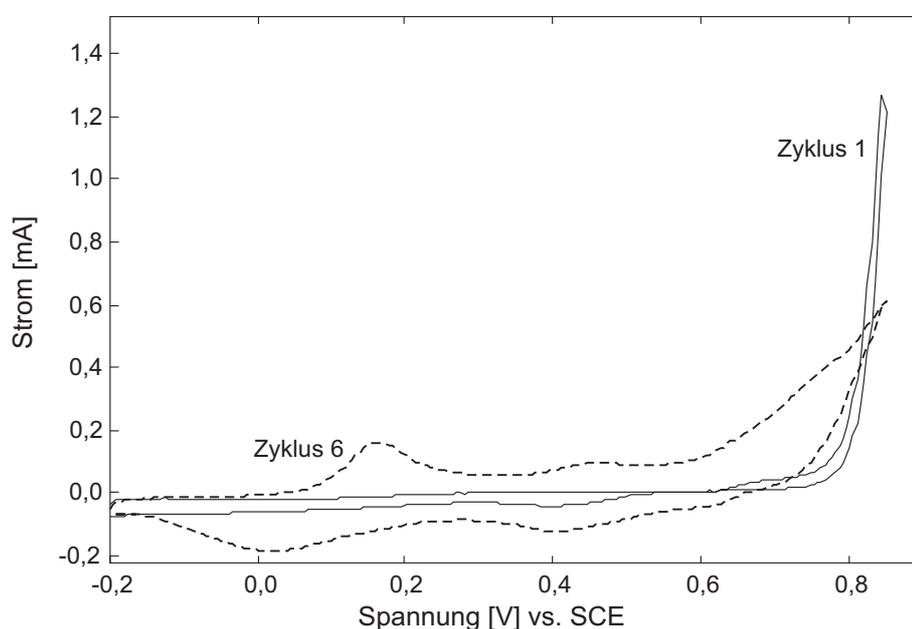


Abbildung 2.13: Gezeigt werden der erste und der sechste Zyklus, aufgenommen während des ersten Abscheidungsschritts im Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $0,85\text{ V}$ vs. SCE, Scanrate 50 V/s . Die Abscheidung erfolgte auf einer Platinelektrode ($d = 5\text{ mm}$) aus einer Lösung von $0,1\text{ M}$ Anilin in $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei 20°C .

Die Abscheidung erfolgte hier auf einer Platinelektrode ($d = 5\text{ mm}$) aus einer Lösung von $0,1\text{ M}$ Anilin in $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei 20°C . Der erste Zyklus zeigt einen sehr stark ausgeprägten Peak bei $0,85\text{ V}$ vs. SCE. Bei diesem Potential erfolgt die Oxidation von Anilin zum genannten Radikalkation. Nach einigen Zyklen verschwindet dieser Peak und der Film wächst bei geringeren Potentialen weiter, weil die Oligomere bei geringeren Potentialen als das reine Anilin oxidiert werden. Der Film wächst autokatalytisch weiter, wie in Abbildung 2.14 gezeigt. Hier wurde die Abscheidung bei einem Umkehrpotential von $0,8\text{ V}$ vs. SCE fortgesetzt. Alle anderen aufgeführten Parameter wurden beibehalten. Das Zyklovoltammogramm zeigt zwei deutlich ausgeprägte Peakssysteme mit formalen Redoxpotentialen von 86 mV und 726 mV vs. SCE. Demnach liegt Polyanilin in drei Oxidationsstufen vor. Das erste Peakssystem kennzeichnet den Übergang vom reduzierten Leucoemeraldin (gelb)

zum partiell oxidierten Emeraldin (grün), das zweite den Übergang vom Emeraldin zum vollständig oxidierten Pernigranilin (dunkelblau)⁹.

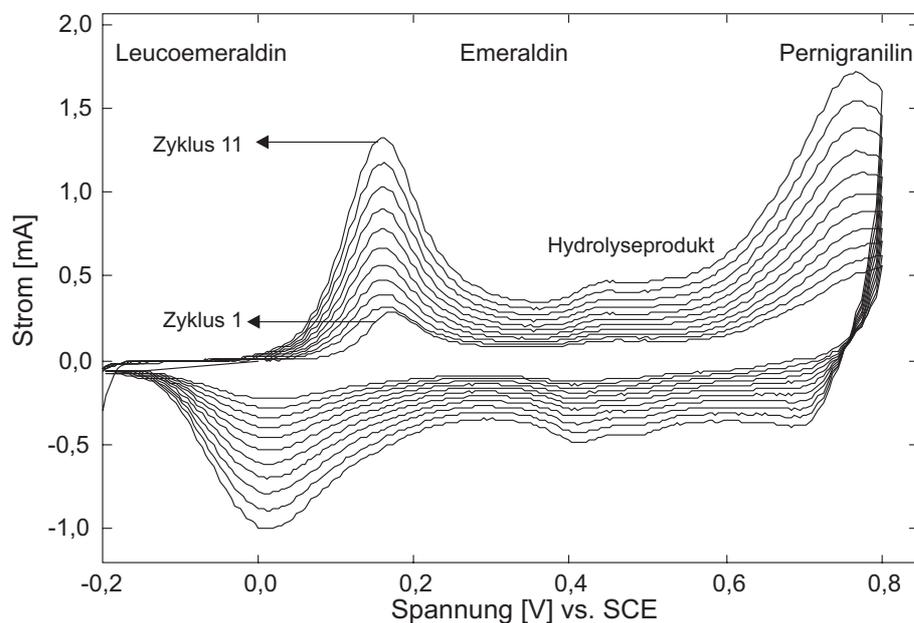


Abbildung 2.14: Die Abscheidung von Polyanilin wird im zweiten Schritt bei einem Umkehrpotential von 0,8 V vs. SCE fortgesetzt. Daraus resultiert das dargestellte Zyklovoltammogramm. Es wurde über eine Dauer von 11 Zyklen abgeschieden. Für das erste Redoxsystem ergibt sich ein formales Redoxpotential E' von 86,1 mV, für das zweite ein Redoxpotential E'' von 726,6 mV.

Das im mittleren Potentialbereich sehr schwach ausgeprägte Peaksystem wird Neben- und Hydrolyseprodukten des Polyanilins zugeordnet, wobei in erster Linie die Systeme Benzochinon/Hydrochinon bzw. p-Aminophenol/Benzochinonimin diskutiert werden [87, 99]. Diese säurekatalysierte Hydrolyse setzt bei Potentialen größer 0,8 V vs. SCE ein (Überoxidation des Polyanilins), so daß mit zunehmendem Umkehrpotential dieses Peaksystem immer deutlicher in Erscheinung tritt. Kontrovers dazu wird die Ausbildung von Phenazin-Strukturen für das Auftreten des mittleren Peaksystems diskutiert [100]. Die Polyanilinabscheidung und die Hydrolyse des abgeschiedenen Filmes laufen in Konkurrenz zueinander ab. Entscheidend bei der potentiodynamischen Polyanilinabscheidung ist, daß der bereits auf der Elektrode gebildete Film bei Potentialen kleiner 0,7 V vs. SCE Ruhephasen unterliegt, in denen er sich im Verlauf der Reduktion strukturell reorganisieren kann. Beim anschließenden Oxidationszyklus wird zunächst das bereits auf der Elektrode befindliche Material oxidiert, bevor dann bei Potentialen größer 0,7 V vs. SCE das eigentliche Wachstum, d. h. die Oxidation und Addition von vor der Elektrode befindlichen Monomeren oder Oligomeren erfolgt. Daran schließt sich die Reduktion des auf der Elektrode befindlichen Polyanilins an. Auf diese Weise erhält man einen auf der Elektrode gut haftenden Polyanilinfilm. Die Morphologie von dickeren Polyanilinfilmen ist wie auch im Polyacetylen (s. Abb. 1.12) auch durch fibrillenartige Strukturen gekennzeichnet (s. Abb. 2.15).

⁹Die Oxidationszustände des Polyanilins sind unterschiedlich gefärbt; man spricht auch von Elektrochromie. Dieses Verhalten kann über das Potential und über den pH-Wert kontrolliert werden [98] und erlaubt die Anwendung von Polyanilins in elektrochromen Displays [16].

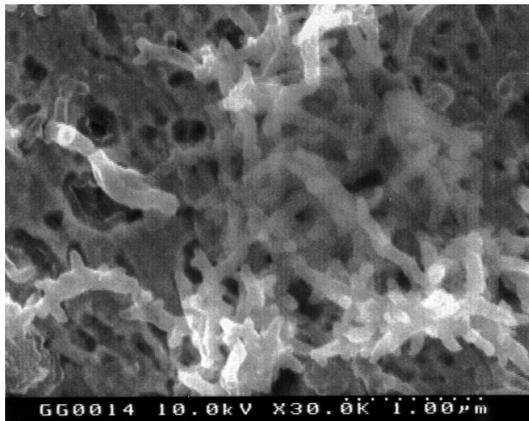


Abbildung 2.15: Ein elektrochemisch hergestellter Polyanilinfilm auf Platin zeigt die für diese Polymere typische Fibrillenstruktur.

Zunächst bildet sich eine dünne, globuläre Schicht (ca. 200 nm) aus, die bei weiterem Filmwachstum nach einer Übergangsphase in eine fibrinogen Form übergeht. Im weiteren Verlauf der Polymerisation überwiegt das Fibrillenwachstum [45]. Seine strukturellen und damit auch mechanischen Eigenschaften hängen von der Filmdicke ab [45], die über die umgesetzte Ladung [72, 76, 101] oder die Stromstärke des ersten anodischen Peaks [96] kontrolliert werden kann.

Wie in Abschnitt 1.1.4 diskutiert, ist die Leitfähigkeit des Emeraldins vom pH-Wert des umgebenden Mediums abhängig. Die Leitfähigkeit nimmt bei einer Änderung des pH-Werts von pH 2 auf pH 4 um 10 Dekaden zu. In diesem pH-Bereich reagiert Polyanilin also äußerst empfindlich auf pH-Wert-Änderungen. Im pH-Bereich von pH 0 bis pH 2 und von pH 4 bis pH 7 ändert sich die Leitfähigkeit allerdings nicht [1, 2].

Durch die gemeinsame Abscheidung des Anilins mit seinen Carbonsäure- bzw. Sulfonsäurederivaten wird eine Erweiterung des pH-Bereichs bis in den neutralen Bereich (pH 7) erwartet, weil in der Literatur aufgrund von zykovoltammetrischen Untersuchungen eine Redoxaktivität bis ca. pH 8 oder 9 festgestellt wurde [88, 102]. Diese Anilinderivate werden nun im folgenden Abschnitt behandelt.

2.2.4 Derivate des Anilins

Durch die Einführung einer aciden Gruppe (z. B. Sulfonsäure- oder Carboxylgruppe) in das Polyanilingerüst sollten die elektrischen Eigenschaften des Polyanilins deutlich verändert werden. Man erhält sogenannte "sich-selbst-dotierende" Polyaniline [102]. Sulfonierte Polyaniline lassen sich recht einfach aus auf chemischem Wege hergestellter Emeraldinbase durch deren Behandlung mit rauchender Schwefelsäure herstellen [103, 104]. Das dabei entstehende sulfonierte Emeraldin kann aus der Reaktionslösung abfiltriert, getrocknet und weiterverarbeitet werden. Das sulfonierte Emeraldin liegt in seiner protonierten Form vor, und die Sulfonsäuregruppen befinden sich an den Benzolringen. Die Strukturen werden, wie in Abb. 2.16 gezeigt, angegeben, wobei nur die Hälfte der Phenylringe sulfoniert ist, so daß sich ein stabiles semichinoides Polymer bilden kann [103, 104].

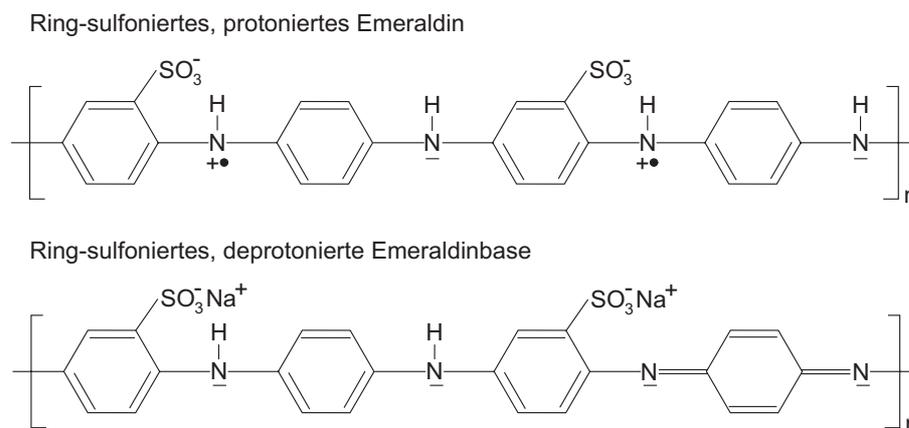


Abbildung 2.16: Durch die Behandlung von Emeraldin mit rauchender Schwefelsäure erhält man das ringsulfoniertes, protoniertes Emeraldin, welches durch Lösen in Natronlauge in die entsprechende deprotonierte Form überführt werden kann [103].

Der “Selbst-Dotierungs-Mechanismus” kann folgendermaßen erklärt werden. Ausgehend von Emeraldin mit semichinoiden Einheiten entsteht ein entsprechend sulfoniertes Emeraldin mit Sulfonsäuregruppen an den Phenylringen.

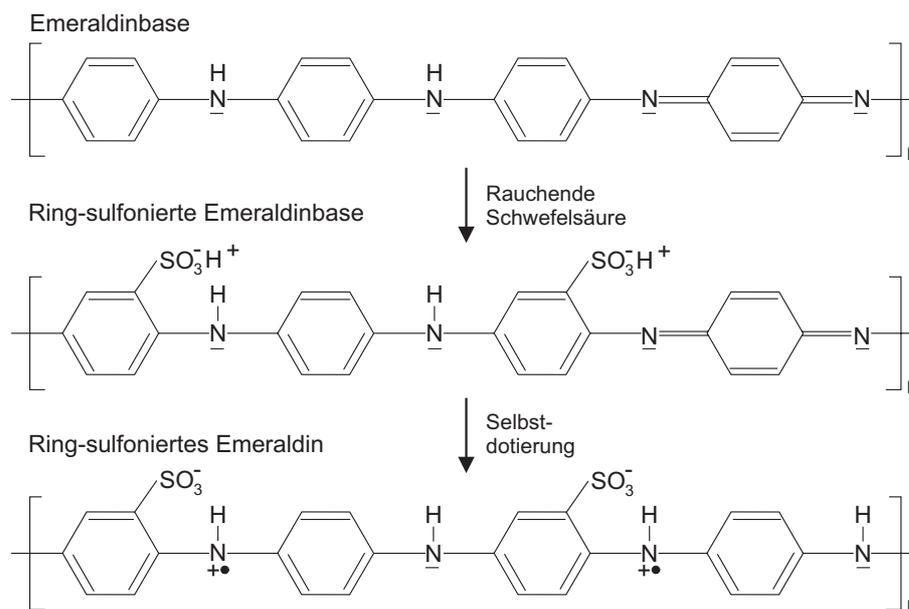


Abbildung 2.17: Durch die Behandlung von Emeraldinbase mit rauchender Schwefelsäure wird die Bildung der ringsulfonierten Emeraldinbase angenommen. Durch Übertragung der Protonen von den Sulfonsäuregruppen auf die Imin-Stickstoffatome entsteht dann das ring-sulfoniertes, protoniertes Emeraldin [103].

Die Protonen dieser Sulfonsäuregruppen werden auf die Imin-Stickstoffatome übertragen, so daß ein leitendes Polymer entsteht [103, 104]. Für diese Protonierung ist keine Zugabe von Säure wie im Falle des nicht-sulfonierten Emeraldins erforderlich, sondern diese erfolgt durch im Polymergerüst gebundene Sulfonsäuregruppen. Daher spricht man auch

von "Selbst-Dotierung". Die dabei am Stickstoff entstehenden positiven Ladungen werden durch die sich bildenden Sulfonsäureanionen im Polymergerüst kompensiert, so daß keine weiteren Anionen in den Polymerfilm eingebracht werden müssen [104]. Die Leitfähigkeiten werden für das ringsulfonierte, protonierte Emeraldin mit $0,1 \text{ S/cm}$, für das entsprechende Natriumsalz mit 10^{-7} S/cm und für das Kaliumsalz mit 10^{-9} S/cm angegeben [104]. Aufgrund des hohen Sulfonierungsgrads (jeder zweite Benzolring trägt eine Sulfonsäuregruppe) zeigt das sulfonierte Emeraldin eine Leitfähigkeit, die im pH-Bereich von pH 0 bis pH 8 unverändert bleibt und erst ab pH 8 um mehrere Größenordnungen abnimmt (s. Abb. 2.18) [104].

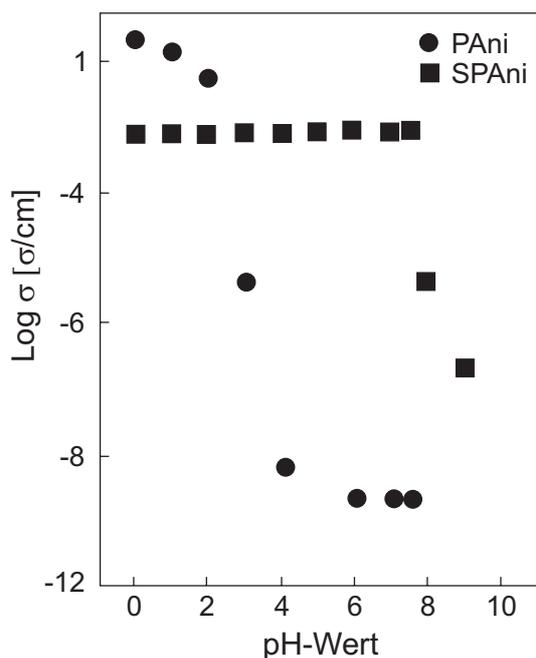


Abbildung 2.18: pH-Abhängigkeit der Leitfähigkeit von ringsulfoniertem Polyanilin sowie der protonierten Emeraldinform von Polyanilin (Emeraldinhydrochlorid) [104].

Zum Vergleich ist ebenfalls die pH-abhängige Leitfähigkeit von protoniertem Emeraldin dargestellt. In idealer Emeraldinbase wechseln sich benzoide Einheiten mit Amin-Stickstoffatomen und chinoide Einheiten mit Imin-Stickstoffatomen ab. Durch die Behandlung mit Brønsted-Säuren werden die Imin-Stickstoffatome protoniert, und das Polymer wird leitend (s. Abb. 1.25). Der Protonierungsgrad und die resultierende Leitfähigkeit werden also durch Änderung des pH-Werts der Brønsted-Säuren kontrolliert. Bei pH-Werten größer pH 8 wird das Emeraldin deprotoniert und als Folge dessen nichtleitend. Die maximale Leitfähigkeit von Emeraldin wird dabei bei pH-Werten kleiner pH 1 erreicht, da hier alle Imin-Stickstoffatome vollständig protoniert sind [104]. Im ringsulfonierten Emeraldin hingegen befinden sich protonenspendende Gruppen bereits im Polymer. Somit ist die Leitfähigkeit zunächst unabhängig vom pH-Wert des umgebenden Mediums und ändert sich erst ab pH 8 (s. Abb. 2.18). Im pH-Bereich von pH 0 bis pH 8 sind also alle Imin-Stickstoffatome aufgrund der Selbst-Protonierung protoniert.

Zyklovoltammetrische Untersuchungen von ringsulfoniertem Polyanilin, das durch Sulfonierung von Emeraldinbase mit rauchender Schwefelsäure hergestellt und anschließend auf eine Platinelektrode aufgebracht wurde, zeigen, daß auch hier drei Oxidationssysteme vorliegen. Das Zyklovoltammogramm in 1 M HCl entspricht im wesentlichen dem des nicht-

sulfonierten Polyanilins. Allerdings liegen die beiden Peaksysteme ein wenig näher zusammen [104]. Für das erste Redoxsystem wird ein Redoxpotential von $E_{1/2} = 0,28 \text{ V}$, für das zweite von $E_{1/2} = 0,77 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (gesättigt) angegeben. Das ringsulfonierte Polyanilin zeigt im Verlauf des Zyklovoltammogramms die gleichen Farbveränderungen von gelb im reduzierten Zustand über grün im partiell oxidierten Zustand zu blau im vollständig oxidierten Zustand. Der Redoxmechanismus kann entsprechend Abb. 2.19 formuliert werden [104].

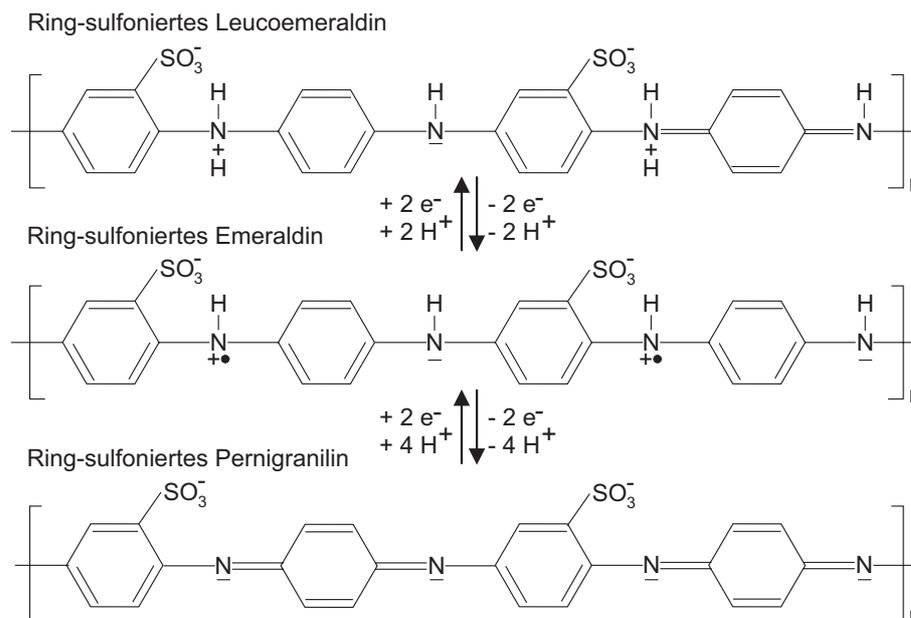


Abbildung 2.19: Aus ringsulfonierten Leucoemeraldin in seiner protonierten Form entsteht durch Oxidation das ringsulfonierte Emeraldin, das durch weitere Oxidation in das ringsulfonierte Pernigranilin übergeht [104].

Sulfoniertes Polyanilin kann nicht nur durch die Behandlung von Emeraldinbase mit rauchender Schwefelsäure [103, 104, 105, 106], sondern auch durch die Umsetzung von Emeraldin mit 96%iger $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei 95°C [107], durch Kopolymerisation von Anilin und 3-Aminobenzensulfonsäure (Metanilsäure) in Salzsäure mit Ammoniumpersulfat als Oxidationsmittel [108] sowie durch gemeinsame elektrochemische Abscheidung von Anilin und 3-Aminobenzensulfonsäure in Perchlorsäure [109] bzw. Schwefelsäure [102, 110] gewonnen werden.

Neben Sulfonsäurederivaten können auch Carboxylderivate des Anilins, wie z. B. 2-Aminobenzoessäure (Anthranilsäure), elektrochemisch gemeinsam mit Anilin oder aber durch gemeinsame chemische Oxidation in Salzsäure mit Natriumperoxodisulfat polymerisiert werden [62]. Die Leitfähigkeit der protonierten Kopolymere von Anilin mit Anthranilsäure nimmt mit zunehmendem Anthranilsäuregehalt von 4 auf $2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ ab. Für reines, protoniertes Polyanilin wurde eine Leitfähigkeit von 24 S/cm , für das reine Anthranilsäurepolymer im protonierten Zustand von $3 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ und im unprotonierten Zustand von $< 10^{-10} \text{ S/cm}$ festgestellt [62]. Die allgemeine Struktur dieser carboxylierten Polyaniline ist in Abb. 2.20 dargestellt [62].

Durch die Zugabe von p-Aminophenylamin werden Querverknüpfungen während der Polymerisation begünstigt [113, 114].

Polyanilinfilme lassen sich also recht einfach elektrochemisch auf Elektrodenmaterialien wie Platin oder Gold herstellen. Sie sind damit sehr gut zur Modifikation von strukturierten Elektroden und Mikrostrukturen geeignet, wie sie im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden sollen. Die elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften können dabei durch Kopolymerisation von Anilin mit seinen Sulfonsäure- bzw. Carbonsäurederivaten bzw. mit seinem Dimer (p-Aminodiphenylamin) oder dem Diamin (p-Aminophenylamin) deutlich verändert werden. Das nächste Kapitel beschreibt die Ergebnisse von Experimenten zur Herstellung von Polyanilinfilmen auf Platin- und Goldelektroden, wobei einer guten Reproduzierbarkeit der Polyanilinschichten besondere Bedeutung zukommt.

Kapitel 3

Herstellung von Polyanilinfilmen

Dieses Kapitel beschreibt die experimentellen Ergebnisse zur Polyanilinabscheidung auf Platinelektroden. Da auf den später zu untersuchenden Mikrostrukturen Gold als Elektrodenmaterial vorliegt, werden einige der Experimente auf Goldelektroden wiederholt.

3.1 Herstellung von Polyanilin auf Platinelektroden

Zur Abscheidung der Polyanilinfilme auf Platinelektroden wird die im vorigen Kapitel diskutierte Zyklovoltammetrie (s. Abschnitt. 2.2.2) mit der typischen Dreielektrodenanordnung eingesetzt.

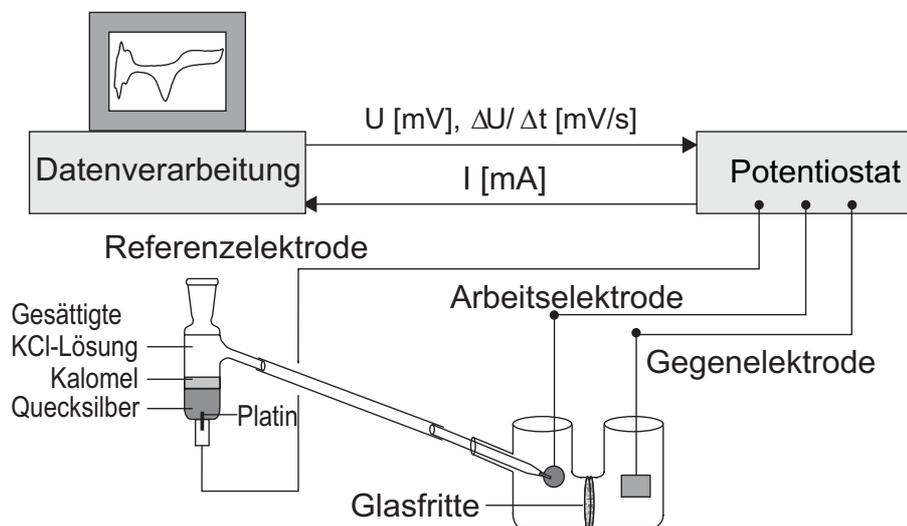


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau zur potentiodynamischen Polyanilinabscheidung. Als Referenzelektrode dient eine gesättigte Kalomelektrode, als Arbeits- und als Gegenelektrode werden Platinelektroden eingesetzt.

Als Referenzelektrode dient eine selbst angefertigte gesättigte Kalomelektrode (SCE), die über eine Luggin-Kapillare möglichst dicht an die Arbeits- und Gegenelektrode herangeführt wird. Bei den Gegen- und Arbeits- und Gegenelektroden handelt es sich um aus dünnem, runden Platin-

blech (Durchmesser 6 mm) und -draht ebenfalls selbst angefertigte Platinelektroden. Die Aufzeichnung der Daten (das über den Potentiostaten vorgegebene Potential sowie eine dem fließenden Strom proportionale Spannung) erfolgt über einen Computer.

Angegebene Ladungsmengen wurden aus den anodischen bzw. kathodischen Teilzyklen berechnet.

Die Platinelektroden werden vor jeder Beschichtung mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, um an der Oberfläche haftende Verunreinigungen und Polyanilinreste aus vorherigen Abscheidungen abzulösen. Dann werden sie Potentialzyklen in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 1,3 V vs. SCE (Scanrate 100 mV/s) in 1 M H₂SO₄ unterworfen. Man erhält ein sogenanntes Deckschichtdiagramm. Sind in der Lösung keine redoxaktiven Spezies vorhanden, die im gewählten Potentialbereich oxidiert oder reduziert werden, dann entsprechen die beobachtbaren Ströme dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemiesorptionsschichten (Deckschichten) [73]. Solche Deckschichtdiagramme können zur Reinigung und zur Bestimmung des Ausgangszustandes von Elektroden herangezogen werden. Eine Platinelektrode (Durchmesser 6 mm), wie sie im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, liefert nach ca. 10 Minuten folgendes Deckschichtdiagramm (s. Abb. 3.2).

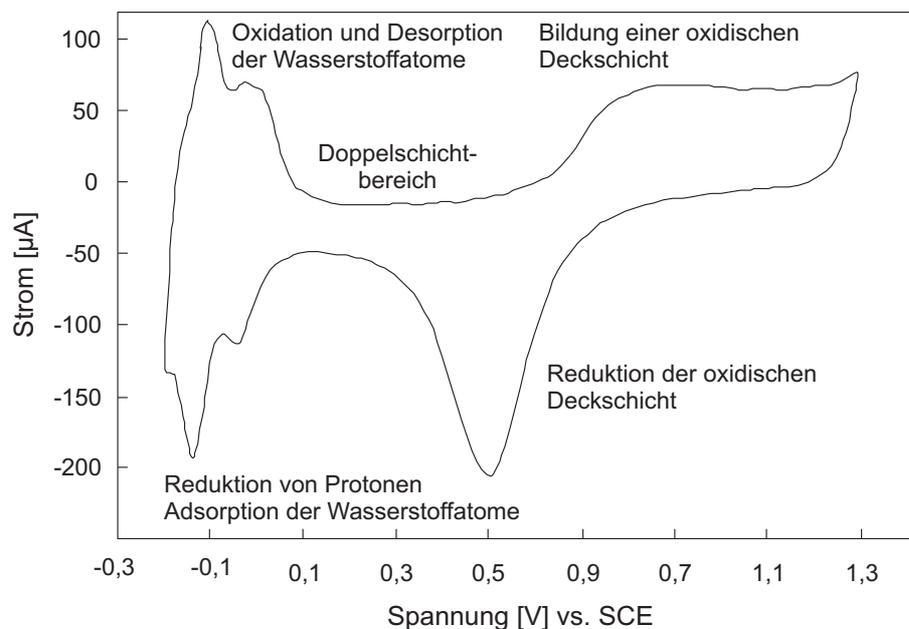
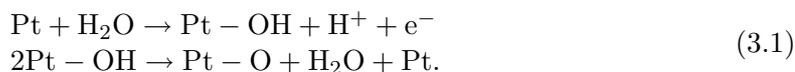


Abbildung 3.2: Deckschichtdiagramm einer Platinelektrode (Durchmesser 6 mm) in 1 M H₂SO₄, aufgenommen in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 1,3 V vs. SCE, bei einer Scanrate von 100 mV/S.

Im Potentialbereich von 200 mV bis 400 mV vs. SCE erfolgt zunächst die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht. Daher wird dieser Bereich auch als Doppelschichtbereich bezeichnet [73]. Ab ca. 550 mV vs. SCE beginnt sich eine Sauerstoff-Chemiesorptionsschicht auszubilden, die über die Bildung von Pt–OH zur Bildung von Pt–O führt ¹:



¹Die Formulierungen dieser Sauerstoffverbindung sind hypothetisch.

Bei Potentialen größer 1,3 V vs. SCE setzt die Entwicklung von Sauerstoff ein. Beim Potentialrücklauf in negativer Richtung wird das gebildete Platinoxid mit einer Überspannung von mehreren 100 mV wieder zu Platin reduziert. Dann folgt ein schmaler Bereich, in dem die Doppelschicht umgeladen wird. Bei Potentialen zwischen 0 mV und -200 mV vs. SCE setzt die Bildung von atomarem Wasserstoff ein, gekennzeichnet durch einen Doppelpeak.



Der Doppelpeak entsteht aufgrund der verschiedenen starken Adsorption der Wasserstoffatome an der Platinoberfläche. Die intensiveren Peaks entsprechen dabei einer stärkeren Adsorption der Wasserstoffatome an den 100-Ebenen des Platins², die weniger stark ausgebildeten Peaks einer schwächeren Adsorption an den 111-Ebenen des Platins [115]. Mit dem Erreichen von -200 mV vs. SCE und kleineren Potentialen steigt der kathodische Strom stark an (Wasserstoffentwicklung) [73]. Im anschließenden positiven Potentialverlauf erfolgt dann die Oxidation des im Rücklauf gebildeten molekularen Wasserstoffs sowie die Belegung der Elektrode mit atomarem Wasserstoff. Zu Beginn des Experiments sind die Peaks noch nicht sehr stark ausgeprägt. Sie bilden sich zunächst immer deutlicher aus, bis nach einiger Zeit (einigen durchlaufenen Zyklen) keine signifikanten Änderungen mehr auftreten. Auf diese Weise lassen sich Verunreinigungen von der Elektrode entfernen; sie wird in einen definierten Ausgangszustand gebracht und kann mit Polyanilin beschichtet werden.

3.1.1 Variation der Anilinkonzentration

Um eine optimale Anilinkonzentration für das Wachstum des Polyanilins zu bestimmen, wurden mehrere Abscheidungen bei verschiedenen Anilinkonzentrationen in schwefelsaurer Lösung durchgeführt: 0,05 M Anilin, 0,1 M Anilin, 0,15 M Anilin bzw. 0,2 M Anilin. Die Beschichtungen erfolgten in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE (Scanrate 50 mV/s) über eine Dauer von jeweils 25 Zyklen (ca. 17 min). Bei jeder Beschichtung wurde während des Wachstums ein Zyklovoltammogramm aufgezeichnet. Abbildung 3.3 faßt den letzten Zyklus jeder Abscheidung in einer Auftragung zusammen. Mit zunehmender Anilinkonzentration werden, wie erwartet, die Peakströme und damit die umgesetzten Ladungen größer, da mehr Anilin auf der Platinelektrode elektrochemisch abgeschieden wird. Für eine vergleichende Betrachtung genügt es, den Strom des ersten anodischen Peaks sowie die anodisch umgesetzte Ladung zu diskutieren. Mit zunehmender Anilinkonzentration steigen der Peakstrom des ersten anodischen Peaks von 0,23 mA bei 0,05 M Anilin auf 1,39 mA für 0,2 M Anilin und damit auch die im anodischen Teilzyklus umgesetzten Ladungsmengen von 1,3 mC auf 9,1 mC an. Es wurden sichtbar dickere Filme abgeschieden.

²Eine polykristalline Platinoberfläche besteht zu 44% aus (100)-Platin und zu 56% aus (111)-Platin [115]

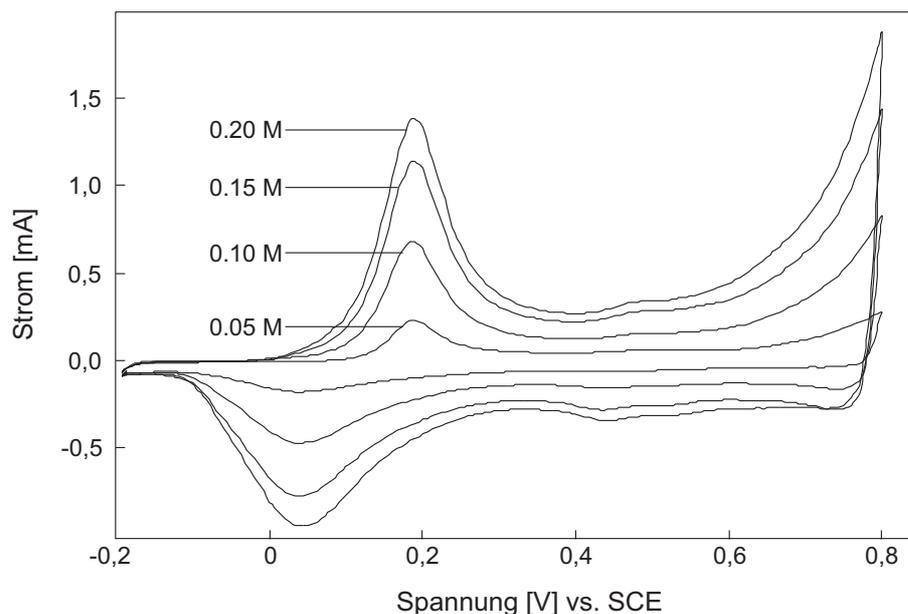


Abbildung 3.3: Die jeweils letzten Zyklen der Polyanilinabscheidungen mit verschiedenen Anilinkonzentrationen sind in einem Diagramm zusammengefasst. Die einzelnen Abscheidungen erfolgten stets auf der gleichen Platinelektrode (Durchmesser 6 mm) in einem Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $0,8\text{ V}$ vs. SCE mit einer Scanrate von 50 mV/s aus $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Tabelle 3.1 stellt die jeweiligen Peakströme des ersten anodischen Peaks I_{a1} sowie die in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungsmengen Q_a zusammen.

Anilin [mol/l]	I_{a1} [mA]	Q_a [mC]	ΔI [mA/Zyklus]	ΔQ [mC/Zyklus]
0,05	0,23	1,29	0,028	0,004
0,10	0,68	4,06	0,070	0,011
0,15	1,15	7,21	0,107	0,018
0,20	1,39	9,14	0,173	0,026

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Peakströme des ersten anodischen Peaks I_{a1} , der in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungen Q_a sowie der daraus berechneten Wachstumsraten ΔI und ΔQ aus den Abb.3.3 dargestellten Zyklovoltammogrammen von Polyanilinabscheidungen bei verschiedenen Anilinkonzentrationen.

Die Filme wachsen demnach mit zunehmender Anilinkonzentration schneller. In Abb. 3.4 a) sind die Peakströme als Funktion der Zyklenzahl für die verschiedenen Anilinkonzentrationen aufgetragen. Wird die Wachstumsrate definiert als Differenzstrom zwischen fünf hintereinander aufgenommenen Zyklen und gegen die Zyklenzahl aufgetragen, ergeben sich Geraden, deren Steigungen den Wachstumsraten (Abb. 3.4 b)) entsprechen [85, 101]. Statt des Peakstroms kann man auch die im anodischen Teilzyklus umgesetzte Ladung zur Auswertung heranziehen (Abb. 3.4 c)) und entsprechende Wachstumsraten angeben (Abb. 3.4 d)). In Tab. 3.1 sind die auch Wachstumsraten in Abhängigkeit von der Anilinkonzentration zusammengestellt. Mit zunehmender Anilinkonzentration steigen auch die Wachstumsraten, da entsprechend mehr Anilinmonomere an der Platinelektrode umgesetzt werden können.

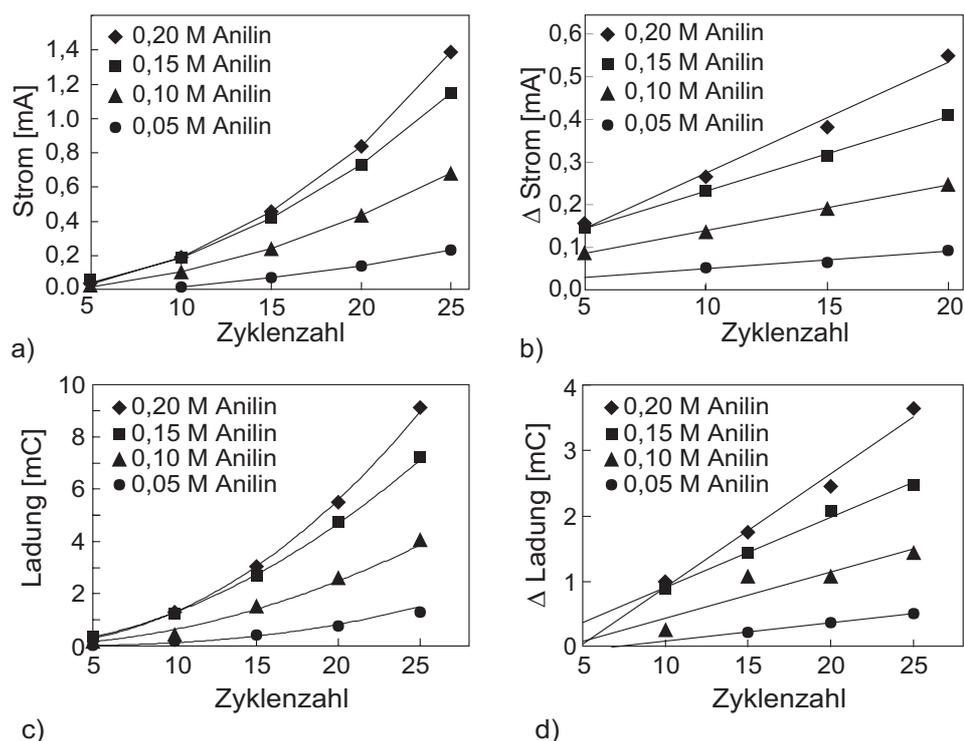


Abbildung 3.4: Polyanilinabscheidung auf Platinelektroden. a) Aufgetragen ist der Strom des ersten anodischen Peaks als Funktion der Zyklenzahl. b) Trägt man die Differenzströme von fünf aufeinanderfolgenden Zyklen gegen die Zyklenzahl auf, erhält man Geraden, aus deren Steigungen sich die entsprechenden Wachstumsraten ergeben. c) Anstelle des Peakstroms kann man auch die im anodischen Teilzyklus umgesetzte Ladung zur Auswertung heranziehen. d) Daraus lassen sich entsprechende Wachstumsraten berechnen.

Die aus der 0,05 M bzw. 0,1 M Anilininlösung abgeschiedenen Filme ließen sich in HNO_3 schlechter lösen als die aus 0,15 M bzw. 0,2 M Anilininlösung erhaltenen Filme. Letztere zeigten auch eine schlechtere Haftung auf der Platinelektrode. Aus diesem Grund wird für alle weiteren Beschichtungen Anilin in einer Konzentration von 0,1 M eingesetzt. Bei den bisher durchgeführten Experimenten wurde bei einem Umkehrpotential von 0,8 V vs. SCE gearbeitet. In der folgenden Versuchsreihe wird der Einfluß des Umkehrpotentials auf das Polyanilinwachstum untersucht.

3.1.2 Variation des Umkehrpotentials bei der Polyanilin-Abscheidung

Für diese Untersuchung wurden die Abscheidungen (25 Zyklen) bei verschiedenen Umkehrpotentialen (0,6 V, 0,7 V und 0,8 V vs. SCE) aus einer 0,1 M Anilininlösung durchgeführt. In Abb. 3.5 sind die jeweils letzten Zyklen der einzelnen Abscheidungen in einem Diagramm zusammengestellt, wobei der Strom des Zyklovoltammogramms, aufgenommen bei 0,8 V vs. SCE durch 10 geteilt wurde, um alle Zyklovoltammogramme in einem Diagramm darstellen zu können. Bei einem Umkehrpotential von 0,6 V vs. SCE konnte kein Filmwachstum beobachtet werden. Bei 0,7 V vs. SCE war anhand des Zyklovoltammogramms ein äußerst geringes Wachstum zu beobachten. Erst bei 0,8 V vs. SCE erfolgte die Polyanilinabscheidung. Auf der Elektrode war das abgeschiedene Polyanilin deutlich als grüner

Belag zu erkennen, und man erhielt ein für Polyanilin typisches Zyklovoltammogramm (s. Abb. 3.5). Es ist also für die Abscheidung von Polyanilin ein Umkehrpotential von 0,8 V vs. SCE erforderlich. Die Abscheidung von Polyanilin kann durch den Zusatz von p-Aminodiphenylamin (p-ADPA) beschleunigt werden [112].

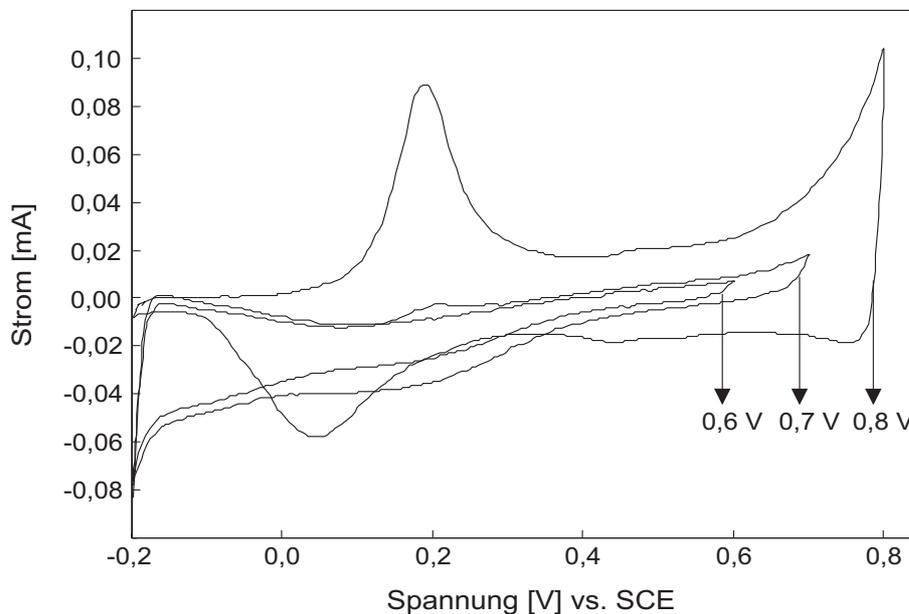


Abbildung 3.5: Die Abscheidungen erfolgten auf Platinelektroden in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE (50 mV/s) aus einer Lösung von 0,1 M Anilin in 1 M H₂SO₄. Der Strom im Zyklovoltammogramm für die Abscheidung bei 0,8 V wurde durch 10 geteilt, um alle Strom-Spannungskurven in einer Darstellung zeigen zu können.

3.2 Polyanilin/p-ADPA-Abscheidung

3.2.1 Variation der p-Aminodiphenylamin-Konzentration

Um den Einfluß der p-ADPA-Konzentration auf das Polyanilinwachstum zu untersuchen, wurde p-ADPA in folgenden Konzentrationen eingesetzt: 0,2 mM, 0,4 mM, 0,6 mM, 0,8 mM und 1 mM. Die Anilinkonzentration betrug 0,1 M. Die Abscheidungen erfolgten in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE für eine Dauer von 25 Zyklen. Zum Vergleich wurde außerdem eine Abscheidung ohne den Zusatz von p-ADPA durchgeführt. Abbildung 3.6 zeigt von jeder durchgeführten Abscheidung den jeweils letzten Zyklus. Mit höherer Konzentration von p-ADPA ist eine Zunahme der Peakströme und damit der umgesetzten Ladung zu verzeichnen; es wird also, wie erwartet, mehr Anilin umgesetzt als ohne Zugabe des Dimers, und die Polyanilinfilme wachsen schneller. Wie in 2.2.4 diskutiert, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Polyanilinbildung die Oxidation des Anilinmonomers zum Dimer. Dieser Schritt entfällt, wenn Anilin gemeinsam mit seinem Dimer polymerisiert wird.

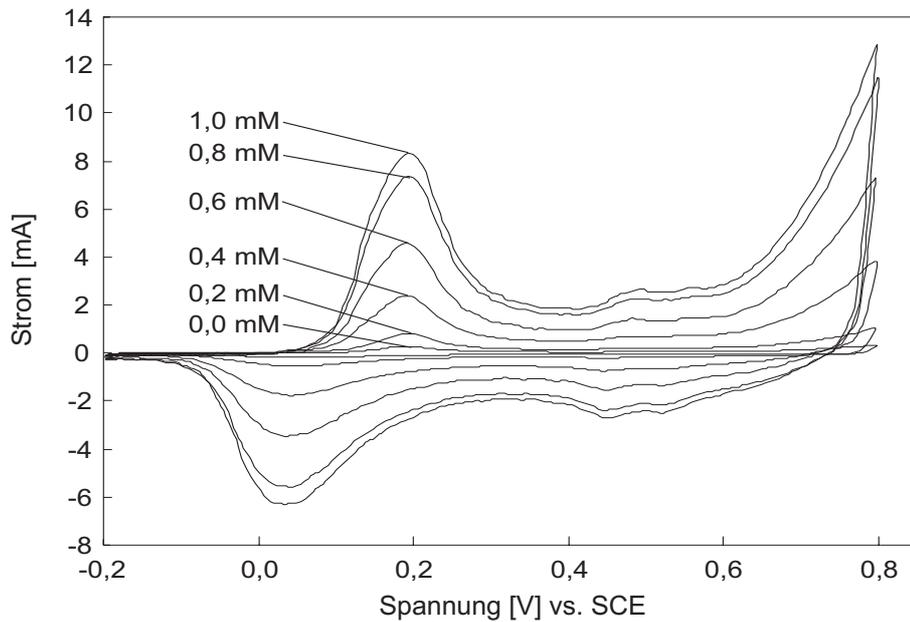


Abbildung 3.6: Dargestellt ist von jeder Abscheidung der letzte Beschichtungszyklus. Die Abscheidungen des Polyanilins erfolgten auf Platinelektroden in einem Potentialbereich von $-0,2$ V bis $0,8$ V vs. SCE (50 mV/s) unter Zugabe von p-ADPA. Zum Vergleich erfolgte eine Abscheidung ohne den Zusatz von p-ADPA.

Aus den einzelnen Zyklovoltammogrammen lassen sich jeweils die Stromwerte des ersten anodischen Peaks I_{a1} sowie die im anodischen Teilzyklus umgesetzten Ladungen Q_a ermitteln, die in Tabelle 3.2 zusammengestellt sind.

[p-ADPA]	I_{a1} [mA]	Q_a [mC]	ΔI [mA/Zyklus]	ΔQ [mC/Zyklus]
0,0 mM	0,28	1,52	0,004	0,024
0,2 mM	0,80	4,99	0,015	0,102
0,4 mM	2,40	17,46	0,069	0,519
0,6 mM	4,60	34,26	0,143	1,041
0,8 mM	7,30	55,66	0,230	1,664
1.0 mM	8,30	61,91	0,280	1,777

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der Peakströme des ersten I_{a1} Peaks, der in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungen Q_a sowie der entsprechenden Wachstumsraten ΔI und ΔQ aus den Wachstums-Zyklovoltammogrammen von Polyanilinabscheidungen in Gegenwart von p-ADPA.

Durch die Zugabe des Dimers in einer Konzentration von 1 mM können der Stromwert des ersten anodischen Peaks von $0,28$ mA in reiner Anilinlösung auf $8,3$ mA und die anodische Ladung von $1,52$ mC auf $61,91$ mC erhöht werden. Entsprechend nimmt auch die auf der Elektrode abgeschiedene Menge an Polyanilin zu. Aus den Differenzströmen bzw. Differenzladungen als Funktion der Zyklenzahl ergeben sich lineare Zusammenhänge, aus denen sich Wachstumsraten (s. Tab.3.2) ermitteln lassen. Mit zunehmender p-ADPA-Konzentration kann das Polyanilinwachstum beschleunigt werden, und es werden zunehmend dickere Filme abgeschieden. Wurde p-ADPA in einer Konzentration von $0,4$ mM und

mehr zugegeben, färbte sich die Lösung unmittelbar vor der zu beschichtenden Arbeitselektrode grünblau. Dies läßt sich auf die Oxidation der Anilinmonomere bzw. des Dimers zurückführen, die mit zunehmender p-ADPA-Konzentration verstärkt einsetzt. Alle bei den Abscheidungen erhaltenen Polyanilinfilme ließen sich sehr gut in Salpetersäure wieder von der Elektrode ablösen. Der bei 1 mM p-ADPA erhaltene Film zeigte im Vergleich zu den bei geringeren p-ADPA-Konzentrationen erhaltenen Filmen eine schlechtere Haftung. Er löste sich teilweise beim Abspülen mit Wasser von der Elektrode ab. Für weitere Beschichtungen wurde daher das Dimer in einer Konzentration von 0,8 mM eingesetzt. Die Abscheidungen erfolgten bisher bei einem Umkehrpotential von 0,8 V. Im folgenden wird das Umkehrpotential variiert, um festzustellen, welches Mindest-Umkehrpotential für die anodische Oxidation von Anilin in Gegenwart seines Dimers erforderlich ist.

3.2.2 Variation des Umkehrpotentials

Zur Untersuchung des geeigneten Umkehrpotentials wird dieses während der gemeinsamen Abscheidung von Anilin und seinem Dimer variiert (0,6 V, 0,7 V, 0,8 V vs. SCE). Abbildung 3.7 zeigt den jeweils letzten Zyklus der erfolgten Abscheidungen, wobei zu beachten ist, daß der Strom für die Abscheidung bei 0,8 V vs. SCE durch 10 geteilt wurde, um alle Strom-Spannungskurven in einer Abbildung darstellen zu können.

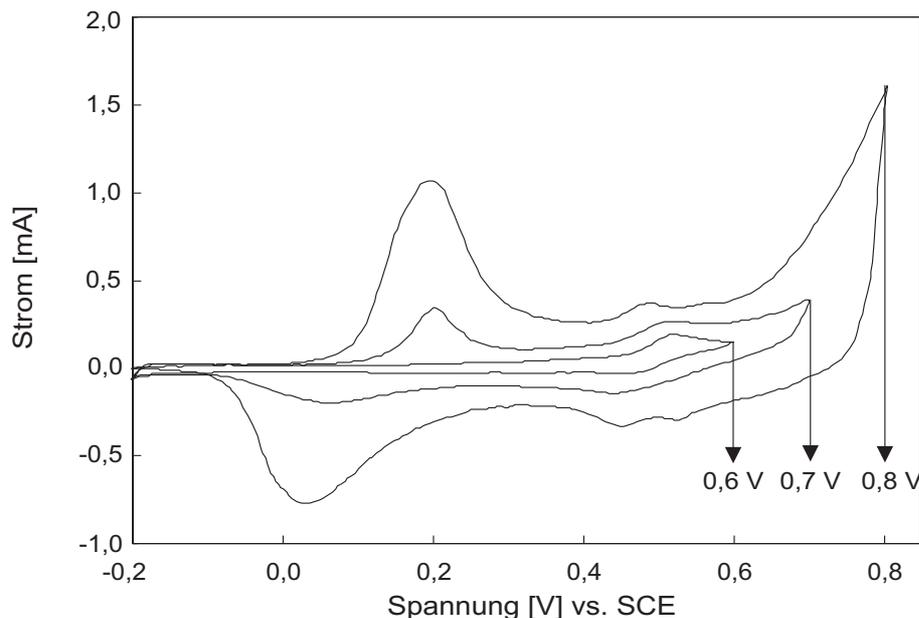


Abbildung 3.7: Es sind die jeweils letzten Zyklen aus den Wachstums-Zyklovoltammogrammen von Polyanilin in Gegenwart von p-ADPA bei verschiedenen Umkehrpotentialen aufgetragen. Der Strom der Abscheidung bei 0,8 V vs. SCE wurde durch 10 geteilt, damit diese Kurve gemeinsam mit den anderen in einem Diagramm gezeigt werden können. Die Abscheidungen erfolgten auf Platinelektroden bei den angegebenen Umkehrpotentialen und einer Scanrate von 50 mV/s.

Anilin wurde in einer Konzentration von 0,1 M in 1 M H_2SO_4 und p-ADPA in einer Konzentration von 0,8 mM eingesetzt. Die Abscheidungen wurden in einem Potentialbereich von -0,2 V vs. SCE bis zum entsprechend vorgegebenen Umkehrpotential über einen Zeitraum von 25 Zyklen durchgeführt. Bei einem Umkehrpotential von 0,6 V vs. SCE färbte

sich die Elektrode leicht grün, was auf eine dünne Schicht an abgeschiedenen Polyanilin hindeutet. Das zugehörige Zyklovoltammogramm zeigt aber keine für Polyanilin typischen Peaks. Erst wenn die Abscheidung in einem Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $0,7\text{ V}$ vs. SCE durchgeführt wurde, lagen im Zyklovoltammogramm die für Polyanilin typischen Peak-systeme vor. Auch auf der Elektrode war das abgeschiedene Polyanilin aufgrund seiner grünen Färbung eindeutig zu sehen. Die Polyanilinabscheidung unter dem Zusatz von p-ADPA ist also bereits bei $0,7\text{ V}$ vs. SCE möglich, erfolgt aber sehr langsam. Wird bei einem Umkehrpotential von $0,8\text{ V}$ vs. SCE gearbeitet, verläuft die Abscheidung wesentlich schneller, wie man anhand der Stromwerte des ersten anodischen Peaks und den in den anodischen Zyklen umgesetzten Ladungen entnehmen kann (s. Tab. 3.3).

Umkehrpotential [V]	I_{a1} [mA]	Q_a [mC]
0,7	0,32	2,05
0,8	10,52	78,78

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der Peakströme des ersten I_{a1} Peaks sowie der in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungen Q_a für die Polyanilinabscheidung in Gegenwart von p-ADPA bei verschiedenen Umkehrpotentialen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Polyanilinwachstum durch die Anilinkonzentration, die Umkehrpotentiale während der Abscheidung und durch die Zugabe von p-Aminodiphenylamin beeinflusst wird.

Da die aus $0,1\text{ M}$ Anilinlösung erhaltenen Filme eine gute Haftung auf der Elektrode und eine ausreichende Wachstumsgeschwindigkeit zeigen, wird Anilin für alle weiteren Abscheidungen in dieser Konzentration eingesetzt.

Für die Polyanilinabscheidung ist ein Umkehrpotential von $0,8\text{ V}$ vs. SCE erforderlich, damit das Wachstum mit ausreichender Geschwindigkeit erfolgen kann.

Durch die Zugabe von p-Aminodiphenylamin kann die Wachstumsgeschwindigkeit der Polyanilinabscheidung deutlich erhöht werden. Allerdings zeigen die Polymerfilme bei zu großer p-Aminodiphenylaminkonzentration eine schlechtere Haftung.

Während die Abscheidung von Polyanilin aus einer reinen Anilinlösung bei einem Umkehrpotential von $0,7\text{ V}$ vs. SCE innerhalb der untersuchten Abscheidungsdauer zu keinem auf der Elektrode sichtbaren Film führte, erfolgt nach Zugabe von p-Aminodiphenylamin ein deutliches Filmwachstum auf der Elektrode. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist aber sehr gering und erhöht sich deutlich, wenn bei einem Umkehrpotential von $0,8\text{ V}$ vs. SCE gearbeitet wird.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen erfolgten auf Platinelektroden, um das Verhalten der Polyanilinfilme mit dem in der Literatur beschriebenen vergleichen zu können, da in der Literatur vorwiegend Platin als Elektrodenmaterial eingesetzt wird. Da jedoch auf den mikrostrukturierten Elektroden und Sensoren Gold als Elektrodenmaterial (s. Kap. 4) verwendet werden soll, wird nun die Beschichtung von Goldelektroden mit Polyanilin untersucht und diskutiert, da aufgrund der verschiedenen Metalle auch Unterschiede bezüglich der Polyanilinabscheidung erwartet werden.

3.3 Herstellung von Polyanilin auf Goldelektroden

Die Goldelektroden werden wie die Platinelektroden aus dünnem, rundem Goldblech (Durchmesser 3 mm) und -draht selbst angefertigt. Um Verunreinigungen, wie z. B. Polymerreste aus vorangegangenen Abscheidungen zu entfernen, werden die Goldelektroden ebenfalls mit konzentrierter Salpetersäure behandelt. Dann werden sie Potentialzyklen in einem Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $1,5\text{ V}$ vs. SCE (Scanrate 100 mV/s) in 1 M Schwefelsäure unterworfen. Nach ca. 30 Minuten erhält man ein für Gold typisches Deckschichtdiagramm (s. Abb. 3.8).

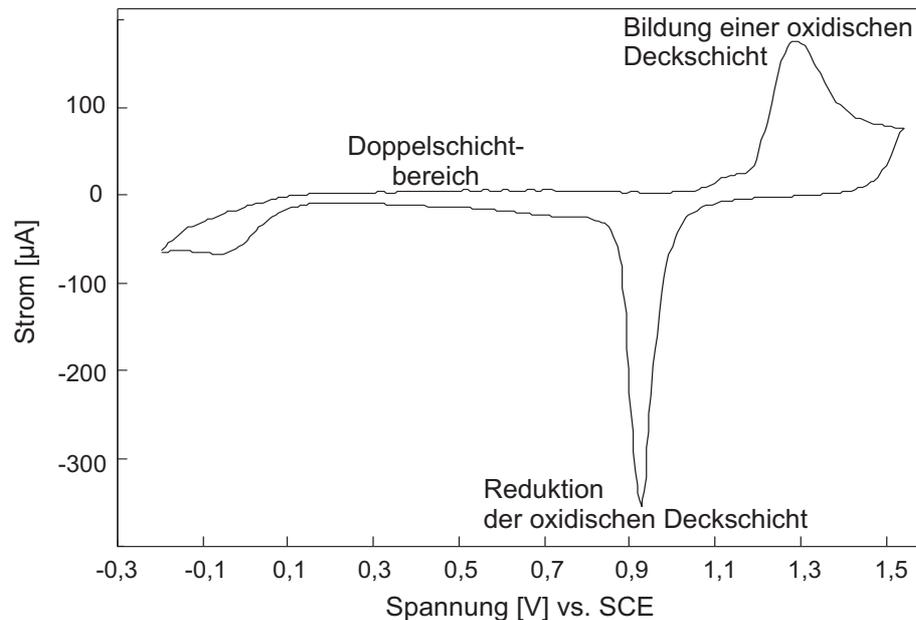


Abbildung 3.8: Deckschichtdiagramm einer Goldelektrode (Durchmesser 5 mm) in $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ aufgenommen in einem Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $1,5\text{ V}$ vs. SCE, Scanrate 100 mV/S .

Weil bei Goldelektroden die Wasserstoffbelegung sehr viel kleiner ist als bei Platinelektroden, ist der Doppelschichtbereich hier sehr viel ausgedehnter (s. Abb. 3.2). An Goldelektroden können daher in einem größeren Potentialbereich Untersuchungen ohne störende Deckschichtströme durchgeführt werden [73]. Bei Potentialen größer $1,2\text{ V}$ vs. SCE setzt die Bildung einer oxidischen Oberflächenschicht ein, die dann im kathodischen Zyklus bei Potentialen kleiner $1,1\text{ V}$ vs. SCE wieder reduziert wird. Nach diesem Reinigungsschritt können die Goldelektroden mit Polyanilin beschichtet werden.

3.3.1 Abscheidung von Polyanilin auf Gold

Als Abscheidungslösung diente eine auf 20°C temperierte Lösung von $0,1\text{ M}$ Anilin in $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Die Beschichtung erfolgte auch hier in einem Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $0,8\text{ V}$ vs. SCE (Scanrate 50 mV/s) für einen Zeitraum von 50 Zyklen (ca. 35 Minuten) und lieferte ein für Polyanilin typisches Zyklovoltammogramm. Um die Reproduzierbarkeit der Abscheidungen zu überprüfen, wurden mehrere Abscheidungen durchgeführt. Die Peakströme des ersten anodischen Peaks der letzten Beschichtungszyklen betragen

0,78 mA, 0,77 mA, und 0,79 mA. Die Filme lassen sich demzufolge reproduzierbar herstellen, wenn die Goldelektroden in einen vergleichbaren Ausgangszustand gebracht werden können. Auf Gold wächst Polyanilin deutlich langsamer als auf Platin, was an der geringeren Stromdichte, die ja ein Maß für die abgeschiedene Menge ist, deutlich wird³. Um das Polyanilinwachstum auf den Goldelektroden zu beschleunigen, wurde in einem weiteren Experiment der Einfluß von p-Aminodiphenylamin (p-ADPA) untersucht.

Elektrode	Durchmesser [cm]	Fläche [cm ²]	Strom [mA/cm ²]
Platin	0,6	0,565	1,2
Gold	0,5	0,393	0,5

Tabelle 3.4: Vergleich der Stromdichten des ersten anodischen Peaks nach 25 Wachstumszyklen für Platin und Gold.

3.3.2 Abscheidung von Polyanilin mit p-ADPA

Für diese Versuchsreihe wurde p-ADPA in folgenden Konzentrationen eingesetzt: 0,05 mM, 0,1 mM, 0,15 mM, 0,2 mM, 0,4 mM, 0,6 mM, 0,8 mM, 1 mM und 1,2 mM. Die Anilinkonzentration betrug 0,1 M. Die Abscheidungen erfolgten in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE für eine Dauer von 30 Zyklen auf Goldelektroden. Da die dabei aufgezeichneten Zyklovoltammogramme denen in Abb. 3.6 sehr ähnlich sind, werden sie nicht dargestellt. Zur Diskussion werden die Peakströme des ersten anodischen Peaks bzw. die im anodischen Teilzyklus umgesetzten Ladungen herangezogen und gegen die Konzentration von p-ADPA aufgetragen (s. Abb. 3.9).

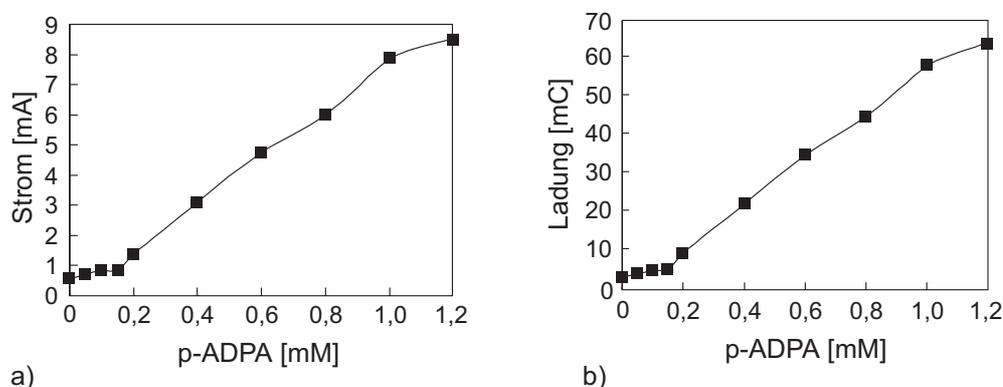


Abbildung 3.9: Peakströme des ersten anodischen Peaks (a) bzw. die in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungen (b) des jeweils letzten Abscheidungszyklus als Funktion der Konzentration an p-Aminodiphenylamin, in dessen Gegenwart die Polyanilinabscheidung auf Goldelektroden erfolgte.

Im Konzentrationsbereich von 0 mM bis 0,2 mM ergeben sich nur geringe Änderungen der Stromwerte des ersten anodischen Peaks. Bei Konzentrationen von 0,2 mM bis 0,8 mM erhöht sich der Peakstrom von 1,35 mA auf 6,3 mA. Bei Konzentrationen größer 1,0 mM

³Zu berücksichtigen ist hierbei, daß nur die geometrische und nicht die tatsächliche Elektrodenoberfläche zur Angabe der Stromdichte herangezogen wurde.

scheint der Peakstrom nur noch wenig zuzunehmen. Ab einer Dimerkonzentration von 0,2 mM färbte sich die Lösung in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode grün. Diese Färbung nahm mit höherer werdenden Konzentration an p-ADPA zu und läßt sich, wie bereits im Abschnitt 3.2.1 diskutiert, auf Oligomere des Polyanilins zurückführen. Es wird also auch in diesem Fall mehr Material oxidiert, als auf der Elektrode abgeschieden werden kann. Wie erwartet, wird auch auf den Goldelektroden das Polyanilinwachstum durch Zugabe von p-Aminodiphenylamin deutlich beschleunigt.

Es konnte in den letzten Abschnitten gezeigt werden, daß die Polyanilinabscheidung gut reproduzierbar sowohl auf Platin- als auch auf Goldelektroden möglich ist. Durch die Zugabe von p-Aminodiphenylamin kann das Polyanilinwachstum in beiden Fällen deutlich beschleunigt werden. Allerdings ist bei zu hohen p-Aminodiphenylamin-Konzentrationen die Haftung der resultierenden Polyanilinfilme nicht sehr gut.

Um Polyanilin als pH-sensitives Material nutzen zu können, wurde zunächst eine einfache Zweielektrodenstruktur (Interdigitalstruktur) basierend auf Silizium als Ausgangsmaterial konzipiert. Das Design dieser Strukturen, deren Herstellung und Beschichtung werden nun in Kapitel 4 vorgestellt.

Kapitel 4

Interdigitalstrukturen zur Polyanilinabscheidung

In diesem Kapitel wird zunächst die eingesetzte Interdigitalstruktur vorgestellt und ihre Herstellung kurz beschrieben. Im Anschluß wird die Beschichtung dieser Sensoren mit Polyanilin und seinen Kopolymeren bei verschiedenen Bedingungen beschrieben.

4.1 Polyanilinfilme auf Interdigitalstrukturen

Polyanilin ändert in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Mediums seinen elektrischen Widerstand. Diese Eigenschaft soll zur Bestimmung des pH-Werts eingesetzt werden. Für erste Experimente wurde ein Sensor konzipiert, der aus zwei Elektroden besteht, die durch einen Spalt voneinander getrennt sind. Die Abmessungen der Sensoren liegen im Bereich einiger Millimeter; die Spaltbreite beträgt wenige Mikrometer. Auf beiden Elektroden wird solange Polyanilin abgeschieden, bis der Spalt überbrückt ist. Durch Anlegen einer Spannung kann dann in einem einfachen Experiment der Widerstand des Polyanilinfilms bestimmt werden (s. Abb. 4.1):

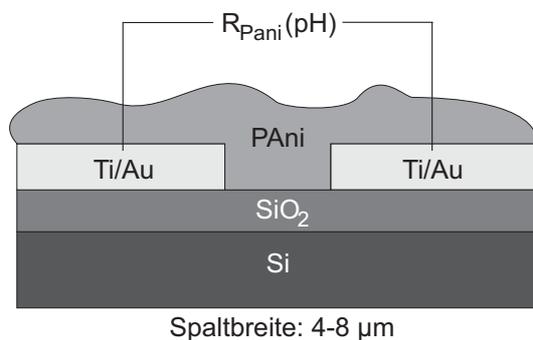


Abbildung 4.1: Zwei Meßelektroden werden durch elektrochemisch hergestelltes Polyanilin miteinander verbunden. Durch das Einprägen einer Spannung oder aber eines Stromes kann der Widerstand des Polymerfilmes in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Mediums gemessen werden.

Der folgende Abschnitt stellt das Design der eingesetzten Interdigitalstrukturen und ihre Herstellung vor. Im Anschluß daran werden Ergebnisse zur Beschichtung dieser Strukturen mit Polyanilin präsentiert.

4.1.1 Design und Herstellung der Interdigitalstrukturen

Wie bereits erwähnt, besteht die Sensorstruktur aus zwei, durch einen schmalen Spalt voneinander getrennten Elektroden. Der Spalt kann dabei gerade oder aber meanderförmig verlaufen. Durch den meanderförmigen Verlauf kann der Spalt verlängert werden, was zu einem größeren meßbaren Effekt, in diesem Fall kleineren Widerständen, führt.

Abbildung 4.2 zeigt das Design zweier Interdigitalstrukturen mit unterschiedlichen Spaltlängen und -breiten. Ausgangsmaterial für die Sensorherstellung sind dünne Siliziumscheiben, auch Wafer genannt. Auf einen 3 Zoll Siliziumwafer können 72 solcher Sensoren strukturiert werden.

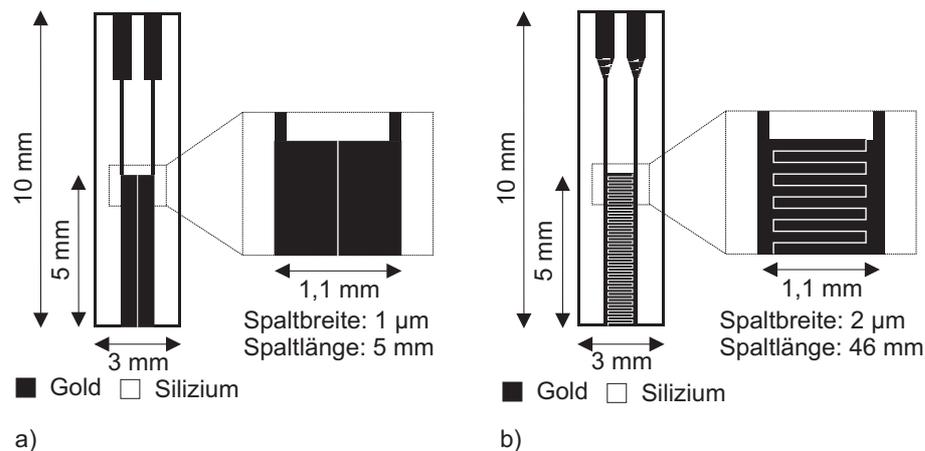


Abbildung 4.2: a) Design für den Sensor mit geradem Spalt der Länge 5 mm. Die Spaltbreite soll $1\ \mu\text{m}$ betragen. b) Design für den Sensor mit meanderförmigem Spalt (Länge 46 mm). Für diesen Spalt ist eine Breite von $2\ \mu\text{m}$ vorgesehen.

Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Sensoren waren p-dotierte, (100)-orientierte, einseitig polierte Siliziumwafer. Als erstes wurde der Wafer gründlich gereinigt.

Organische Oberflächenverunreinigungen können in einer 90°C heißen Lösung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (auch Piranha-Lösung genannt) entfernt werden. Weiterhin dient auch eine Lösung von NH_3 , H_2O_2 und H_2O (60°C) zur Beseitigung organischer Verunreinigungen. Zur Entfernung metallischer Verunreinigungen wird eine Mischung aus HCl , H_2O_2 und H_2O (60°C) eingesetzt, wodurch die Metalle in lösliche Verbindungen überführt werden. Diese Prozedur unter Verwendung der beiden zuletzt genannten Lösungen wird auch als RCA-Reinigung¹ bezeichnet. Bei diesen Reinigungsschritten wird die Siliziumoberfläche mit Hydroxylgruppen terminiert; damit ist die Oberfläche hydrophil und mit Wasser benetzbar. Die Dicke der nativen Oxidschicht beträgt dabei etwa 4 nm. Sie kann jedoch durch die Behandlung des Wafers mit verdünnter Flußsäure entfernt werden, wodurch die Siliziumoberfläche in eine hydrophobe Oberfläche überführt wird; Wasser perlt beim anschließenden Spülen ab.

Um die Sensoren später einfach herausbrechen zu können, wurden auf der unpolierten Seite des Wafers Gräben strukturiert und geätzt. Zur Maskierung für die Strukturierung der Gräben auf der unpolierten Waferrückseite diente eine Siliziumdioxidschicht. Dazu

¹RCA: Auf diese amerikanische Halbleiterfirma gehen die Lösungen zur Entfernung organischer und anorganischer Verunreinigungen auf Wafern zurück.

wurde der Wafer in wasserdampfhaltiger Atmosphäre (feuchte Oxidation) bei 1100°C für 18 Stunden (ca. 1,8 μm dickes Siliziumdioxid) oder aber 24 Stunden (ca. 2,3 μm dickes Siliziumdioxid) oxidiert.

Nach Beendigung der Oxidation wurde der Wafer bei 130°C mit HMDS (Hexamethyldisilazan), welches als Haftvermittler zwischen der hydropilen SiO_2 -Oberfläche und den organischen, weniger polaren Photoresisten dient, in der Dampfphase umgesetzt. Durch die Behandlung der Oxidoberfläche mit HMDS werden die Silanolgruppen (-Si-O-H) in Siloxangruppen (-Si-O-Si[CH₃]₃) überführt. Außerdem werden an der Oberfläche adsorbierte Wasserspuren entfernt [116]. Auf diese Weise wird eine ausgezeichnete Haftung des Photoresists erreicht. Der Wafer wurde in einer Lackschleuder mit Photoresist, in diesem Fall ein Positivlack (AZ 1518)², bei 3000 Umdrehungen pro Minute (1,8 μm Lackschichtdicke) belackt und auf einer Heizplatte das Lösungsmittel bei 90°C ausgetrieben (Softbake, Prebake; ca. 10 Minuten).

Nach Belichtung des Wafers durch die entsprechende Maske zur Strukturierung der Gräben wurde der Wafer nochmals für 15 s auf eine 120°C heiße Heizplatte gelegt. Die Entwicklung (Entfernen des belichteten Photolacks) erfolgte in 0,8%-iger Kalilauge. Um die zu ätzen den Bereiche vollständig von Photoresist zu befreien, kann der Wafer im Sauerstoffplasma (3 Minuten) behandelt werden.

Dann wurde das Oxid geätzt. Als Ätzlösung dient ein Puffer bestehend aus zehn Volumenanteilen 40%iger Ammoniumfluoridlösung und einem Volumenanteil 48%iger Flußsäure. Die Ätzrate für thermisches Oxid beträgt dabei 100 nm pro Minute bei 25°C. Das SiO_2 wird dabei in lösliche Fluorokomplexe umgesetzt. Nach Beendigung des SiO_2 -Ätzens kann der Photolack mit Aceton entfernt werden, denn nun dient die strukturierte Oxidschicht als Maskierung.

Die Gräben wurden in den Siliziumwafer in 40%iger Kalilauge bei 60°C geätzt, wobei die Ätztiefe von der Breite der Struktur bestimmt wird, die in diesem Fall bei 180 μm breiten Gräben 127 μm beträgt. Bei Ätzraten von 19,9 $\mu\text{m}/\text{h}$ für Silizium und 76 nm/h für das Oxid dauerte der Ätzvorgang etwa 6,5 Stunden. Dann wurde der Wafer in wäßrige Salzsäure gegeben und gründlich gespült, restliches Oxid anschließend vollständig in $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ -Puffer entfernt und erneut wie beschrieben gereinigt.

Zur Isolation wurde der Wafer erneut oxidiert (trockene Oxidation; 10 Stunden bei 1100°C; ca. 400 nm Siliziumdioxid).

Die polierte Wafersseite wurde nun mit dem gewünschten Elektrodenmaterial - in diesem Fall Gold - metallisiert. Als Haftvermittler für die Goldschicht diente in der Regel eine dünne Chromschicht (10-20 nm). Die Beschichtung mit Chrom und Gold muß direkt nacheinander in einer einzigen Aufdampfanlage erfolgen, da Chrom an der Luft sofort eine dünne Oxidschicht bildet, auf der das Gold nicht mehr gut haftet.

Nun muß die gewünschte Elektrodenstruktur in die Metallschichten übertragen werden. Dazu wurde auf die metallisierte Seite des Wafers Photoresist (AZ 1518) aufgeschleudert, nach dem beschriebenen Trocknen durch die entsprechende Maske belichtet und anschließend entwickelt. Hier ist die Nachbehandlung im Sauerstoffplasma zur Entfernung der Lackreste in den Spalten besonders wichtig. Das Ätzen der Goldschicht erfolgte in einer Lösung von Kaliumjodid und Jod in Wasser. Nachdem im Lichtmikroskop kontrolliert wurde, ob das Gold vollständig aus allen Spalten entfernt worden ist, kann das Chrom geätzt

²Die belichteten Bereiche des Photolackes werden in alkali-lösliche Formen überführt, wohingegen die unbelichteten Bereiche unlöslich bleiben.

werden. Dazu wird eine Lösung bestehend aus Ammoniumcer(IV)nitrat und Essigsäure verwendet. Das Ätzen der Chromschicht kann anhand der erfolgenden Farbänderungen gut verfolgt werden. Im letzten Schritt wurde der restliche Lack erst mit Aceton und dann Sauerstoffplasma entfernt.

Die resultierenden Spaltbreiten lagen aufgrund von Unterätzung während des Goldätzens dabei im Bereich von 6-10 μm (s. Abb. 4.3).

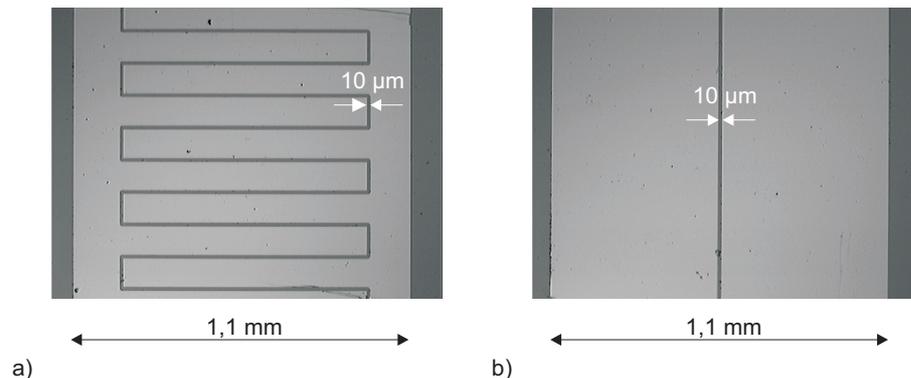


Abbildung 4.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines geätzten meanderförmigen (a) und eines geraden (b) Spalts. Aufgrund der Unterätzung betragen die Spaltbreiten 10 μm .

Es wurde deutlich, daß Gold an Kanten und Ecken, damit also auch in den Spalten, schneller geätzt wird als auf größeren Flächen. Daher wurde die Goldschicht durch eine weitere, galvanisch aufgebraute Goldschicht verstärkt, um die Spaltbreiten zu verringern. Es wurden zunächst einzelne Sensoren galvanisiert, wobei die galvanische Abscheidung bei 60-80°C aus einem cyanidhaltigen Goldbad für ca. 5-10 min bei einer Stromstärke von etwa 0,5-1,0 mA erfolgte. Allerdings zeigten alle Sensoren nach der galvanischen Abscheidung von Gold Kurzschlüsse. Diese entstanden an den Spaltanfängen bzw. Spaltenden und den Ecken des meanderförmigen Spaltes.

Aus diesem Grund wurde das Design der Sensoren nochmals geändert. Auf einem 3 Zoll Wafer lassen sich nun 64 Sensoren (4 Reihen mit je 16 Sensoren) strukturieren, die alle miteinander kurzgeschlossen sind. So können alle Sensoren gleichzeitig (d. h. der gesamte Wafer) oder aber reihenweise galvanisiert werden. Alle Spalte wurden am Anfang und am Ende verbreitert, um dort beim Galvanisieren Kurzschlüsse zu vermeiden. Weiterhin wurden die Spaltlängen verändert. Bei 16 Sensoren wurde der gerade Spalt (Länge 4 mm) beibehalten; weitere 16 Sensoren haben einen meanderförmigen Spalt der Länge 40 mm, die verbleibenden 32 Sensoren einen ebenfalls meanderförmigen Spalt der Länge 32 mm. Abbildung (4.4) zeigt das Design für den Sensortyp mit einer Spaltlänge von 32 mm.

Die nach diesem Design hergestellten Sensoren wurden galvanisiert. Dabei konnte die Spaltbreite bis auf 5 μm reduziert werden. Die Schichtdicken der Goldschichten lagen bei ungefähr 2-3 μm .

Spätere Beschichtungen dieser Sensoren zeigten aber eine schlechte Haftung dieser Chrom-Gold-Filme im schwefelsauren Medium. Die Metallschichten hoben sich teilweise während der zykovoltammetrischen Reinigungszyklen oder während der Beschichtungen der Sensoren mit Polyanilin vom Substrat ab. Aus diesem Grund wurde statt Chrom Titan (10-20 nm) als Haftvermittler eingesetzt. Das Titan kann mit $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ -Puffer geätzt werden.

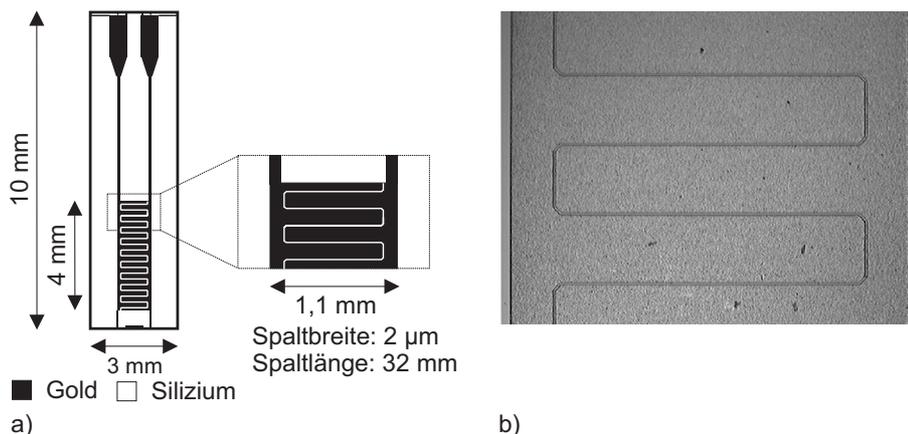


Abbildung 4.4: a) Design des Sensors mit meanderförmigem Spalt der Länge von 32 mm. b) zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines solchen Sensors, der galvanisiert worden war.

Die Sensoren mit der Titan-/Goldschicht können ebenfalls galvanisiert werden, wenn die Spaltbreiten aufgrund von Unterätzung der Goldschicht zu breit geworden sind. Die Breite der Spalte aufgrund der Unterätzung der Goldschicht kann jedoch durch Rühren der Lösung während des Goldätzens von anfänglich $10\ \mu\text{m}$ auf ca. $5\ \mu\text{m}$ verringert werden, so daß eine Galvanisation der Metallschicht nicht unbedingt erforderlich ist.

Für weitere Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften des Polyanilins und seiner Kopolymerisate wurde zunächst die Abscheidung des Polyanilins auf diesen mikrostrukturierten, interdigitalen Elektrodenpaaren untersucht, da es bei diesen Goldschichten um dünne, aufgedampfte Strukturen und nicht um massive Elektroden handelt.

4.1.2 Herstellung von Polyanilinfilmen auf den Interdigitalstrukturen

Für die Herstellung der Polyanilinfilme aus schwefelsaurer Lösung auf den Interdigitalstrukturen wurden zunächst die in Abb. 4.4 vorgestellten Sensoren eingesetzt, bei denen Titan als Haftvermittler für das Gold eingesetzt worden war. In Vorversuchen konnte keine Ablösung der Titan-/Goldschicht beobachtet werden. Eine Galvanisierung dieser Sensoren mit einer zusätzlichen Goldschicht war ebenfalls nicht nötig.

4.1.2.1 Abscheidung von Polyanilin aus H_2SO_4

Die verwendeten Sensoren besaßen einen meanderförmigen Spalt der Länge 32 mm (s. Abb. 4.4). Es wurden zunächst fünf Sensoren nach einem potentiodynamischen Reinigungsschritt in $0,5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ mit reinem Polyanilin beschichtet. Dabei wurden die ersten 5 Zyklen der Abscheidungen in einem Potentialbereich von $-0,2\ \text{V}$ bis $0,85\ \text{V}$ vs. SCE aus einer auf 20°C temperierten Lösung aus $0,1\ \text{M}$ Anilin in $0,5\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ durchgeführt. Auf dieser Startschicht wurde dann die Polyanilinabscheidung bei auf $0,8\ \text{V}$ vs. SCE vermindertem Umkehrpotential fortgesetzt, bis der erste anodische Peak einen Strom von ca. $60\ \mu\text{A}$ erreicht hat. In Tabelle 4.1 sind die zur Charakterisierung der Filme herangezogenen Werte (Zykluszahl, I_{a1} , Q_a sowie die Mittelwerte) des jeweiligen letzten Zyklus zusammengefaßt.

Probenname	W35S35	W35S38	W35S41	W35S42	W35S44	Mittelwert
Zyklenzahl	21	19	20	18	19	19
I_{a1} [μA]	62,9	62,1	62,5	62,0	62,6	62,4
Q_a [μC]	462,1	470,4	472,5	472,6	470,0	469,5

Tabelle 4.1: Es sind aus den Beschichtungen mehrerer Sensoren mit reinem Polyanilin die Peakströme I_{a1} und umgesetzten Ladungen Q_a zusammengefaßt. Die Abscheidungen wurden bei einem Umkehrpotential von 0,85 V vs. SCE begonnen und bei 0,8 V vs. SCE fortgesetzt.

Bei entsprechender Vorreinigung der Sensoren können diese reproduzierbar beschichtet werden. Die erreichbaren anodischen Ladungen liegen bei einer Abscheidungsdauer von 19 Zyklen bei 469,5 μC ; der erste Peak erreicht einen Strom von 62,4 mA. Aufgrund der kurzen Beschichtungszeit und der geringen im anodischen Teilzyklus umgesetzten Ladungsmengen sind die Filme sehr dünn, so daß der Spalt nicht überbrückt ist. Während der Abscheidung muß man sich für reproduzierbare Polyanilinfilme am ersten anodischen Strompeak oder an der anodisch umgesetzten Ladung orientieren. Allerdings enthält die anodisch umgesetzte Ladung des letzten Zyklus nicht die im letzten Zyklus neu hinzukommende Menge Polyanilin. Daher ist es wichtig, auch die entsprechenden Werte aus den Zyklovoltammogrammen der Polyanilinfilme in monomerfreier, 0,5 M H_2SO_4 zu vergleichen. Dazu wurden 3 Zyklen in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE mit einer Scanrate von 50 mV/s aufgenommen. Die Werte aus dem jeweils dritten Zyklus sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Probenname	W35S35	W35S38	W35S41	W35S42	W35S44	Mittelwert
I_{a1} [μA]	70,9	70,7	70,7	70,7	70,3	70,6
Q_a [μC]	429,3	429,3	431,2	430,0	431,8	430,3
E' [mV]	101	101	101	98	103	101
E'' [mV]	773	766	766	766	766	767

Tabelle 4.2: Von den polyanilinbeschichteten Sensoren wurden Zyklovoltammogramme in monomerfreier 0,5 M H_2SO_4 aufgenommen und die daraus resultierenden Peakströme I_{a1} , Ladungen Q_a sowie die formalen Redoxpotentiale E' und E'' hier zusammengetragen.

Auch hier zeigt der Vergleich der Daten, daß die Sensoren reproduzierbar zu beschichten sind. Der Strom des ersten anodischen Peaks liegt bei 70,6 μA . Die anodisch umgesetzte Ladung liegt bei 430,3 μC . Das Peakpotential des ersten Redoxsystems liegt bei 101 mV, das des zweiten bei 767 mV.

4.1.2.2 Abscheidung der Kopolymere aus H_2SO_4

Es wurde das Abscheidungsverhalten von Anilin in Gegenwart der Derivate 3-Aminobenzensulfonsäure (3-ABS), 2-Aminobenzoesäure (2-ABA), 3-Aminobenzoesäure (3-ABA) bzw. 4-Amino- benzoessäure (4-ABA) untersucht. Dabei sollte zunächst festgestellt werden, inwieweit das Wachstum der Polyanilinfilme durch diese Derivate beeinflusst wird. Weiterhin sollte die Reproduzierbarkeit der Beschichtungen untersucht werden.

4.1.2.2.1 Abscheidung bei 0,95 V vs. SCE

Die Beschichtung der Sensoren mit den oben genannten Kopolymeren erfolgte nun entsprechend aus 0,5 M H_2SO_4 mit 0,05 M Anilin und 0,05 M Derivat bei 20°C. Für die Startschicht wurden die ersten 10 Zyklen in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,95 V vs. SCE abgeschieden. Dann wurde das Umkehrpotential auf 0,8 V vs. SCE verringert und die Abscheidung fortgesetzt. Auf diese Weise soll die Degradation des Filmes verringert werden. Die Beschichtung wurde bei einem anodischen Strompeak von ca. $60 \mu\text{A}$ abgebrochen. Um die Reproduzierbarkeit der Abscheidung der Kopolymere auf den Sensoren zu untersuchen, wurden ebenfalls fünf Sensoren pro Kopolymer beschichtet. Auch hier zeigt sich, daß die Beschichtungen reproduzierbar möglich sind. In Abb. 4.5 ist der jeweils letzte Beschichtungszyklus der Kopolymere dargestellt.

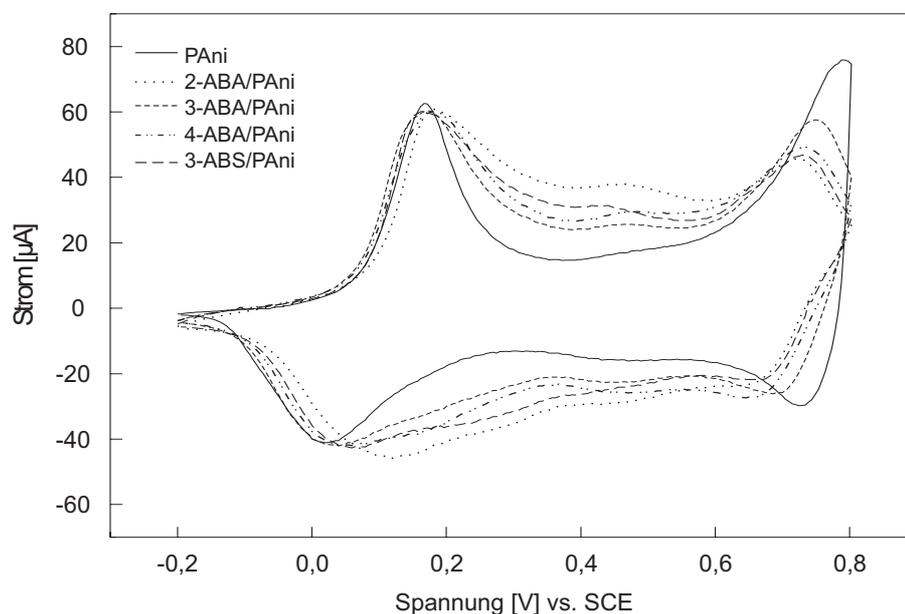


Abbildung 4.5: Die Abscheidungen der Kopolymere erfolgten aus einer Lösung von 0,05 M Anilin und 0,05 mM Derivat in 0,5 M H_2SO_4 in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE (Scanrate 50 mV/s). Dargestellt ist jeweils der letzte Beschichtungszyklus der Kopolymere.

Um das Wachstum der Kopolymere mit dem des reinen Polyanilins zu vergleichen, sind in Tabelle 4.3 die entsprechenden Mittelwerte der Zyklenzahl, der Stromwerte des ersten anodischen Peaks I_{a1} , der anodisch umgesetzten Ladung Q_a sowie die Redoxpotentiale von reinem Polyanilin und von seinen Kopolymeren aus den Zyklovoltammogrammen, die während der Beschichtungen aufgenommen wurden, zusammengestellt. Da die Beschichtungen bei Erreichen eines anodischen Peakstroms von ca. $60 \mu\text{A}$ abgebrochen wurden, stimmt dieser Wert bei Polyanilin und seinen Kopolymeren gut überein. Vergleicht man die Zyklenzahlen, so wird deutlich, daß dieser Peakstrom bei unterschiedlichen Zyklenzahlen erreicht wird, da durch den Zusatz der Derivate das Filmwachstum verlangsamt wird. Dabei wirken sich, wenn das Umkehrpotential bei der Herstellung der Startschicht 0,95 V beträgt, die Derivate 2-Aminobenzoesäure (2-ABA) und 4-Aminobenzoesäure (4-ABA) besonders hemmend auf das Filmwachstum aus, denn hier mußte über einen Zeitraum

von 58 bzw. 41 Zyklen abgeschieden werden, um einen anodischen Strompeak von ca. $60 \mu\text{A}$ zu erreichen.

Polymer	PAni	2-ABA/PAni	3-ABA/PAni	4-ABA/PAni	3-ABS/PAni
Zyklenzahl	19	58	27	41	30
I_{a1} [μA]	62,4	60,7	60,3	60,8	60,4
Q_a [μC]	469,5	569,2	541,5	548,0	552,1
E' [mV]	94	151	105	168	119
E'' [mV]	758	669	717	697	689

Tabelle 4.3: Aus mehreren Beschichtungen von Polyanilin und seinen Kopolymeren wurden die Peakströme I_{a1} , die Ladungsmengen Q_a sowie die Redoxpotentiale E' und E'' gemittelt. Es wurde dabei zunächst eine Startschicht bei einem Umkehrpotential von $0,95 \text{ V vs. SCE}$ abgeschieden, und die Beschichtung dann bei $0,8 \text{ V vs. SCE}$ fortgesetzt.

Die umgesetzten Ladungsmengen sind größer als die bei reinem Polyanilin. Betrachtet man die Zyklovoltammogramme, so fällt auf, daß der Bereich zwischen den Strompeaks bei den Kopolymeren durch einen größeren Reststrom gekennzeichnet ist, als das bei Polyanilin der Fall ist (Abb. 4.5). Alle Peaks sind breiter als die des reinen Polyanilins, was auf einen verlangsamten Elektronentransfer in den Kopolymerfilmen zurückschließen läßt. Die Widerstände der Kopolymere sind bei pH 0 größer als die des reinen Polyanilins (s. Abb. 6.9) und 6.13. Das bedingt einen größeren Potentialabfall innerhalb der Polymerfilme und einen verlangsamten Elektronentransfer. Das kapazitive Verhalten der Kopolymere ist stärker ausgeprägt als das des reinen Polyanilins. Außerdem wurde auch ein größerer Anteil an Hydrolyseprodukten gebildet, da die Herstellung der Startschicht bei einem Umkehrpotential von $0,95 \text{ V vs. SCE}$ erfolgte. Dies führt insgesamt zu einem erhöhten Reststrom zwischen den Peakssystemen.

Nun wurde als Maß für eine reproduzierbare Abscheidung (d. h. letztendlich Filme vergleichbarer Dicken) der Strom des ersten anodischen Peaks herangezogen. Da sich die Zyklovoltammogramme aber deutlich von dem des Polyanilins unterscheiden und im anodischen Zyklus eine größere Ladungsmenge als bei reinem Polyanilin umgesetzt wurde, werden die Untersuchungen wiederholt, wobei nun als Maß für reproduzierbare Abscheidungen die anodische Ladungsmenge betrachtet wurde. Bei vergleichbaren anodisch umgesetzten Ladungsmenge sollten die auf den Sensoren abgeschiedenen Mengen Kopolymer und damit auch die Filmdicken ähnlich sein, wenn die Kopolymere vergleichbare Dichten haben.

4.1.2.2.2 Abscheidung bei $0,85 \text{ V vs. SCE}$

Die Beschichtung der Sensoren (Spaltlänge 32 mm) mit den Kopolymeren 2-ABA, 3-ABA und 4-ABA erfolgte aus $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit $0,05 \text{ M}$ Anilin und $0,05 \text{ M}$ Derivat bei 20°C . Außerdem wurde nun bei Polyanilin und bei den Kopolymeren für die Herstellung der Startschicht in allen Fällen ein Umkehrpotential von $0,85 \text{ V}$ verwendet, um den Anteil an Nebenprodukten zu reduzieren. Die Beschichtung wurde bei Erreichen einer Ladungsmenge von $70 \mu\text{C}$ beendet. Auch hier wurden mehrere Sensoren mit Polyanilin bzw. seinen Kopolymeren beschichtet. Die Abscheidung wurde dann bei einem Umkehrpotential von

0,8 V bis zu einer anodisch umgesetzten Ladungsmenge von ca. $500 \mu\text{C}$ fortgesetzt. Die Zyklovoltammogramme selbst sind denen des reinen Polyanilins sehr ähnlich, wobei auch hier für einen Vergleich der jeweils letzte Zyklus aus den Wachstums-Zyklovoltammogrammen maßgeblich ist (s. Abb. 4.6).

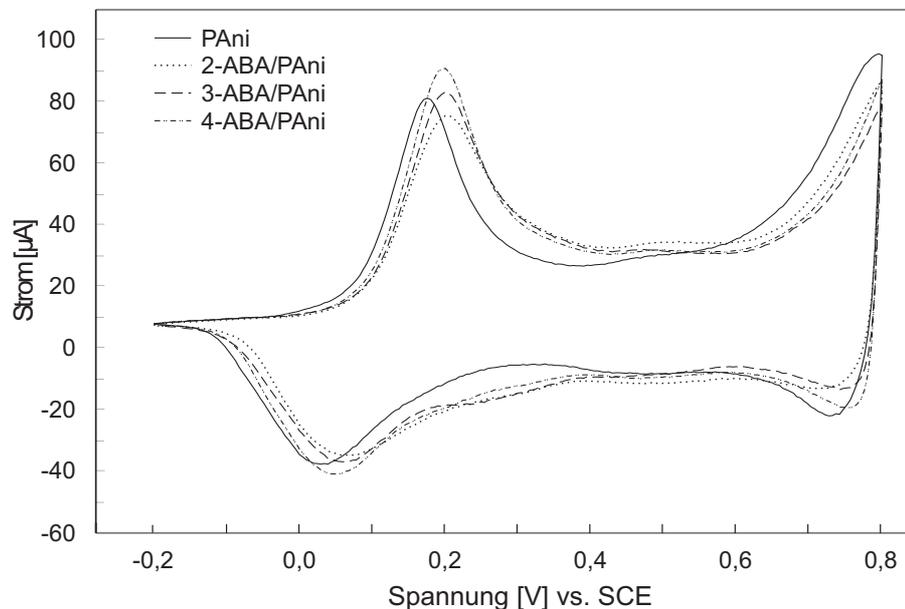


Abbildung 4.6: Die Abscheidung erfolgte aus einer Lösung von 0,05 M Anilin und 0,05 mM Derivat in 0,5 M H_2SO_4 in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE (Scanrate 50 mV/s). Dargestellt ist jeweils der letzte Beschichtungszyklus der Kopolymere.

In Tabelle 4.4 finden sich aus den jeweils letzten Zyklen der Wachstums-Zyklovoltammogramme die erforderlichen Zyklenzahlen, die Peakströme des ersten anodischen Peaks I_{a1} , daraus berechnete Wachstumsraten ΔI_{a1} , die in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungsmengen Q_a , daraus berechneten Wachstumsraten ΔQ_a sowie die Redoxpotentiale des ersten (E') und des zweiten (E'') Redoxsystems zusammengetragen.

Polymer	PAni	2-ABA/PAni	3-ABA/PAni	4-ABA/PAni
Zyklenzahl	21	40	43	43
I_{a1} [μA]	70,8	64,4	79,7	73,0
ΔI_{a1} [$\mu\text{A}/\text{Zyklus}$]	0,28	0,20	0,08	0,10
Q_a [μC]	523,1	509,9	506,0	503,9
ΔQ_a [$\mu\text{C}/\text{Zyklus}$]	2,65	1,77	1,03	1,11
E' [mV]	104	136	124	133
E'' [mV]	763	758	777	771

Tabelle 4.4: Es sind die Zyklenzahlen, Peakströme I_{a1} , Ladungen Q_a und Redoxpotentiale E' und E'' aus dem jeweils letzten Zyklus der Wachstums-Zyklovoltammogramme der entsprechenden Kopolymere zusammengefaßt. Die Abscheidung erfolgte zunächst bei einem Umkehrpotential von 0,85 V vs. SCE und wurde dann bei 0,8 V vs. SCE fortgesetzt.

Das Kopolymer mit 2-ABA wächst nun schneller auf als die Kopolymere mit 3-ABA und 4-ABA, deren Wachstumsraten vergleichbar sind, wenn das Umkehrpotential bei der Herstellung der Startschicht 0,85 beträgt. Daraus läßt sich vermuten, daß die Derivate zu unterschiedlichen Anteilen in die Polymerfilme eingebaut werden. 2-Aminobenzoesäure scheint zu einem etwas geringeren Anteil eingebaut zu werden als 3-Aminobenzoesäure bzw. 4-Aminobenzoesäure.

Die Ähnlichkeit der Strom-Spannungskurven dieser Kopolymere mit der entsprechenden Kurve für das reine Polyanilin (s. Abb. 4.6 deutet ebenfalls darauf hin, daß weniger Derivatmonomere als bei den entsprechenden Beschichtungen bei einem Umkehrpotential von 0,95 V vs. SCE eingebaut worden sind (s. Abschnitt 4.1.2.2.1).

Der Anteil an Nebenprodukten ist aufgrund des geringeren Umkehrpotentials bei Herstellung der Startschicht geringer.

Auch bei diesen Abscheidungen sind die Peaks der Kopolymere im Vergleich zu den reinen Polyanilins verbreitert, was auf einen verlangsamten Elektronentransfer zurückschließen läßt.

Die Beschichtung der Sensoren mit den Aminobenzensulfonsäurederivaten 2-ABS, 3-ABS und 4-ABS erfolgte aus 0,5 M H_2SO_4 mit 0,05 M Anilin und 0,05 M Derivat bei 20°C. Für die Herstellung der Startschicht wurde in allen Fällen ein Umkehrpotential von 0,85 V vs. SCE verwendet, und die Beschichtung bei Erreichen einer Ladungsmenge von $70 \mu\text{C}$ beendet. Die Abscheidungen sind nach Herstellung dieser Startschicht dann bei einem Umkehrpotential von 0,8 V vs. SCE fortgesetzt worden, bis im anodischen Teilzyklus eine Ladungsmenge von ca. $500 \mu\text{C}$ erreicht war. Die Wachstums-Zyklovoltammogramme der Kopolymere sind denen des Polyanilins ebenfalls sehr ähnlich (s. Abb. 4.7), allerdings sind die Peaks etwas verbreitert, was auf einen verlangsamten Elektronentransfer hinweist.

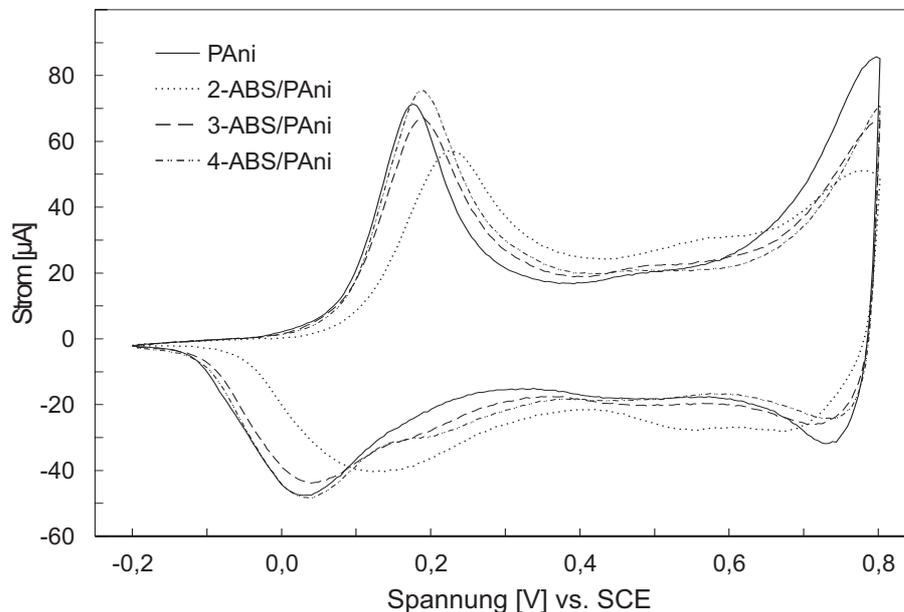


Abbildung 4.7: Die Abscheidung erfolgte aus einer Lösung von 0,05 M Anilin und 0,05 mM Derivat in 0,5 M H_2SO_4 in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE (Scanrate 50 mV/s). Dargestellt ist jeweils der letzte Beschichtungszyklus der Kopolymere.

Polymer	PAni	2-ABS/PAni	3-ABS/PAni	4-ABS/PAni
Zyklenzahl	21	53	38	35
I_{a1} [μ A]	70,8	57,7	68,8	75,1
ΔI_{a1} [μ A/Zyklus]	0,28	0,12	0,15	0,17
Q_a [μ C]	523,1	498,6	503,8	497,6
ΔQ_a [μ C/Zyklus]	2,65	1,15	1,67	1,72
E' [mV]	108	181	115	113
E'' [mV]	763	722	756	768

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der wichtigsten Größen aus dem jeweils letzten Zyklus der Wachstums-Zyklovoltammogramme. Die Startschicht wurde bei einem Umkehrpotential von 0,85 V vs. SCE abgeschieden.

In Tabelle 4.5 sind die wichtigsten Größen wie I_{a1} , ΔI_{a1} , Q_a und ΔQ_a zusammengestellt. Vergleicht man die Derivate untereinander, so wächst das Kopolymer 2-ABS/PAni deutlich langsamer auf als die beiden Kopolymere 3-ABS/PAni und 4-ABS/PAni; letztere zeigen vergleichbare Wachstumsraten. Das läßt vermuten, daß die Derivate zu unterschiedlichen Anteilen in die entsprechenden Kopolymere eingebaut werden. Demzufolge scheint das Derivat 2-Aminobenzensulfonsäure in größeren Anteilen eingebaut zu werden als die Derivate 3-Aminobenzensulfonsäure und 4-Aminobenzensulfonsäure, die den Wachstumsraten zufolge in vergleichbaren Anteilen eingebaut werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Beschichtung der Sensoren mit den Kopolymeren von Anilin und seinen Aminobenzoessäure- bzw. Aminobenzensulfonsäurederivaten nach Abscheidung einer Startschicht bei einem Umkehrpotential von 0,85 V vs. SCE statt 0,95 V vs. SCE reproduzierbar möglich ist und zu gut haftenden Filmen auf den Sensoren führt. Durch die Zugabe der Derivate wird das Wachstum der kopolymerisierten Polyanilinfilme verlangsamt. Dies läßt auf einen Einbau der Derivatmoleküle in unterschiedlichen Anteilen zurückschließen. Vergleicht man die Aminobenzoessäurederivate (s. Tabelle 4.4), bei deren Abscheidung die Startschicht bei einem Umkehrpotential von 0,85 V hergestellt wurde, untereinander, so wird den Wachstumsraten zufolge 2-ABA zu einem etwas geringeren Anteil eingebaut als 3-ABA und 4-ABA. Bei den Aminobenzen-sulfonsäurederivaten (Tabelle 4.5) wird 2-ABS zu einem höheren Anteil als 3-ABS und 4-ABS eingebaut. Das Kopolymer mit 2-ABA wächst schneller auf als das Kopolymer mit 2-ABS; es wird also in den Kopolymerfilmen weniger 2-ABA eingebaut als 2-ABS, während die Kopolymere mit 3-ABA und 4-ABA geringere Wachstumsraten als die Kopolymere mit 3-ABS und 4-ABS zeigen und daher zu geringeren Anteil als diese eingebaut werden. Dies konnte durch ATR-FT-IR-Spektren belegt werden (s. Kapitel 5).

Kapitel 5

ATR-FT-IR-Spektroskopie an Polyanilinfilmen

Zur Charakterisierung der auf den Interdigitalstrukturen abgeschiedenen Polyanilinfilme und dessen Kopolymere wurde die ATR-FT-IR-Spektroskopie eingesetzt. In diesem Kapitel werden die Spektren dargestellt und kurz diskutiert.

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ist eine wichtige Methode zur Charakterisierung von Polymeren und Polymermischungen. Die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (attenuated total reflection: ATR) erlaubt dabei die zerstörungsfreie Untersuchung von Polymerfilmen, die auf IR-undurchlässigen Substraten abgeschieden sein können, da bei dieser Methode nur die Probenoberfläche erfaßt wird. Daher wurde diese Methode auch im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Polyanilinfilme eingesetzt. Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bio-Rad (Modell FTS 40 A) aufgenommen. Das ATR-Zubehör stammt von der Firma Specac. Als ATR-Kristall diente ein in Wolframcarbid eingefaßter Diamant ($n = 2,4$), der allerdings mit einer Fläche von ca. 5 mm^2 nur auf eine Einfachreflexion ausgelegt ist (ATR-Meßfläche). Die Probe wird auf das Diamantfenster gelegt und mit der Stempelvorrichtung (bestehend aus einer drehmomentbegrenzenden Anpreßschraube, einer den Druck aufnehmenden Brücke, dem sogenannten Golden Gate und dem eigentlichen Stempel mit Saphir-Einsatz angepreßt. Damit sind die in Kap. 4.4 vorgestellten Interdigitalstrukturen für den Einsatz in dieser ATR-Meßvorrichtung geeignet.

5.1 ATR-FT-IR-Spektren von Polyanilinfilmen

Die Polyanilinfilme und die Kopolymerisate mit den Aminbenzoesäure- bzw. Aminobenzensulfonsäurederivaten wurden potentiodynamisch auf den in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Interdigitalstrukturen mit einer Spaltlänge von 4 mm hergestellt. Die Abscheidungen erfolgten bei 20°C aus Lösungen von 0,1 M Anilin in 0,5 M Schwefelsäure bzw. 0,05 M Anilin und 0,05 M Derivat in 0,5 M Schwefelsäure entsprechend Abschnitt 4.1.2.2.2. Anschließend wurden Zyklovoltammogramme in monomerfreier 0,5 M Schwefelsäure aufgenommen, die beschichteten Sensoren mit Wasser abgespült und getrocknet. Unmittelbar vor der Aufnahme der FT-IR-Spektren wurden erneut Zyklovoltammogramme in 0,5 M HCl ($-0,2\text{ V}$

bis 0,8 V vs SCE, 50 mV/s) aufgenommen, um in den Polymerfilmen die bei der Herstellung eingebauten Sulfationen durch Chloridionen zu ersetzen, und die Polymerfilme im reduzierten Zustand vorliegen zu haben. Dann wurden die ATR-FT-IR-Spektren aufgenommen, die nun im folgenden gezeigt und diskutiert werden. Die Zuordnung der Banden erfolgte im wesentlichen durch den Vergleich mit gängigen Lehrbüchern und Veröffentlichungen [104, 105, 106, 107, 108, 111, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123].

ATR-FT-IR-Spektrum von Polyanilin

Das Polyanilinspektrum (s. Abb. 5.1) zeigt im wesentlichen 5 Hauptbanden bei $818,2\text{ cm}^{-1}$, $1161,7\text{ cm}^{-1}$, $1300,6\text{ cm}^{-1}$, $1505,2\text{ cm}^{-1}$ und $1597,8\text{ cm}^{-1}$ sowie mehrere Banden sehr geringer Intensität, die nicht zuzuordnen sind.

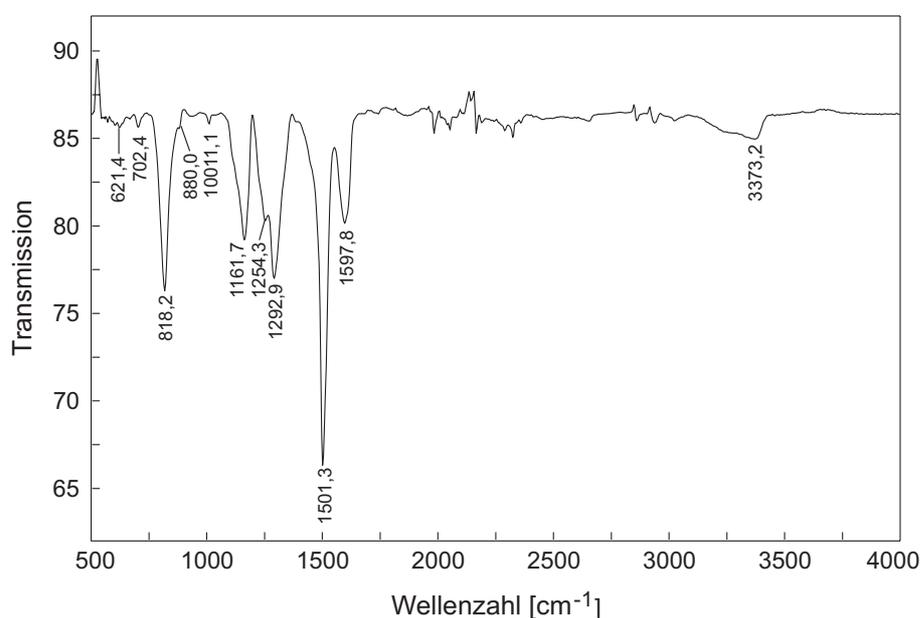


Abbildung 5.1: ATR-FT-IR-Spektrum von Polyanilin nach der Reduktion des Films in 0,5 M HCl.

Die wichtigsten Banden und ihre Zuordnungen werden der besseren Übersichtlichkeit wegen in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die äußerst intensitätsschwache Bande bei $621,4\text{ cm}^{-1}$ kann auf Sulfationen zurückgeführt werden, da der Polyanilinfilm in schwefelsaurer Lösung hergestellt wurde. Wahrscheinlich sind nicht alle Sulfationen durch Chloridionen ersetzt worden. Es sollte dann noch eine zweite Bande bei 1174 cm^{-1} vorliegen. Diese kann aber überdeckt sein durch die Bande bei $1161,7\text{ cm}^{-1}$. Die C–H-Bande bei $818,2\text{ cm}^{-1}$ gibt Rückschlüsse auf das aromatische Substitutionsmuster wieder und zeigt die C–H-Deformationsschwingungen der benzoiden Gruppen an. Diese Bande zeigt 1,4-substituierte Benzene an. Da diese Bande keine Feinaufspaltung zeigt, verläuft die Ringverknüpfung überwiegend in para-Stellung. Damit bestätigt sich der Polymerisationsmechanismus der Anilinmonomere in para-Position (s. Abschnitt 2.9). Die kleine Schulter bei 880 cm^{-1} ist ein Hinweis auf die C–H-Deformationsschwingungen der chinoiden Einheiten. Diese Bande ist auch bei trisubstituierten Aromaten zu beobachten. In Polyanilin könnten demzufolge nicht nur linearverknüpfte Einheiten, sondern auch verzweigte Einheiten enthalten sein.

Im Falle einer Kopf-Kopf-Verknüpfung der Anilinmonomere sollte im Bereich von 1050-1100 cm^{-1} eine Bande (N-N-Valenzschwingung) zu beobachten sein.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
621,4	SO_4^{-2} -Ion
702,4	$\delta(\text{C-C})$, benzoide und chinoide Ringe
818,2	$\delta(\text{C-H})$ (out of plane), benzoide Ringe
	1,4-disubstituierte Benzene(p-disubstituiert)
880,0	$\delta(\text{C-H})$ (out of plane), chinoide Ringe
	1,3,5- oder 1,2,4- oder 1,3,4-trisubstituierte Benzene
1161,7	$\delta(\text{C-H})$ (in plane), benzoide und chinoide Einheiten
1254,0	$\nu(\text{C-N}^+)$
1292,9	$\nu\text{C}(\text{aromatisch})\text{-N}$
1501,3	$\nu(\text{C-C})$ aromatisch (benzoid)
1597,8	$\nu(\text{C-C})$ aromatisch (chinoid); $\delta(\text{N-H}_2)$; $\nu(\text{C=N})$
2000-1600	aromatische Ober- und Kombinationsschwingungen
2800-3100	$\nu(\text{C-H})$ aromatisch
3373,2	$\nu(\text{N-H})$

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der wichtigsten Banden aus dem Polyanilinspektrum und ihre Zuordnung.

Es ist lediglich eine äußerst geringe Bande bei 1011 cm^{-1} zu sehen, so daß davon auszugehen ist, daß die Kopf-Kopf-Verknüpfung, wenn überhaupt, nur zu einem ganz geringen Anteil eine Rolle bei der Polyanilinbildung spielt. Die Bande bei 1500 cm^{-1} wird in der Literatur vereinfachend einem benzoiden Ringsystem zugeordnet. Sie wird als aromatische Ringdeformation interpretiert, die sich aus C-C-Valenzschwingungen ergeben. Die Bande bei 1600 cm^{-1} hingegen wird einem chinoiden Ringsystem zugeordnet. Es handelt sich bei dieser Bande um eine Überlagerung aus der N-H-Deformationsschwingung mit aromatischen C-C-Valenzschwingungen. Im reduzierten Zustand liegt Polyanilin eigentlich nur in benzoiden Einheiten vor. Dann sollte diese Bande als N-H-Deformationsschwingung interpretiert werden. Das Vorhandensein dieser Bande kann aber auch bedeuten, daß in Polyanilin, obwohl es zuvor reduziert wurde, nicht nur benzoide, sondern auch chinoide Einheiten vorhanden sind, denn Polyanilin wird an Luft oxidiert.

Auch die Kopolymere des Polyanilins mit seinen Aminobenzoesäure- und Aminobenzensulfonsäurederivaten wurde mittels der ATR-FT-IR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse werden in den folgenden beiden Abschnitten diskutiert.

5.2 ATR-FT-IR-Spektren der Kopolymere mit Aminobenzoesäure

ATR-FT-IR-Spektrum von 2-ABA/Pani

Das Spektrum des 2-ABA/PAni-Films (s. Abb. 5.2) zeigt im wesentlichen die 5 Hauptbanden bei 818,2 cm^{-1} , 1161,7 cm^{-1} , 1300,6 cm^{-1} , 1505,2 cm^{-1} und 1597,8 cm^{-1} , die auch in dem Spektrum des reinen Polyanilinfilms zu beobachten waren. Außerdem sind zusätzliche Banden zu beobachten.

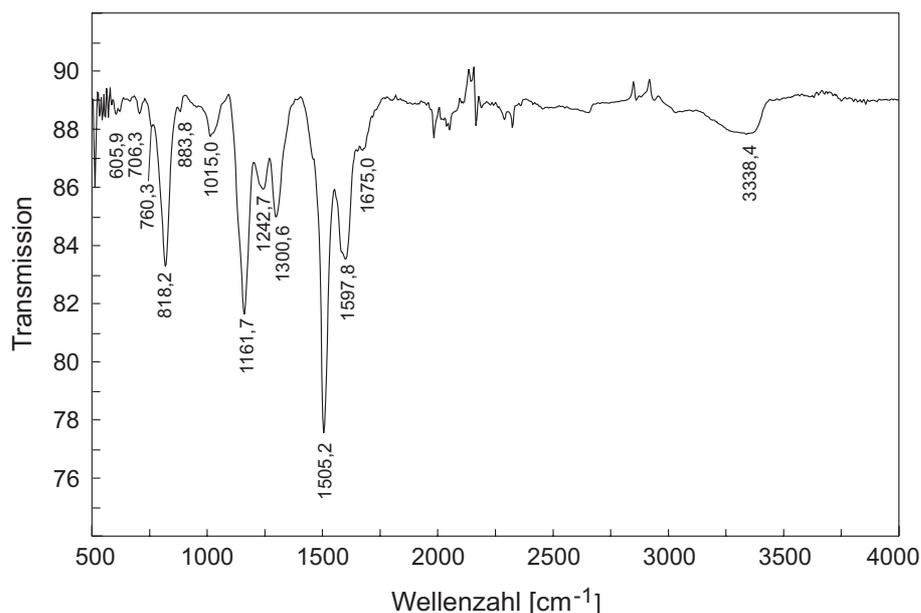


Abbildung 5.2: ATR-FT-IR-Spektrum von 2-ABA/PAni nach der Reduktion des Filmes in 0,5 M HCl.

Die wichtigsten Banden und ihre Zuordnungen werden sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
604,0	SO_4^{-2} -Ion
706,3	$\delta(\text{C}-\text{C})$, benzoide und chinoidenRinge
818,2	$\delta(\text{C}-\text{H})(\text{out of plane})$, benzoide Ringe
883,8	$\delta(\text{C}-\text{H})(\text{out of plane})$, chinoide Ringe
1015,0	$\nu(\text{N}-\text{N})$
1161,7	$\delta(\text{C}-\text{H})(\text{in plane})$, benzoide und chinoide Einheiten
1242,7	$\nu(\text{C}-\text{N}^+)$
1300,6	$\nu(\text{C}(\text{aromatisch})-\text{N})$
1505,2	$\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatisch (benzoides System)
1597,8	$\nu(\text{C}-)$ (chinoides System); $\delta(\text{N}-\text{H})$; $\nu(\text{C}=\text{N})$
1675,0	$\nu(\text{C}=\text{O})$
2800-3080	$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatisch
3338,4	$\nu(\text{N}-\text{H})$

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der wichtigsten Banden aus dem 2-ABA/PAni-Spektrum und ihre Zuordnung.

Auch hier läßt sich die intensitätsschwache Bande bei $606,0 \text{ cm}^{-1}$ auf noch vorhandene Sulfationen zurückführen, die nicht durch Chloridionen ausgetauscht worden sind. Die Bande bei $706,2 \text{ cm}^{-1}$ wird wie bei reinem Polyanilin ($702,4 \text{ cm}^{-1}$) durch die Deformationsschwingungen der aromatischen C-C-Bindungen verursacht. Der Peak bei $818,2 \text{ cm}^{-1}$ zeigt

bei diesem Kopolymer ebenfalls an, daß die Monomere vorwiegend para-verknüpft sind. Dieser Peak zeigt eine im Vergleich zum reinen Polyanilin etwas deutlicher ausgeprägte Schulter bei $883,8\text{ cm}^{-1}$, die auf trisubstituierte Aromaten hindeuten kann. Weiterhin fällt auf, daß die beiden Banden bei $1015,0$ und $1242,7\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum des Kopolymers 2-ABA/PAni wesentlich deutlicher ausgeprägt sind als im reinem Polyanilinspektrum. Diese Banden waren als N–N-Valenzschwingung bzw. als C–N⁺-Valenzschwingung interpretiert worden. Die N–H-Valenzschwingung bei $3338,4\text{ cm}^{-1}$ ist ebenfalls deutlicher ausgeprägt. Eine weitere, sehr schwach ausgebildete, aber neue Bande liegt bei $1675,0\text{ cm}^{-1}$. Diese kann als C=O-Schwingung interpretiert werden, die im Fall der para-Verknüpfung von 2-Aminobenzoesäure und Anilin ihren Ursprung in der Carboxylgruppe hat. Diese Bande ist normalerweise sehr deutlich ausgeprägt. Aufgrund des sehr geringen Anteils der Derivatmonomere bezogen auf den Anteil der Anilinmonomere oder sterischen Hinderungen der Carboxyl-Gruppe kann diese Bande an Intensität verlieren. Die C=O-Schwingung könnte auch von einer Amid-Bindung herrühren, wenn die Polymerisation der Monomere über die COOH- und die NH₂-Funktion verlaufen sollte. Die Zuordnung dieser Carbonylbande zu einer Carboxyl- oder einer Amidgruppe ist nicht eindeutig möglich, da sich die Bandenlagen beider Gruppen in diesem Bereich überlagern. Weitere Schwingungen, die auf das Vorliegen freier COOH-Gruppen hindeuten, sind nicht zu beobachten. Daher wurde nochmals ein 2-ABA/PAni-Kopolymer mit einem höheren Anteil an 2-Aminobenzoesäure hergestellt, indem die Startschicht jedoch bei einem Umkehrpotential von $0,95\text{ V vs. SCE}$ abgeschieden wurde. Da auf diese Weise der in den Polymerfilm eingebaute Anteil an 2-Aminobenzoesäure erhöht wurde, sollte auch die Bande bei $1675,0\text{ cm}^{-1}$ etwas an Intensität zunehmen. Wie das Spektrum dieses Filmes (s. Abb. 5.3) zeigt, ist dieser Peak nun deutlicher zu erkennen.

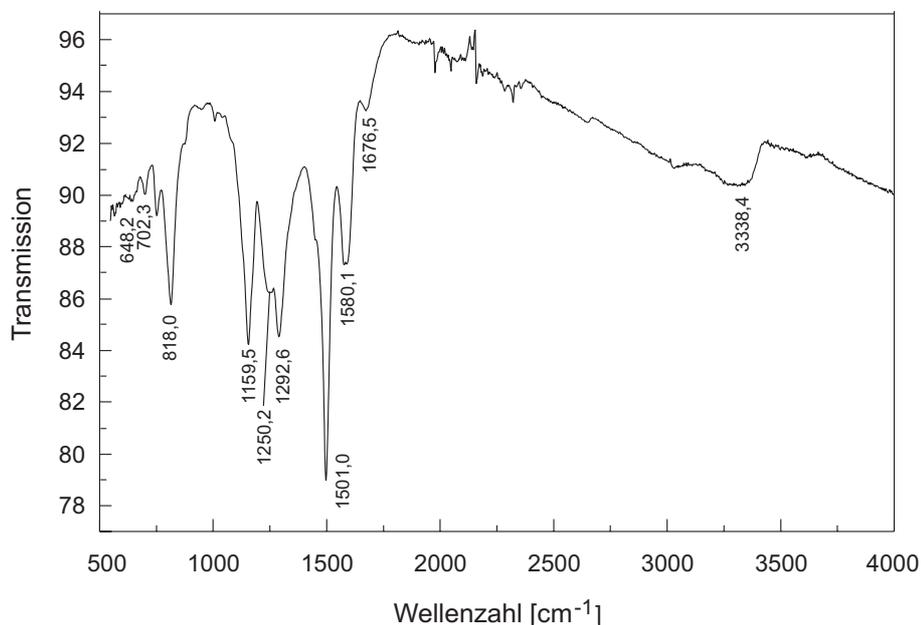


Abbildung 5.3: ATR-FT-IR-Spektrum von 2-ABA/PAni nach der Reduktion des Filmes in $0,5\text{ M HCl}$. Bei diesem Film wurde die Startschicht bei einem Umkehrpotential von $0,95\text{ V vs. SCE}$ hergestellt.

Es wird also in jedem Fall 2-Aminobenzoesäure in das Kopolymer mit eingebaut. Das Substitutionsmuster läßt dabei auf eine para-Verknüpfung der Monomere schließen. Es sind auch in diesem Spektrum keine Banden vorhanden, die klar auf frei vorliegende COOH-Gruppen schließen lassen.

ATR-FT-IR-Spektrum von 3-ABA/Pani

Das Spektrum entspricht im Prinzip dem Spektrum von 2-ABA/PAni. Die Peaklagen sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Dieses Kopolymer scheint auch noch wenige restliche Sulfationen zu enthalten (Peak bei $625,2\text{ cm}^{-1}$). Die Monomere scheinen ebenfalls vorwiegend para-verknüpft zu sein, da auch in diesem Kopolymer eine Bande bei $822,1\text{ cm}^{-1}$ vorhanden ist. Die kleine Schulter bei 880 cm^{-1} deutet wieder trisubstituierte Benzene an. Bei $1373,9\text{ cm}^{-1}$ ist eine schwach ausgebildete Schulter zu erkennen, die als Valenzschwingung der Einheit C(chinoid)=N-C(benzoid) interpretiert werden kann. In den Spektren von Polyanilin und 2-ABA/PAni ist diese Schulter so gut wie nicht zu beobachten. Wahrscheinlich ist sie in diesen beiden Spektren überlagert. Die Banden im Bereich von $1165,5$ bis $1601,6\text{ cm}^{-1}$ entsprechen den aus dem Polyanilin-Spektrum bekannten und zugeordneten Struktureinheiten. Die Bande der C=O-Schwingung erscheint in diesem Spektrum bei 1675 cm^{-1} . Diese ist noch schwächer ausgeprägt als im Spektrum von 2-ABA/PAni.

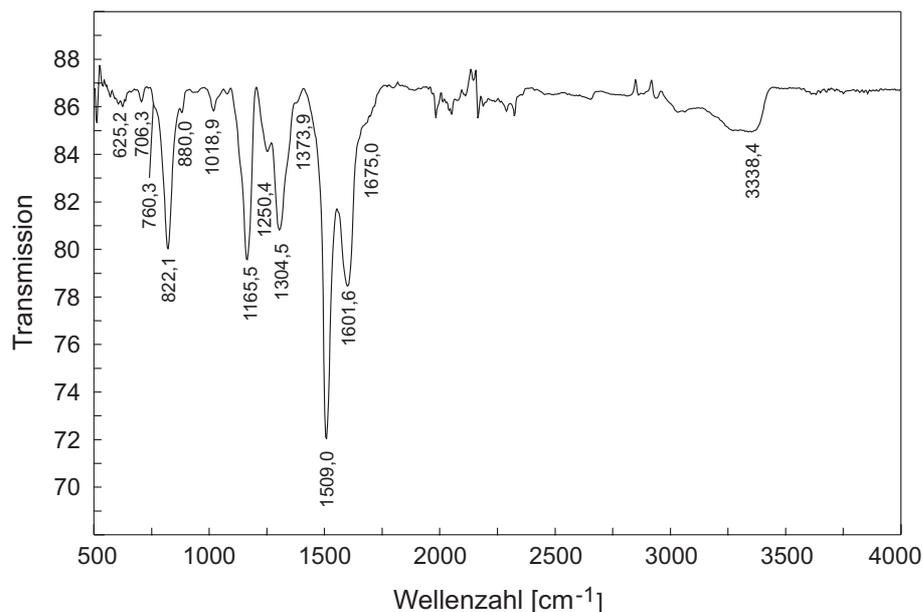


Abbildung 5.4: ATR-FT-IR-Spektrum von 3-ABA/PAni nach der Reduktion des Filmes in 0,5 M HCl.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
625,2	SO_4^{-2} -Ion
706,3	$\delta(\text{C}-\text{C})$, benzoide und chinoidenRinge
822,7	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (out of plane), benzoide Ringe
880,0	1,4-disubstituierte Benzene(p-disubstituiert)
	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (out of plane), chinoide Ringe
	1,3,5- oder 1,2,4- oder 1,3,4-trisubstituierte Benzene
1018,9	$\nu(\text{N}-\text{N})$
1165,5	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (in plane), benzoide und chinoide Einheiten
1250,4	$\nu(\text{C}-\text{N}^+)$
1304,5	$\nu(\text{C}(\text{aromatisch})-\text{N})$
1373,9	$\nu(\text{C}(\text{chinoid})=\text{N}-\text{C}(\text{benzoid}))$
1509,0	$\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatisch (benzoide)
1601,6	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (chinoide); $\delta(\text{N}-\text{H})$; $\nu(\text{C}=\text{N})$
1675,0	$\nu(\text{C}=\text{O})$
2800-3080	$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatisch
3338,4	$\nu(\text{N}-\text{H})$

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der wichtigsten Banden aus dem 3-ABA/PAni-Spektrum und ihre Zuordnung.

ATR-FT-IR-Spektrum von 4-ABA/PAni

Das IR-Spektrum (s. Abb. 5.5) zeigt im Vergleich zu Abb. 5.2 keine wesentlichen Unterschiede.

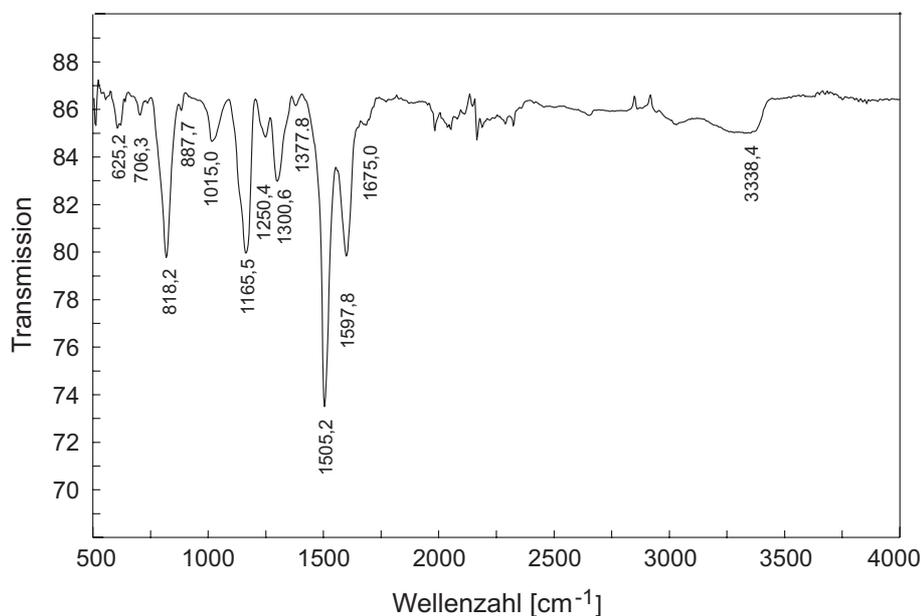


Abbildung 5.5: ATR-FT-IR-Spektrum von 4-ABA/PAni nach der Reduktion des Filmes in 0,5 M HCl.

Bei diesem Derivat ist eine Verknüpfung mit Anilinmonomeren in para-Position nur über die Bildung von Amid-Bindungen möglich. Da aber auch in dem Spektrum dieses Kopolymers die Substitutionsmusterbande bei 887 cm^{-1} vorhanden ist, scheinen die Ketten in diesem Kopolymer verzweigter zu sein. Die Carboxylgruppe macht sich auch in diesem Polymer nur durch eine Schulter bei $1675,0\text{ cm}^{-1}$ bemerkbar. Die Bande bei $1377,8\text{ cm}^{-1}$ rührt wie im Kopolymer 3-ABA/PAni von den Valenzschwingungen der Einheit C(chinoid)=N-C(benzoid) her. Diese Gruppierung scheint im Kopolymer 4-ABA/PAni am deutlichsten ausgeprägt zu sein. Die Banden sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
605,9	SO_4^{-2} -Ion
706,3	$\delta(\text{C-C})$, benzoide und chinoidenRinge
818,2	$\delta(\text{C-})$ (out of plane), benzoide Ringe 1,4-disubstituierte Benzene(p-disubstituiert)
887,7	$\delta(\text{C-H})$ (out of plane), chinoide Ringe 1,3,5- oder 1,2,4- oder 1,3,4-trisubstituierte Benzene
1015,0	$\nu(\text{N-N})$
1165,5	$\delta(\text{C-H})$ (in plane), benzoide und chinoide Einheiten
1250,4	$\nu(\text{C-N}^+)$
1300,6	$\nu(\text{C(aromatisch)-N})$
1377,8	$\nu(\text{C(chinoid)=N-C(benzoid)})$
1505,2	$\nu(\text{C-C})$ aromatisch (benzoide)
1597,8	$\nu(\text{C-C})$ (chinoide); $\delta(\text{N-H})$; $\nu(\text{C=N})$
1675,0	$\nu(\text{C=O})$
2800-3080	$\nu(\text{C-H})$ aromatisch
3338,4	$\nu(\text{N-})$

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der wichtigsten Banden aus dem 4-ABA/PAni-Spektrum und ihre Zuordnung.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Carbonsäurederivate nur zu einem geringen Teil in die Kopolymere eingebaut werden. Die Verknüpfung der Anilin-Monomere scheint vorwiegend in der para-Position zu erfolgen. Allerdings liegen auch trisubstituierte Benzeneinheiten vor. Aufgrund des geringen Anteils an Derivatmolekülen ist die Bande bei 887 cm^{-1} für trisubstituierte Benzene nur schwach ausgeprägt. Bei allen drei Kopolymeren werden vorwiegend Anilinmonomere miteinander para-verknüpft. Daher ist die entsprechende Bande bei $818\text{ - }822\text{ cm}^{-1}$ wesentlich deutlicher ausgeprägt. Die Derivate können bis auf 4-ABA mit den Anilinmonomeren para-verknüpft werden. Es wird davon ausgegangen, daß die COOH-Gruppen als solche vorliegen und keine Verknüpfung der Monomereinheiten über Amid-Bindungen erfolgt. Aufgrund der geringen Derivatkonzentration in den Kopolymerfilmen läßt sich lediglich die C=O-Schwingung der Carbonsäuregruppe beobachten. Um einen weiteren Einblick in die Verknüpfungsmuster der Kopolymere zu bekommen, wurden auch die Kopolymere mit den Aminobenzensulfonsäurederivaten IR-spektroskopisch untersucht.

5.3 ATR-FT-IR-Spektren der Kopolymere mit Aminobenzensulfonsäure

ATR-FT-IR-Spektrum von 2-ABS/Pani

Abbildung 5.6 zeigt das ATR-FT-IR-Spektrum des Kopolymers 2-ABS/PAni. Neben den aus dem Spektrum des reinen Polyanilins bekannten Banden treten neue Banden bei $1022,7$ und $1076,8\text{ cm}^{-1}$ auf. Außerdem hat die Bande bei $621,4\text{ cm}^{-1}$ deutlich an Intensität zugenommen. Diese Banden lassen sich auf die Sulfonsäuregruppe zurückführen, wobei die Valenzschwingung für die C-S-Bindung im Bereich von $570\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ liegt. Die Bande der N-N-Valenzschwingung ist in diesem Spektrum nicht zu sehen oder wird von der Bande der SO_3^- bei $1022,7\text{ cm}^{-1}$ überdeckt. Die Bande der $\nu(\text{C-N}^+)$ ist nur als Schulter bei $1235,0\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die Schwingung der $\nu(\text{C}(\text{chinoid})=\text{N}-\text{C}(\text{benzoid}))$ -Einheit ist nur anhand eines kaum erkennbaren Peaks bei $1393,2\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Tabelle 5.5 faßt die wichtigsten Banden und ihre Zuordnung zusammen. Man kann anhand dieses Spektrums davon ausgehen, daß die Verknüpfung der Anilin- und der 2-Aminobenzensulfonsäuremonomere in der para-Position erfolgt, da auch hier die Substitutionsmusterbanden für 1,4-verknüpfte Benzene bei $822,1\text{ cm}^{-1}$ und die Bande für trisubstituierte Benzene bei $883,8\text{ cm}^{-1}$ vorhanden sind. Die Sulfonsäuregruppe liegt als freie Funktion vor.

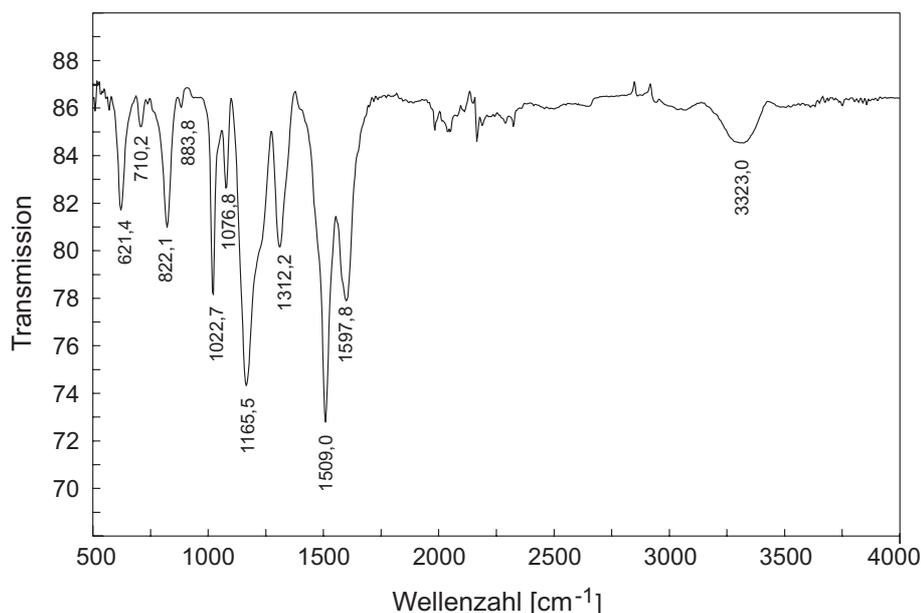


Abbildung 5.6: ATR-FT-IR-Spektrum von 2-ABS/PAni nach der Reduktion des Filmes in 0,5 M HCl.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
621,4	$\nu(\text{SO}_3^-)$, SO_4^{2-} -Ion
710,2	$\delta(\text{C}-\text{C})$, benzoide und chinoidenRinge
822,1	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (out of plane), benzoide Ringe
883,8	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (out of plane), chinoide Ringe
	1,4-disubstituierte Benzene(p-disubstituiert)
	1,3,5- oder 1,2,4- oder 1,3,4-trisubstituierte Benzene
1022,7	$\nu(\text{SO}_3^-)$
1076,8	$\nu(\text{SO}_3^-)$
1165,5	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (in plane), benzoide und chinoide Einheiten
1235,0	$\nu(\text{C}-\text{N}^+)$
1312,2	$\nu(\text{C}(\text{aromatisch})-\text{N})$
1393,2	$\nu(\text{C}(\text{chinoid})=\text{N}-\text{C}(\text{benzoid}))$
1509,0	$\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatisch (benzoide)
1597,8	$\nu(\text{C}-)$ (chinoide); $\delta(\text{N}-\text{H})$; $\nu(\text{C}=\text{N})$
2800-3080	$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatisch
3323,0	$\nu(\text{N}-\text{H})$

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der wichtigsten Banden aus dem 2-ABS/PAni-Spektrum und ihre Zuordnung.

ATR-FT-IR-Spektrum von 3-ABS/PAni

Das Spektrum des Kopolymers 3-ABS/PAni (Abb. 5.7) entspricht im Prinzip dem Spektrum von 2-ABS/PAni (Abb. 5.6).

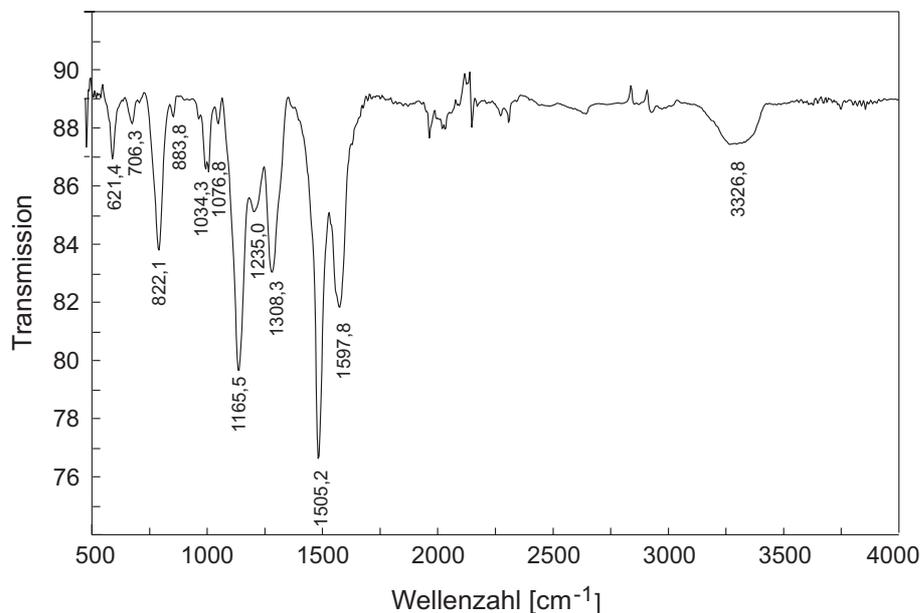


Abbildung 5.7: ATR-FT-IR-Spektrum von 3-ABS/PAni nach der Reduktion des Filmes in 0,5 M HCl.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung
621,4	$\nu(\text{SO}_3^-)$, SO_4^{2-} -Ion
706,3	$\delta(\text{C}-\text{C})$, benzoide und chinoiden Ringe
822,1	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (out of plane), benzoide Ringe
	1,4-disubstituierte Benzene(p-disubstituiert)
883,8	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (out of plane), chinoide Ringe
	1,3,5- oder 1,2,4- oder 1,3,4-trisubstituierte Benzene
1034,3	$\nu(\text{SO}_3^-)$
1076,8	$\nu(\text{SO}_3^-)$
1165,5	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (in plane), benzoide und chinoide Einheiten
1235,0	$\nu(\text{C}-\text{N}^+)$
1308,3	$\nu(\text{C}(\text{aromatisch})-\text{N})$
1393,2	$\nu(\text{C}(\text{chinoid})=\text{N}-\text{C}(\text{benzoid}))$
1505,2	$\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatisch (benzoide)
1597,8	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (chinoide); $\delta(\text{N}-\text{H})$; $\nu(\text{C}=\text{N})$
2800-3080	$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatisch
3326,8	$\nu(\text{N}-\text{H})$

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der wichtigsten Banden aus dem 3-ABS/PAni-Spektrum und ihre Zuordnung.

In Tabelle 5.6 sind die wichtigsten Banden und ihre Zuordnung zusammengefaßt. Hier ist die Bande der $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$ bei $1235,0 \text{ cm}^{-1}$ wieder deutlich ausgeprägt. Die Banden der SO_3^- -Gruppe sind bei $621,4$, $1034,3$ und $1076,8 \text{ cm}^{-1}$ zu finden, wobei sie von geringerer Intensität als bei dem Kopolymer 2-ABS/PAni sind. Auch hier ist die Schwingung der $\nu(\text{C}(\text{chinoid})=\text{N}-\text{C}(\text{benzoid}))$ -Einheit nur anhand eines kaum erkennbaren Peaks bei $1393,2 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die Sulfonsäure liegt als solche frei vor. Es wird aber nur ein geringer Anteil an Derivatmonomeren in den Film eingebaut.

ATR-FT-IR-Spektrum von 4-ABS/PAni

Wird 4-Aminobenzensulfonsäure eingesetzt, so ist in diesem Derivat die para-Position durch die Sulfonsäuregruppe blockiert. Das zugehörige Spektrum (Abb. 5.8) zeigt keine wesentlichen Veränderungen. Der Peak bei $621,4 \text{ cm}^{-1}$ ist von geringerer Intensität als in dem Spektrum von 2-ABS/PAni. Es läßt sich zusätzlich eine Bande bei $563,5 \text{ cm}^{-1}$ beobachten, die ebenfalls von der Sulfonsäuregruppe herrührt. Die Bande bei $1076,8 \text{ cm}^{-1}$ ist in diesem Spektrum nicht vorhanden oder wird von den Polyanilinbanden verdeckt. Die Bande der $\nu(\text{C}-\text{N}^+)$ -Schwingung ist kaum als Schulter zu erkennen. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Sulfonsäuregruppen als freie Funktionen vorliegen. Die Derivatmonomere werden zu einem geringeren Anteil in die Polymere eingebaut. Die Verknüpfung der unsubstituierten Anilinmonomere erfolgt in para-Position. Es liegen trisubstituierte Benzeneinheiten vor. Aufgrund des geringen Anteils an Derivatmolekülen ist die Bande bei 887 cm^{-1} für trisubstituierte Benzene nur schwach ausgeprägt.

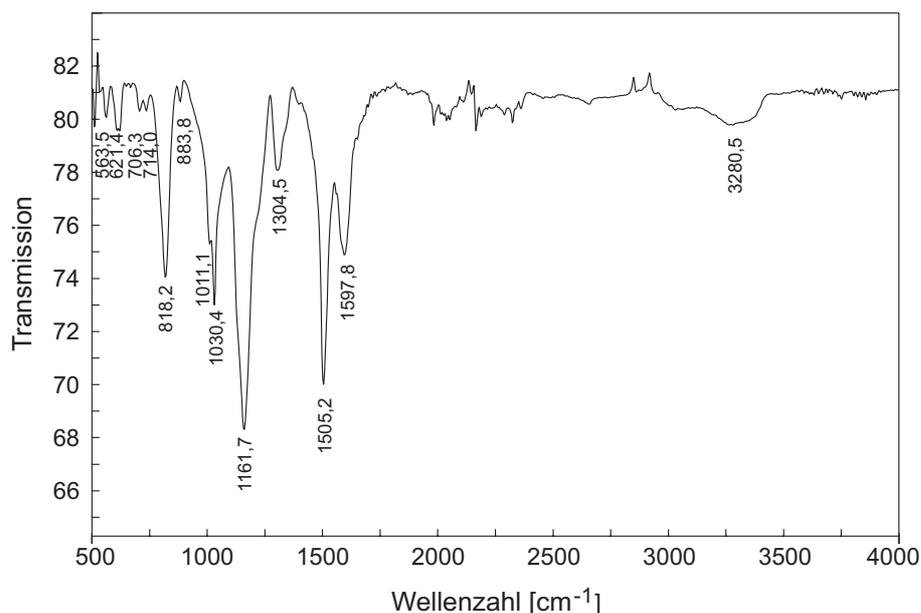


Abbildung 5.8: ATR-FT-IR-Spektrum von 4-ABS/PAni nach der Reduktion des Filmes in 0,5 M HCl.

In Tabelle 5.7 sind die Peaklagen aus dem ATR-FT-IR-Spektren des 4-ABS/PAni-Films nochmals zusammengefaßt.

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
563,5	$\nu(\text{SO}_3^-)$, SO_4^{2-} -Ion
621,4	$\nu(\text{SO}_3^-)$, SO_4^{2-} -Ion
706,3	$\delta(\text{C}-\text{C})$, benzoide und chinoidenRinge
818,2	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (out of plane), benzoide Ringe
883,8	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (out of plane), chinoide Ringe
1030,4	$\nu(\text{SO}_3^-)$
1161,7	$\delta(\text{C}-\text{H})$ (in plane), benzoide und chinoide Einheiten
1235,0	$\nu(\text{C}-\text{N}^+)$
1304,5	$\nu(\text{C}(\text{aromatisch})-\text{N})$
1393,2	$\nu(\text{C}(\text{chinoid})=\text{N}-\text{C}(\text{benzoid}))$
1505,2	$\nu(\text{C}-\text{C})$ aromatisch (benzoide)
1593,9	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (chinoide); $\delta(\text{N}-\text{H})$; $\nu(\text{C}=\text{N})$
2800-3080	$\nu(\text{C}-\text{H})$ aromatisch
3280,5	$\nu(\text{N}-\text{H})$

Tabelle 5.7: Zusammenfassung der wichtigsten Banden aus dem 4-ABS/PAni-Spektrum und ihre Zuordnung.

Aus den ATR-FT-IR-Spektren geht hervor, daß die Derivate in die Polyanilinfilme bei der Polymerisation zu geringen Anteilen mit in die entsprechenden Kopolymere eingebaut werden. Dabei liegen die COOH- bzw. die SO₃H-Gruppen als freie Funktionen in den Polymerfilmen vor.

Ausgehend von den Ergebnissen bei der Herstellung der Kopolymere (s. Abschnitt 4.1.2.2.2) mit den Aminobenzoessäurederivaten, wird 2-ABA zu einem geringeren Anteil eingebaut als 3-ABA und 4-ABA. Diese Feststellung kann anhand der IR-Spektren weder bestätigt noch widerlegt werden, da der einzige Hinweis auf das Vorliegen der COOH-Gruppe die äußerst schwache Bande der C=O-Schwingung ist.

Bei Verwendung der Sulfonsäurederivaten ergibt sich aus den Ergebnissen der Herstellung der Polymerfilme (s. Abschnitt 4.1.2.2.2), daß das Kopolymer mit 2-ABS am langsamsten aufwächst und daher 2-ABS zu einem größeren Anteil eingebaut wird als bei den Kopolymeren mit 3-ABS und 4-ABS. Das Spektrum von 2-ABS zeigt im Vergleich zu den Spektren der Kopolymere mit 3-ABS und 4-ABS deutlich ausgeprägtere Peaks der SO₃⁻-Gruppe, was auf einen höheren Anteil an Sulfonsäuregruppen schließen läßt. Die Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppen liegen als freie Gruppen vor.

Die Anilinmonomere werden miteinander während der Polymerisation para-verknüpft (s. Abschnitt 2.9). Dies konnte in den IR-Spektren nachgewiesen werden.

Bei der Verknüpfung der Anilinmonomere mit den Derivatmonomeren muß die dirigierende Wirkung der Substituenten, verursacht durch induktive und mesomere Effekte, berücksichtigt werden. Induktive Effekte sind Polarisierungseffekte, die durch elektronegative (-I-Effekt) oder elektropositive (+I-Effekt) Substituenten verursacht und über σ -Bindungen übertragen werden [58]. Mesomere Effekte (M-Effekt) werden verursacht, in dem ein Substituent an einer Doppelbindung oder an einem Aromaten dem ungesättigten System Elektronen entzieht (-M-Effekt) oder Elektronen in das ungesättigte System hineinschiebt (+M-Effekt) [58].

Im Anilin selbst kommt vor allem der +M-Effekt der Aminogruppe zum tragen, so daß die Aminogruppe einen ortho- bzw. para-dirigierenden Einfluß auf die Zweitsubstitution hat. Die COOH-Gruppe und die SO₃H-Gruppe üben einen schwachen -M-Effekt aus und dirigieren einen Zweitsubstituenten in meta-Substitution zur COOH-Gruppe bzw. zur SO₃H-Gruppe.

Die Verknüpfung von Anilin mit 2-Aminobenzoessäure oder 2-Aminobenzensulfonsäure wird daher bevorzugt in der para-Position zu Aminogruppe erfolgen. Diese Position ist zugleich die meta-Position bezogen auf die COOH-Funktion. Wird Anilin mit 3-Aminobenzoessäure oder 3-Aminobenzensulfonsäure verknüpft, so sollte dies ebenfalls in der para-Position bezogen auf die Aminogruppe erfolgen, da die Aminogruppe eine stärker dirigierende Wirkung als die Carbonylfunktion ausübt. Obwohl bei den Derivaten 4-Aminobenzoessäure und 4-Aminobenzensulfonsäure die Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppe in para-Position zur Aminogruppe sitzt, ist eine Polymerisierung möglich. Die Verknüpfung erfolgt wahrscheinlich in ortho-Position zur Aminogruppe, da diese Position von der Aminogruppe ebenso begünstigt wird wie die para-Position und zugleich der meta-Position bezogen auf die Carbonsäurefunktion entspricht. Eine para-Verknüpfung zwischen Anilin und diesen Derivatmonomeren ist nur an Kettenenden möglich.

Da die Derivate zu unterschiedlichen Anteilen in die Kopolymerfilme eingebaut werden, sollte auch das elektrochemische Verhalten dieser Kopolymere unterschiedlich sein. Das wird zunächst mittels der Zyklovoltammetrie untersucht.

Kapitel 6

Messungen an Polyanilinfilmen

Die pH-Sensitivität von Polyanilin und seinen Kopolymeren kann experimentell mit Hilfe der Zyklovoltammetrie und mittel pH-abhängiger Widerstandsmessungen untersucht werden. Ergebnisse zu diesen Experimenten werden in diesem Kapitel vorgestellt.

6.1 pH-abhängige zyklische Voltammetrie

Die Zyklovoltammogramme des Polyanilins sind geprägt durch seine potentialabhängigen Übergänge zwischen den verschiedenen Oxidationssystemen. Auch die Leitfähigkeit der verschiedenen Oxidationszustände spiegelt sich in den Zyklovoltammogrammen wieder. Aus den Zyklovoltammogrammen können die formalen Redoxpotentiale für das erste und das zweite Redoxsystem in Abhängigkeit vom pH-Wert ermittelt werden. Für die Reaktion:



läßt sich die Nernstsche Gleichung wie folgt angeben:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{A}][\text{H}^+]^n}{[\text{AH}_z]} \\ E &= E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{A}]}{[\text{AH}_n]} + \frac{RT}{zF} \ln [\text{H}^+]^n \\ E &= E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{A}]}{[\text{AH}_n]} + 0,059 \frac{n}{z} \log [\text{H}^+]. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Wird das Potential als Funktion des pH-Werts aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade mit einer Steigung von $-0,059 \text{ V/pH}$, wenn die Anzahl z der Elektronen und die Anzahl n der Protonen gleich ist. Dieses Verhalten konnte für das erste Redoxsystem von Polyanilin in einem pH-Bereich von $-2,0$ bis $0,0$ beobachtet werden [69]. Ist hingegen die Anzahl der Protonen doppelt so hoch wie die Anzahl der Elektronen, dann ergibt sich eine Gerade mit einer Steigung von $-0,118 \text{ V/pH}$. Dies konnte für das zweite Redoxsystem des Polyanilins in einem pH-Bereich von $\text{pH } 0,0$ bis $\text{pH } 4,0$ beobachtet werden [69].

6.1.1 pH-abhängige Zyklovoltammometrie von Polyanilin

Für diese Untersuchung wurde auf einer Interdigitalstruktur mit einer Spaltlänge von 4 mm ein dünner Polyanilinfilm aus $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bis zu einer anodisch umgesetzten La-

dungsmenge von $524,7 \mu\text{C}$ abgeschieden (s. Abschnitt 4.1.2.2.2). Die Startschicht wurde dabei bei einem Umkehrpotential von $0,85 \text{ V vs. SCE}$ hergestellt. Der erste anodische Peak erreichte dabei einen Strom von $71,3 \mu\text{A}$. Nach dem ein Zyklovoltammogramm in monomerfreier $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ aufgenommen worden war, wurde der Polyanilinfilm mit Wasser abgespült, getrocknet und an Luft längere Zeit aufbewahrt, um festzustellen, ob der Polyanilinfilm auch nach ca. 8 Wochen Lagerung an Luft noch redoxaktiv ist. Die pH-abhängigen Zyklovoltammogramme wurden in HCl bzw. NaOH verschiedener Konzentrationen in einem Potentialbereich von $-0,2 \text{ V}$ bis $0,8 \text{ V vs. SCE}$ (Scanrate 50 mV/s) über eine Dauer von 5 Potentialzyklen aufgenommen. Abbildung 6.1 zeigt den jeweils letzten Zyklus der Zyklovoltammogramme, die in Lösungen mit den pH-Werten $0,5$, $1,0$, $2,0$, $3,0$ und $4,0$ aufgenommen worden sind.

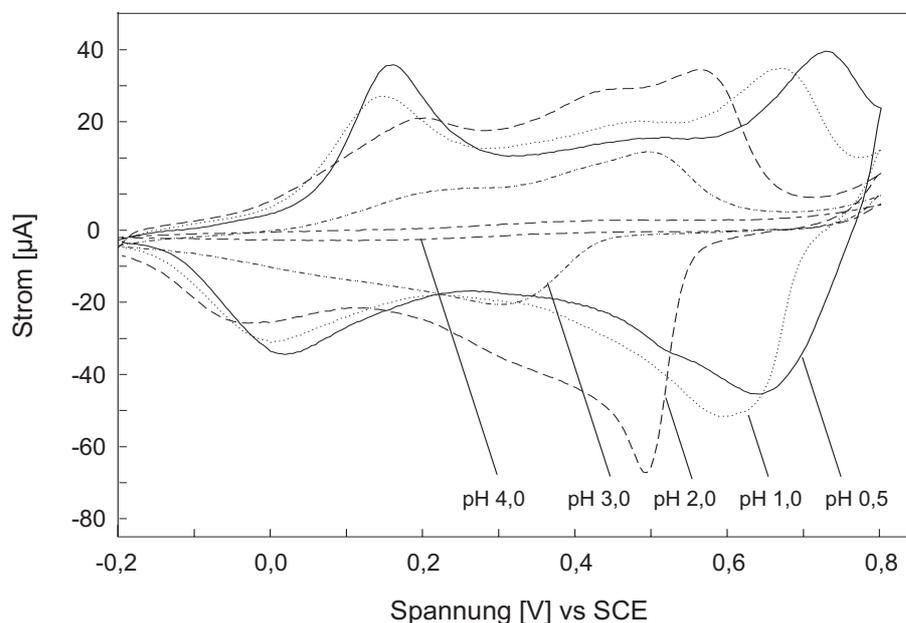


Abbildung 6.1: Zyklovoltammogramme eines Polyanilinfilms aufgenommen in HCl mit den pH-Werten $0,5$, $1,0$, $3,0$, und $4,0$ in einem Potentialbereich von $-0,2 \text{ V}$ bis $0,8 \text{ V vs. SCE}$ (Scanrate 50 mV/s).

In den Zyklovoltammogrammen bei den pH-Werten $0,5$ bis $3,0$ sind die zwei Peakssysteme des Polyanilins deutlich zu erkennen. Bei einem pH-Wert von $3,0$ ist nur noch ein Peakssystem zu erkennen; bei pH $4,0$ liegen keine Peakssysteme mehr vor, und der Strom hat deutlich abgenommen. Es ist klar zu erkennen, daß sich die Peaks des zweiten Redoxsystems mit zunehmendem pH-Wert zu kleineren Potentialen verschieben. In Abb. 6.2 a) ist das formale Redoxpotential des zweiten Peaksystems als Funktion des pH-Werts aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade mit der Steigung von -120 mV/pH . Dies stimmt gut mit den Ergebnissen aus der Literatur überein [69]. Es werden pro Elektron zwei Protonen freigesetzt.

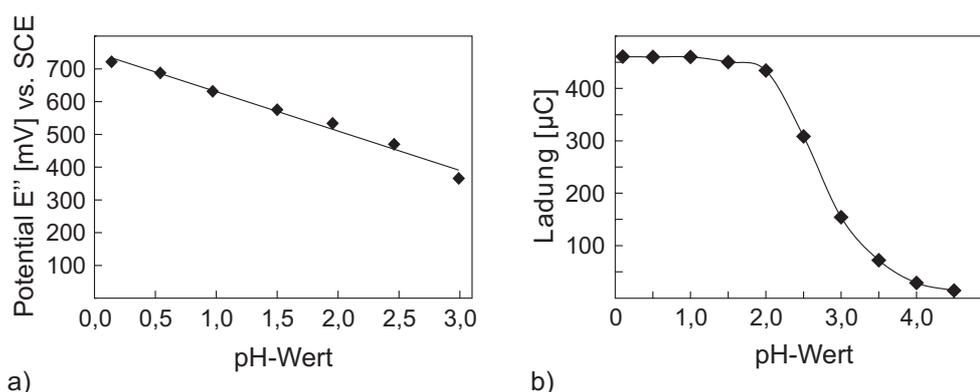


Abbildung 6.2: a) Die Auftragung des formalen Redoxpotentials des zweiten Redoxsystems ergibt für Polyanilin eine Gerade mit der Steigung -120 mV/pH . b) Aufgetragen sind die in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungsmengen als Funktion des pH-Werts.

Da mit zunehmendem pH-Wert die Peaklagen immer schwieriger zu bestimmen sind, kann stattdessen auch die aus dem anodischen Teilzyklus berechnete Ladungsmenge als Funktion des pH-Werts aufgetragen werden. In einem pH-Bereich von 0,0 bis 2,0 ändert sich die Ladung nur wenig. Im pH-Bereich von 2,0 bis 3,5 hingegen fällt die Ladungsmenge sehr schnell ab und geht bei pH-Werten größer 4,0 gegen Null. Mit zunehmendem pH-Wert wird der Polyanilinfilm immer stärker deprotoniert und seine Leitfähigkeit verringert sich. Dadurch kann weniger Ladung umgesetzt werden. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen aus pH-abhängigen Widerstandsmessungen [1, 2]. Aus den pH-abhängigen Zyklovoltammogrammen können das formale Redoxpotential des zweiten Peaksystems und die im anodischen Teilzyklus umgesetzten Ladungsmengen als Funktion des pH-Werts bestimmt werden. Beide zeigen, daß Polyanilin nur bis zu einem pH-Wert von 4,0 als pH-sensitives Material eingesetzt werden kann. Da von seinen Kopolymeren mit Aminobenzoesäure und Aminobenzensulfonsäure eine Aktivität bis in das Alkalische erwartet wird [88, 102], werden im folgenden diese Kopolymere betrachtet.

6.1.2 pH-abhängige Zyklovoltammetrie der Kopolymere mit Aminobenzoesäure

Für diese Untersuchungen wurden Kopolymere des Polyanilins mit 2-Aminobenzoesäure, 3-Aminobenzoesäure und 4-Aminobenzoesäure auf Interdigitalstrukturen mit den Spaltlängen von 4 mm hergestellt. Die Abscheidungen erfolgten wie in Abschnitt 4.1.2.2.2 beschrieben, bis eine anodische Ladungsmenge von ca. $500 \mu\text{C}$ erreicht wurde. Die Kopolymerfilme wurden gespült, getrocknet und mehrere Wochen an Luft gelagert, bevor dann in HCl bzw. NaOH verschiedener pH-Werte Zyklovoltammogramme in einem Potentialbereich von $-0,2 \text{ V}$ bis $0,8 \text{ V}$ vs. SCE für einen Zeitraum von 5 Zyklen aufgenommen wurden. Abbildung 6.3 zeigt exemplarisch die pH-abhängigen Zyklovoltammogramme des Kopolymers 2-ABA/PAni. Im pH-Bereich vom pH 0,0 bis pH 2,0 sind die Peaksysteme noch deutlich zu erkennen. Mit zunehmendem pH-Wert verschwinden die Peaksysteme. Der Strom nimmt mit zunehmendem pH-Wert ebenfalls deutlich ab. Die Peakpotentiale des zweiten kathodischen Peaks und damit auch das formale Redoxpotential des zweiten Peaksystems verschieben sich zu kleineren Potentialen (s. Abb. 6.3 a)).

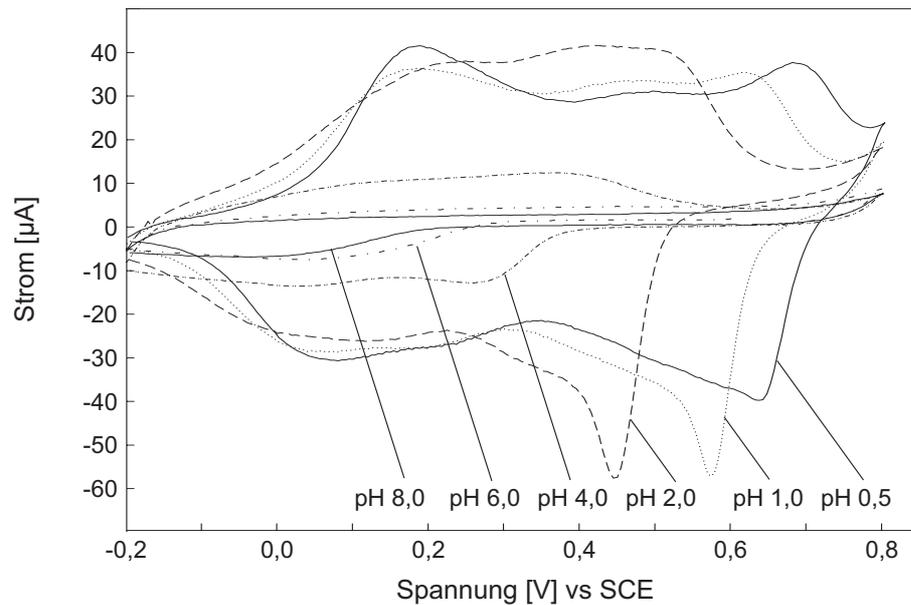


Abbildung 6.3: Zyklovoltammogramme von 2-ABA/PAni aufgenommen in HCl mit den pH-Werten 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 und 8,0 in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE (Scanrate 50 mV/s).

Die Verschiebung des zweiten Peaksystems zu kleineren Potentialen wird deutlicher, wenn das entsprechende formale Redoxpotential als Funktion des pH-Werts aufgetragen wird (s. Abb. 6.4 a)). Es resultieren bei dieser Auftragung Geraden mit den Steigungen -119 mV/pH für 2-ABA/PAni, -118 mV/pH für 3-ABA/PAni und -118 mV/pH für 4-ABA/PAni (s. Abb. 6.4 a)).

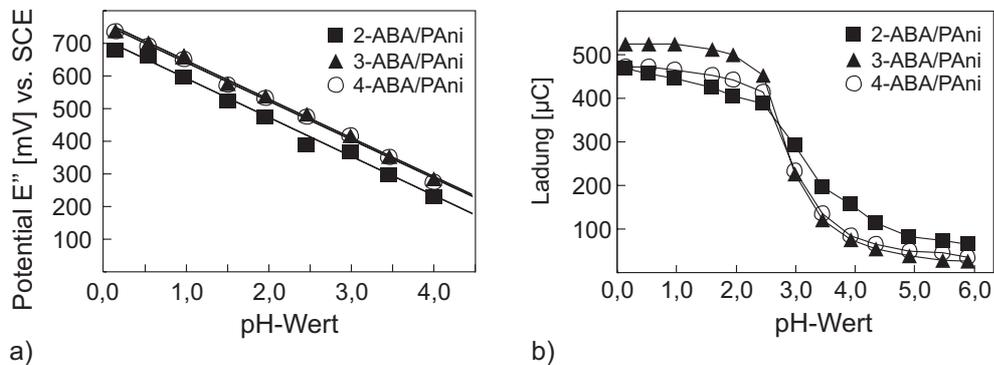


Abbildung 6.4: a) Die formalen Redoxpotentiale des zweiten Redoxsystems der Aminobenzoesäurekopolymere ergeben als Funktion des pH-Werts ebenfalls Geraden mit den Steigungen -119 mV/pH für 2-ABA/PAni, -118 mV/pH für 3-ABA/PAni und -118 mV/pH für 4-ABA/PAni. b) Aufgetragen sind die in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungsmengen als Funktion des pH-Werts für die Kopolymere 2-ABA/PAni, 3-ABA/PAni und 4-ABA/PAni.

Es werden auch bei diesen Kopolymeren pro Elektron zwei Protonen freigesetzt. Die Ladungsmengen wurden aus den anodischen Teilzyklen berechnet und als Funktion des pH-Werts aufgetragen (s. Abb. 6.4). Der pH-Bereich kann von pH 0,0 bis pH 6,0 in drei Bereiche unterteilt werden. Im pH-Bereich von pH 0,0 bis pH 2,5 nehmen die Ladungen nur

geringfügig, im pH-Bereich von pH 2,5 bis pH 4 dagegen sehr stark und im pH-Bereich von pH 4,0 bis pH 6,0 wiederum nur sehr wenig ab. Während die Kurven für die beiden Kopolymere 3-ABA/PAni und 4-ABA/PAni sehr ähnlich verlaufen, weicht der Kurvenverlauf des Kopolymers mit 2-ABA etwas ab. Hier verringern sich die Werte von pH 0,0 bis pH 2,5 stärker als bei den anderen beiden Kopolymeren. Von pH 2,5 bis pH 5,0 vermindern sich die Werte stärker ab, sind aber höher als die entsprechenden Werte für 3-ABA/PAni und 4-ABA/PAni. Im anschließenden Bereich nehmen die Werte wieder weniger stark ab und liegen nach wie vor über denen der anderen beiden Kopolymere. Ein Vergleich mit Abb. 6.2 zeigt, daß diese Kopolymere bis in das Neutrale redoxaktiv sind. Die in diesem Abschnitt diskutierten Kopolymere wurden bei einem Umkehrpotential von 0,85 V bzw. 0,8 V vs. SCE elektropolymerisiert, so daß weniger der Derivatmonomere in den Polymerfilm eingebaut werden als bei einem höherem Umkehrpotential (s. Abschnitt 4.1.2.2).

6.1.3 pH-abhängige Zyklovoltammetrie der Kopolymere mit Aminobenzensulfonsäure

Es wurden Kopolymere des Polyanilins mit 2-Aminobenzensulfonsäure, 3-Aminobenzensulfonsäure und 4-Aminobenzensulfonsäure auf Interdigitalstrukturen (Spalllänge 4 mm) hergestellt. Die Abscheidungen erfolgten, wie in Abschnitt 4.1.2.2 beschrieben, bis eine anodische Ladungsmenge von ca. 500 μC erreicht wurde.

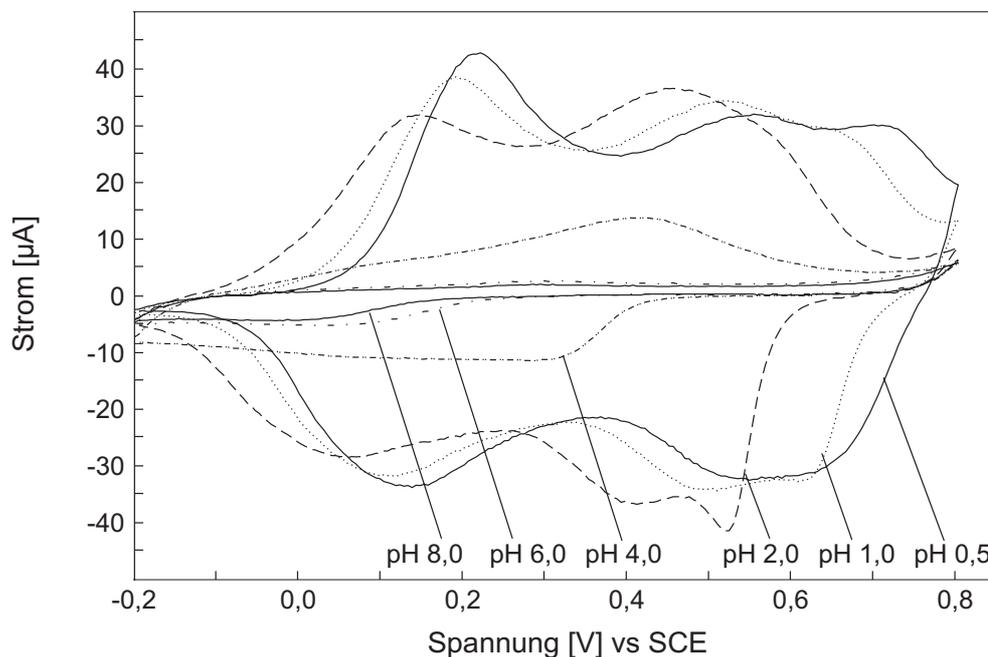


Abbildung 6.5: Zyklovoltammogramme von 2-ABS/PAni aufgenommen in HCl mit den pH-Werten 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 6,0 und 8,0 in einem Potentialbereich von -0,2 V bis 0,8 V vs. SCE (Scanrate 50 mV/s).

Im Anschluß an die elektrochemische Herstellung der Polymerfilme, wurde von jedem Polymerfilm ein Zyklovoltammogramm in monomerfreier 0,5 M H_2SO_4 aufgenommen. Auch

diese Kopolymerfilme wurden gespült, getrocknet und mehrere Wochen an Luft gelagert. Dann wurden Zyklovoltammogramme in einem Potentialbereich von $-0,2\text{ V}$ bis $0,8\text{ V}$ vs. SCE für einen Zeitraum von 5 Zyklen in HCl bzw. NaOH verschiedener pH-Werte aufgenommen. Abbildung 6.5 zeigt exemplarisch die pH-abhängigen Zyklovoltammogramme des Kopolymers 2-ABS/PAni. Im pH-Bereich vom pH 0,0 bis pH 2,0 sind auch bei diesem Kopolymer die Peaksysteme noch deutlich zu erkennen, die dann mit zunehmendem pH-Wert verschwinden. Der Strom nimmt mit zunehmendem pH-Wert ebenfalls deutlich ab. Die Peakpotentiale des zweiten kathodischen Peaks und damit auch das formale Redoxpotential des zweiten Peaksystems verschieben sich zu kleineren Potentialen. Trägt man die formalen Redoxpotentiale des zweiten Peaksystems als Funktion des pH-Werts auf, erhält man Geraden mit den Steigungen -120 mV/pH für 2-ABS/PAni, -119 mV/pH für 3-ABS/PAni und -119 mV/pH für 4-ABS/PAni (s. Abb. 6.6 a)).

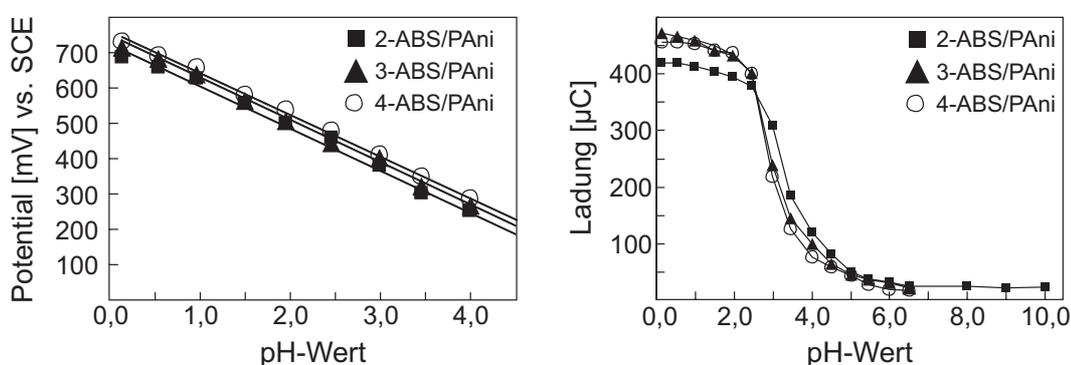


Abbildung 6.6: a) Die Auftragung der formalen Redoxpotentiale des zweiten Redoxsystems ergibt Geraden mit den Steigungen -120 mV/pH für 2-ABS/PAni, -119 mV/pH für 3-ABS/PAni und -119 mV/pH für 4-ABS/PAni. b) Aufgetragen sind die in den anodischen Teilzyklen umgesetzten Ladungsmengen als Funktion des pH-Werts für die Kopolymere 2-ABS/PAni, 3-ABS/PAni und 4-ABS/PAni.

Wie beim reinen Polyanilin und den Kopolymeren mit Aminobenzoesäure werden auch bei seinen Aminobenzensulfonsäure-Kopolymeren pro Elektron zwei Protonen freigesetzt. Die aus den anodischen Teilzyklen berechneten Ladungsmengen Teilzyklen wurden auch als Funktion des pH-Werts aufgetragen (s. Abb. 6.6 b)). Der pH-Bereich von pH 0,0 bis pH 6,0 bzw. 10 kann in drei Bereiche unterteilt werden. Von pH 0,0 bis pH 2,5 verringern sich die Ladungen nur wenig, während sie dann im pH-Bereich von pH 2,5 bis pH 4 sehr stark abnehmen. Im pH-Bereich von pH 4,0 bis pH 6,0 bzw. 10 (2-ABS/PAni) nehmen sie wieder nur sehr wenig ab. Während die Auftragungen für die beiden Kopolymere 3-ABS/PAni und 4-ABS/PAni sehr ähnlich sind, weicht der Kurvenverlauf des Kopolymers mit 2-ABA etwas ab. Hier liegen die Werte von pH 0,0 bis pH 2,5 unterhalb der Werte für 3-ABS/PAni bzw. 4-ABS/PAni, nehmen aber in etwa mit der gleichen Steigung ab. Von pH 2,5 bis pH 5,0 liegen die Werte höher als bei den Kopolymeren mit 3-ABS und 4-ABS, verringern sich aber mit ähnlicher Steigung. Im anschließenden Bereich nehmen die Werte wieder weniger stark ab und sind von vergleichbarer Größe wie die Ladungsmengen der anderen beiden Kopolymere. Ein Vergleich mit Abb. 6.2 zeigt, daß auch diese Kopolymere bis in das Neutrale redoxaktiv sind. Für das Kopolymer mit 2-Aminobenzensulfonsäure konnte eine Aktivität bis pH 10 festgestellt werden. Auch bei diesen Kopolymeren erfolgte

die Elektrodeposition bei geringeren Umkehrpotentialen als in der Literatur, so daß weniger der Derivate im Polymerfilm eingebaut worden sind und es zu Abweichungen von den in der Literatur erhaltenen Ergebnissen kommt (s. Abschnitt 4.1.2.2.1 bzw. Abschnitt 4.1.2.2.2 und Kapitel 5).

Sowohl die Kopolymere mit den drei verschiedenen Aminobenzoessäuren als auch die Kopolymere mit den drei Aminobenzensulfonsäuren zeigen eine Redoxaktivität, die bis in das Neutrale reicht. Damit konnte der pH-Bereich, der bei reinem Polyanilin bis pH 4,0 reicht, um weitere drei Dekaden, erweitert werden. Diese Kopolymere sollten also zur pH-Wert-Messung im Bereich von pH 0,0 bis pH 7,0 geeignet sein. Zur pH-Wert Messung wird der Widerstand der Polymerfilme in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Mediums gemessen, wobei der Widerstand durch eine Gleichspannungsmessung bestimmt wurde.

6.2 pH-abhängige Widerstandsmessungen

Der Widerstand der Polymerfilme in Medien verschiedener pH-Werte wurde nach dem folgenden Prinzip mit Hilfe einer Widerstandsdekade bestimmt (s. Abb. 6.7).

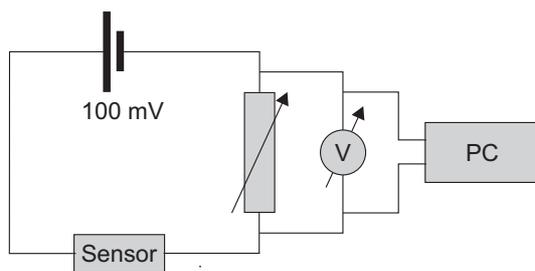


Abbildung 6.7: Prinzip zur pH-abhängigen Widerstandsmessungen von Polyanilinfilmen auf Interdigitalstrukturen. Der pH-Sensor ist schematisch durch einen Widerstand dargestellt.

Der mit Polyanilin beschichtete pH-Sensor, schematisch als Widerstand dargestellt, wird der mit einer Widerstandsdekade¹ in Reihe geschaltet. Mit einer Spannungsquelle² wird eine Spannung von beispielsweise 100 mV vorgegeben. An der Widerstandsdekade wird dann der Widerstand so gewählt, daß die anliegende Spannung zu gleichen Teilen an der Dekade selbst und am pH-Sensor abfällt. Gemessen wird der Spannungsabfall an der Widerstandsdekade, der über ein Voltmeter (Keithley 177 Microvolt DMM) und eine AD/DA-Wandlerkarte³ von einem Computer eingelesen wird. Aus dem Spannungsabfall über der Dekade kann der im Stromkreis fließende Strom berechnet werden. Aus dem berechneten Spannungsabfall am pH-Sensor und dem berechneten Strom kann dann der Widerstand des Polyanilinfilms des pH-Sensors selbst berechnet werden. Die Meßanordnung erlaubt die Messung von Widerständen in einem Bereich von $1 - 10^5 \Omega$ mit einer Genauigkeit von 0,5 - 10%. Der Widerstand wird dabei als Funktion der Zeit über einen längeren Zeitraum, in der Regel ca. 6 - 10 Minuten aufgezeichnet. Der gemessene Widerstand wird dann in logarithmischer Skalierung als Funktion des pH-Werts aufgetragen. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen an reinen Polyanilinfilmen werden in Abschnitt 6.2.1 vorgestellt.

¹Präzisions-Widerstandsdekade RD-1000 von Monacor. Die Genauigkeit der Widerstände beträgt $\pm 1\%$.

²Präzisions-Kalibrierquelle Digistant 6705 von Burster

³12-Bit-AD-Wandler ADS 12, Spannungsbereich -2,048 bis +2,047 V

6.2.1 Widerstandsmessungen an Polyanilinfilmen

Für die Widerstandsmessungen wurden die Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Interdigitalstrukturen verwendet. Die Beschichtung erfolgte wie in Abschnitt 4.1.2.2 beschrieben aus einer Lösung von 0,1 M Anilin in 0,5 M H_2SO_4 in zwei Teilschritten bei den Umkehrpotentialen 0,85 bzw. 0,8 V vs. SCE. Die Abscheidung wurde im zweiten Teilschritt beendet, sobald die im anodischen Teilzyklus umgesetzte Ladung ca. 2,4 mC erreicht hatte. Die Sensoren wurden dann einem Zyklovoltammogramm in monomerfreier 0,5 M H_2SO_4 mit Wasser abgespült und getrocknet. Die Widerstandsmessungen erfolgten in Lösungen verschiedener pH-Werte (HCl oder Pufferlösungen), die in sogenannten Mikrotiterplatten vorgelegt wurden, wobei das Meßvolumen jeweils 300 μl betrug. Es werden bei allen die gemessenen Widerstände angegeben. Auf die Angabe der spezifischen Widerstände wird verzichtet, da zum einen die Schichtdicke auf den Sensoren und damit auch im Spalt aufgrund der inhomogenen Morphologie der Polymerfilme nicht einheitlich ist. Zum anderen kann die Schichtdicke der Filme mittels der Rasterelektronenmikroskopie nur im trocknen Zustand der Polymerfilme bestimmt werden. Beim Kontakt der Polymere mit wäßriger Lösung kommt es aber zu einem Aufquellen der Filme, so daß die Schichtdicke um ein Vielfaches der im trockenen Zustand bestimmten Dicke zunimmt. Die tatsächliche Dicke der Polymerfilme in der Lösung ist also unbekannt, und es lassen sich keine korrekten, spezifischen Widerstände angeben, die mit Literaturwerten verglichen werden könnten. Neben der Schichtdicke hat die Länge der Spalte einen Einfluß auf die gemessenen Widerstände. Dieser Zusammenhang wird im folgenden Abschnitt untersucht.

6.2.1.1 Einfluß der Spalllänge auf den gemessen Widerstand

Hierzu wurden Interdigitalstrukturen (s. Abschnitt 4.1.1) mit unterschiedlichen Spalllängen (s. Abb. 4.4) und einer im Mittel 2,1 μm dicken, galvanisch abgeschiedenen Goldschicht entsprechend Abschnitt 4.1.2.1 mit Polyanilin beschichtet. Die Spaltbreite lag bei etwa 3 μm . Die pH-abhängige Widerstandsmessung erfolgte in Salzsäure verschiedener pH-Werte ohne Leitsalz. Zwischen den Messungen in verschiedenen Lösungen wurden die Sensoren mehrmals mit Wasser gespült. Bevor die Meßwerte aufgezeichnet wurden, blieben die Sensoren für 30 s in die Meßlösung eingetaucht, so daß in den Polymerfilmen verbliebenes Wasser durch die Probelösung ausgetauscht werden konnte. Dann wurden die Sensoren in frische Probelösung eingetaucht und vermessen, wobei eine Spannung von 100 mV angelegt wurde. Abbildung 6.8 zeigt die erhaltenen Meßkurven für drei Sensoren mit den Spalllängen 4 mm und 32 mm.

Im pH-Bereich von pH 0,0 bis pH 2,0 ändern sich die Widerstände kaum; sie steigen dann im pH-Bereich von pH 2,5 bis pH 4,6 um mehrere Größenordnungen an. Dieses Verhalten spiegelt die aus der Literatur bekannten Ergebnisse wieder [42, 43]. Bei den Lösungen mit pH-Werten größer pH 4,6 haben die Widerstände keine konstanten Werte angenommen. Daher wurden die Meßergebnisse nur bis zu einem pH-Wert von 4,6 durchgeführt. Es wird deutlich, daß die Spalllänge einen deutlichen Einfluß auf die gemessenen Widerstände ausübt. Wie erwartet, werden mit zunehmender Spalllänge geringere Widerstände gemessen. Weiterhin ist von besonderem Interesse, ob Sensoren gleicher Spalllänge, die auf gleiche Art und Weise mit Polyanilin beschichtet wurden, auch zu ähnlichen Widerstandskurven führen.

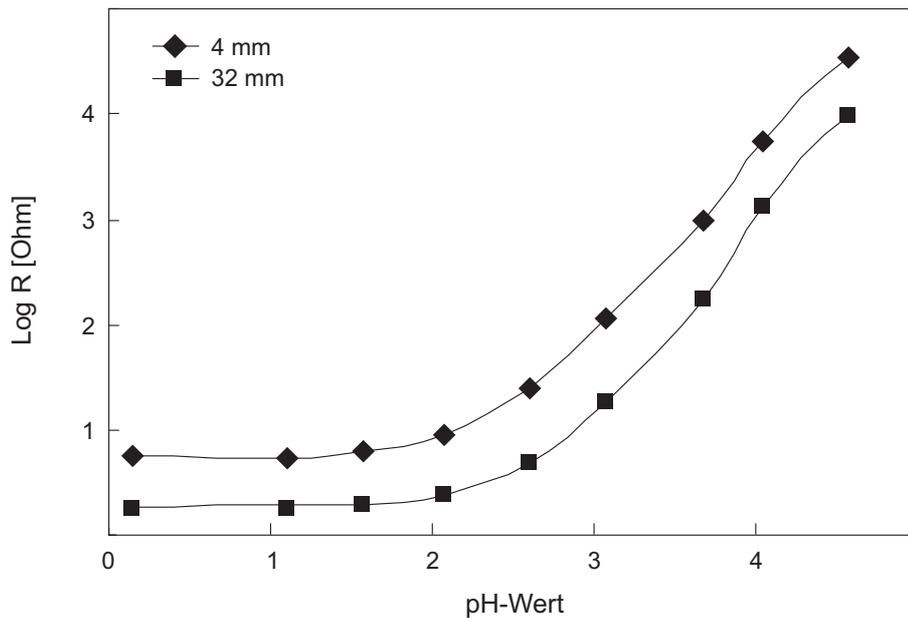


Abbildung 6.8: Gezeigt sind die gemessenen Widerstände als Funktion des pH-Werts für zwei, mit Polyanilin beschichtete Sensoren mit den Spaltlängen 4 mm und 32 mm. Die Messungen erfolgten in Salzsäure im pH-Bereich von pH 0,0 bis pH 4,6.

6.2.1.2 Reproduzierbarkeit der Messungen

Für diese Experimente wurden zwei mit Polyanilin beschichtete (s. Abschnitt 6.2.1) Sensoren mit meanderförmigen Spalten der Länge 40 mm verwendet.

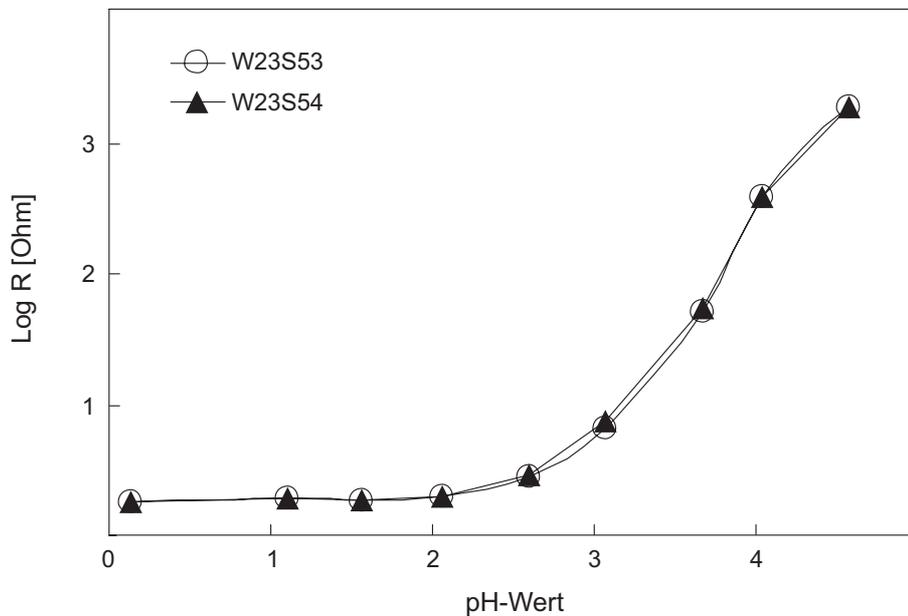


Abbildung 6.9: Gezeigt sind die gemessenen Widerstände zweier, mit Polyanilin beschichtete Sensoren mit den Spaltlängen 40 mm in Salzsäure im pH-Bereich von 0,0 bis 4,6.

Die Messung der Widerstände erfolgte in Salzsäure verschiedener Konzentration in einem pH-Bereich von pH 0,0 bis pH 4,6. Auch hier wurden die Sensoren zwischen den Messungen mit Wasser gespült. Abbildung 6.9 zeigt die resultierenden Meßkurven. Beide Sensoren stammen vom gleichen Wafer und lagen direkt nebeneinander. Die Meßkurven liegen sehr dicht zusammen und zeigen, daß Sensoren, die im Batch-Prozeß auf einem Wafer hergestellt wurden, bei gleichen Beschichtungsbedingungen zu vergleichbaren, pH-abhängigen Widerständen führen und damit reproduzierbar sind, obwohl die Beschichtung der Sensoren mit Polyanilin seriell erfolgte.

Eine weitere wichtige Frage stellt der Einfluß der Sensoren auf die Meßlösungen dar, die in geringen Volumina ($300\mu\text{l}$) vorliegen, so daß die Möglichkeit besteht, daß die Protonenkonzentrationen in den Meßlösungen durch den Polymerfilm verändert wird. Dazu wurde von einem Polyanilin-Sensor mit der Spatlänge 32 mm mit galvanisch verstärkter Goldschicht in Salzsäure verschiedener Konzentrationen ohne Leitsalz der Widerstand bestimmt. Zwischen den Messungen in den Probelösungen wurde der Sensor mehrmals in Wasser gespült. Nachdem eine Meßreihe abgeschlossen war, wurde die Meßreihe zwei mal in den identischen Lösungen wiederholt.

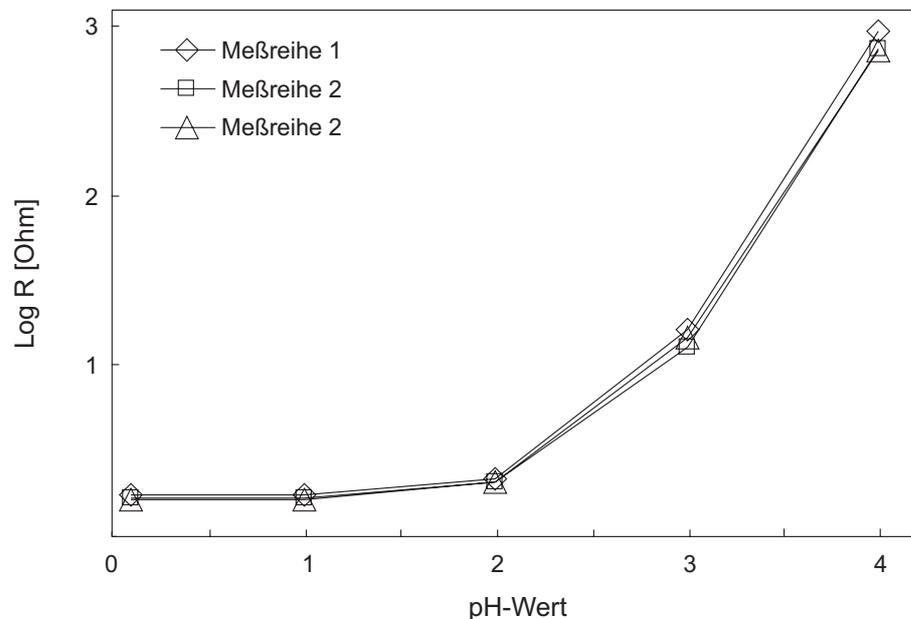


Abbildung 6.10: Ein mit Polyanilin beschichteter Sensor wurde benutzt, um drei mal hintereinander den pH-abhängigen Widerstand in denselben Lösungen zu messen. Auf diese Weise sollte der Einfluß des Sensors auf die Probelösung untersucht werden.

Abbildung 6.10 zeigt die resultierenden Meßkurven dieser drei Meßreihen. Meßkurve 1 stimmt im pH-Bereich von pH 0 bis pH 2 sehr gut mit den Meßkurven 2 und 3 überein. Erst bei pH-Werten größer 2 kommt es zu Abweichungen zwischen der ersten Meßkurve und den Meßkurven 2 bzw. 3. Diese wiederum stimmen über den gesamten pH-Bereich gut überein. Die Meßlösungen werden nur geringfügig durch den Polyanilinsensor beeinflusst. Polyanilin quillt durch die Aufnahme der Meßlösung auf. Dieser Prozeß war im Verlauf der Meßreihe 1 wahrscheinlich noch nicht abgeschlossen. Daher kommt es zu den Abweichungen zwischen Meßkurve 1 und Meßkurve 2 bzw. 3. Bei den Messungen 2 und 3 waren alle

Poren des Polyanilinfilms mit Elektrolyt gefüllt, so daß hier zwischen den resultierenden Kurven nur geringe Abweichungen gemessen wurden.

Im nächsten Experiment wurde untersucht, inwieweit sich der gemessene Widerstand ändert, wenn der Sensor zwischen den Meßreihen an Luft gelagert wird. Dazu wurde ein polyanilinbeschichteter Sensor (Spaltlänge 32 mm) eingesetzt und an drei aufeinanderfolgenden Tagen für die pH-abhängige Widerstandsmessung eingesetzt (s. Abb. 6.11).

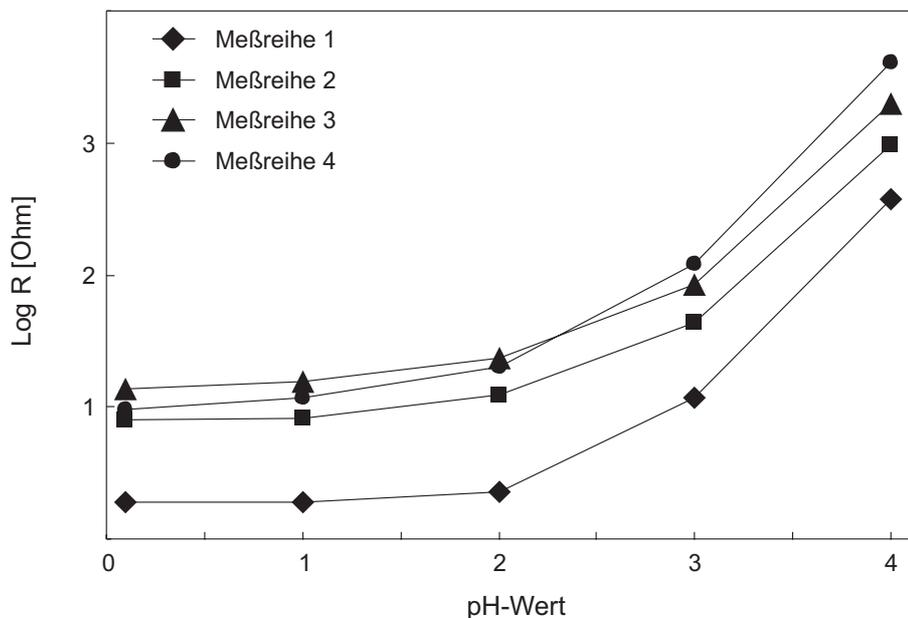


Abbildung 6.11: Gezeigt sind die an vier aufeinanderfolgenden Tagen aufgenommenen Widerstandskurven mit einem mit Polyanilin beschichteten Sensor (Spaltlänge 32 mm), wobei die Messungen in Salzsäure verschiedener pH-Werte erfolgten.

Insgesamt läßt sich im Verlauf dieser vier Meßtage eine Zunahme der gemessenen Widerstände beobachten, die auf eine Alterung des Polymerfilms zurückzuführen ist, da dieser beim Trocknen an der Luft oxidiert wird. Ein ähnliches Verhalten konnte auch beobachtet werden, wenn von einem beschichteten Polyanilinsensor, der längere Zeit an Luft aufbewahrt wurde, ein Zyklovoltammogramm aufgenommen worden ist. Vergleicht man ein solches Zyklovoltammogramm mit dem direkt nach der Beschichtung aufgenommenen Zyklovoltammogramm, so wurde dessen anodisch umgesetzte Ladungsmenge nicht mehr erreicht. Durch die Oxidation an Luft degradiert der Polymerfilm.

Bevor die Sensoren zur pH-Wertmessung eingesetzt werden, muß demzufolge zuvor eine Kalibriermeßreihe aufgenommen werden. Wird dies berücksichtigt, so können die Sensoren auch über einen längeren Zeitraum mehrfach verwendet werden.

Bisher wurden die Messungen in Lösungen mit pH 0,0 begonnen und zum Schluß in der Lösung mit pH 4,0 gemessen. In einem weiteren Experiment an einem Sensor, bei dem die Goldschicht nicht galvanisch verstärkt war, wurde untersucht, inwieweit sich der Kurvenverlauf ändert, wenn zunächst von pH 0,0 bis pH 4,0 und zurück bis pH 0,0 gemessen wird. Zum vollständigen Aufquellen des Polyanilins wurde der Sensor für ca. 30 min in Wasser eingetaucht. Die Messungen wurden auch in Salzsäure mit verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Der Widerstand steigt im pH-Bereich von pH 1,0 bis pH 4,0 wie erwartet

um mehrere Größenordnungen an. Allerdings liegen die beiden Kurven nicht übereinander, sondern zeigen eine deutliche Hysterese im pH-Bereich von pH 1,5 bis pH 3,5 (s. Abb. 6.12). Im Rücklauf von pH 4,0 bis pH 3,0 ändert sich der Widerstand minimal und nimmt erst dann mit kleiner werdendem pH-Wert ab. Bei einem pH-Wert kleiner pH 1,5 nähern sich die beiden Kurven wieder einander an, erreichen aber nicht ganz die gleichen Ausgangswerte. Dieser Effekt läßt sich nach [42, 43] auf die unterschiedlichen Kinetiken für den Ein- und Ausbau der Protonen und Anionen in den Polymerfilmen während der Messungen zurückführen. Beim Ein- und Ausbau der Anionen bzw. Protonen wird unterschiedlich große Arbeit geleistet.

Kalibrierkurven sollten daher beginnend bei pH 0,0 bis pH 4,0 und zurück bis pH 0,0 gemessen werden.

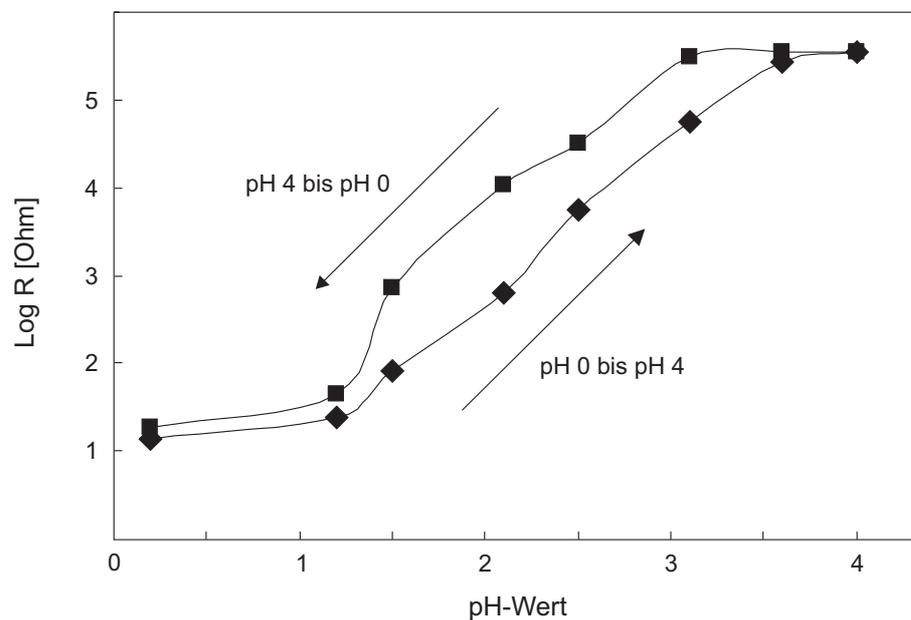


Abbildung 6.12: Die Kalibrierkurven eines Polyanilinfilms zeigen eine Hysterese zwischen den Kurven aufgenommen von pH 0,0 bis pH 4,0 und zurück von pH 4,0 bis pH 0,0.

Die bisher beschriebenen Messungen zeigen, daß Polyanilin als pH-sensitives Material in einem pH-Bereich von pH 2,0 bis pH 4,0 eingesetzt werden kann. Bei pH-Werten größer pH 4,0 bzw. pH 4,5 wurden keine ausreichend konstanten Widerstände gemessen; der Widerstand stieg stattdessen linear mit der Zeit an. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Meßlösungen trotz der geringen Volumina in diesem pH-Bereich nicht durch die Sensoren beeinflusst werden und die gemessenen Widerstandskurven verschiedener Sensoren reproduzierbar sind, wenn beginnend bei pH 0,0 bis pH 4,6 gemessen wird. Allerdings unterliegen die Widerstandskurven einer Hysterese, wenn pH 0,0 bis pH 4,6 und wieder zurück gemessen wird.

Um den meßbaren pH-Bereich über pH 4,0 zu vergrößern, werden im folgenden Abschnitt die Kopolymere des Polyanilins auf ihre Eignung als pH-sensitives Material untersucht.

6.2.2 Widerstandsmessungen an den Kopolymeren

Für die Widerstandsmessungen an den Kopolymeren des Polyanilins wurden mehrere Sensoren mit einer Spalllänge von 32 mm sowie einer galvanisch verstärkten Goldschicht entsprechend Abschnitt 4.1.2.2.1 bis zum Erreichen einer anodisch umgesetzten Ladungsmenge von ca. 2 mC beschichtet, wobei das Umkehrpotential für die Herstellung der Startschicht 0,95 V vs. SCE betrug. Die Messungen wurden ebenfalls in Salzsäure verschiedener pH-Werte ohne Leitsalz in Mikrotiterplatten durchgeführt. Um den Polymerfilm vollständig aufgequollen vorliegen zu haben, wurden die Sensoren zunächst für ca. 30 min in Wasser eingetaucht. Vor jeder Messung wurden die Sensoren für 30 s in die Meßlösung eingetaucht. Zwischen den Messungen wurden die Sensoren dann mehrmals in Wasser gespült. Im Gegensatz zum reinen Polyanilin stellen sich bei den Kopolymeren konstante Widerstände bis zu einem pH-Bereich von pH 6 ein. Aufgrund der in der Versuchsanordnung verwendeten Widerstandsdekade sind die Widerstände größer $10^5 \Omega$, wie sie bei pH-Werten größer 6 gemessen wurden, mit sehr großen Fehlern behaftet und werden daher nicht berücksichtigt (s. Abb. 6.13).

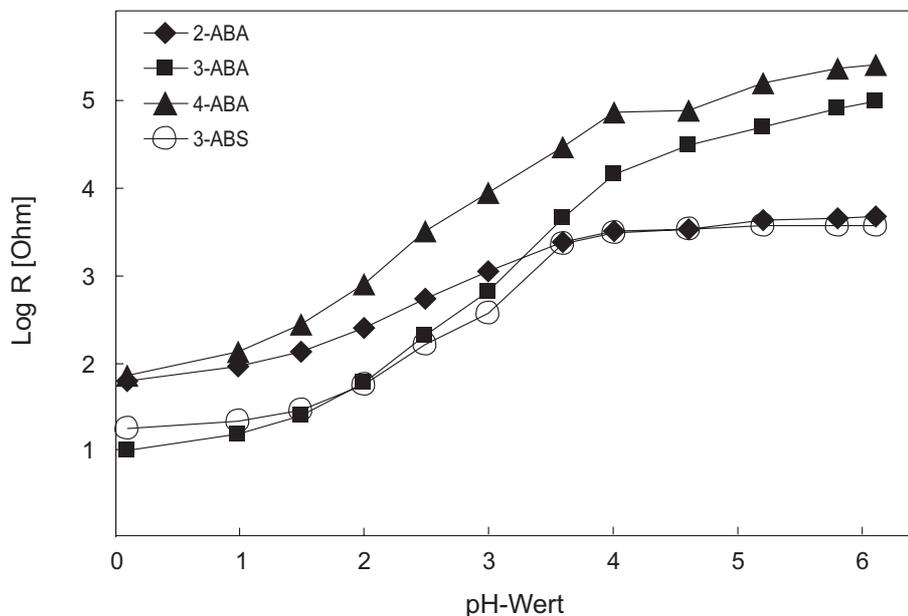


Abbildung 6.13: Es sind die in Salzsäure verschiedener pH-Werte gemessenen Widerstände vier verschiedener Kopolymere des Polyanilins als Funktion des pH-Werts gezeigt.

Betrachtet man die Kopolymere mit 2-ABA und 3-ABS, so läßt sich eine Zunahme des Widerstands um ca. 1 Dekade im pH-Bereich von pH 1,0 bis pH 3,5 beobachten. Im pH-Bereich von pH 3,5 bis pH 6,0 ändert sich der Widerstand mit zunehmendem pH-Wert nicht. Beide Kopolymere stellen im Vergleich zum Polyanilin keine Verbesserung dar, da auch hier der nutzbare pH-Bereich auf pH 1 bis pH 3,5 beschränkt ist. Die Kopolymere mit 3-ABA und 4-ABA zeigen im pH-Bereich von pH 1,0 bis pH 4,0 eine Änderung des Widerstands um fast 3 Dekaden. Im pH-Bereich von pH 4,0 bis pH 6,0 ändern sich die Widerstände um fast eine Dekade. Der Widerstandsbereich von pH 0,0 bis pH 6,0 läßt sich also mit den Kopolymeren 3-ABA/Pani und 4-ABA/Pani in zwei Bereiche untertei-

len, in denen diese Kopolymere zum Einsatz kommen können. Damit stellen diese beiden Derivate eine Verbesserung zum reinen Polyanilin dar.

Um auch Widerstände größer $10^5 \Omega$ messen zu können, wurde der Versuchsaufbau verändert. Dazu wurde eine Schaltung konstruiert, die im Prinzip über vorgegebene Widerstände wählbare Ströme auf den Sensor gibt. Gemessen wird der Spannungsabfall über den Sensor. Aus dem vorgegebenen Strom und dem gemessenen Spannungsabfall kann dann der Widerstand des Polymerfilms bestimmt werden. Mit dieser Schaltung war es möglich, Widerstände bis zu einer Größenordnung von 10^7 mit einer Genauigkeit von 0,5-10% zu messen. Mit dieser Schaltung wurde der pH-abhängigen Widerstand eines Sensors mit der Spalllänge 4mm gemessen, wobei als pH-sensitives Material das Kopolymer 4-ABA/PAni verwendet wurde. Das Kopolymer wurde entsprechend Abschnitt 4.1.2.2.2 elektrochemisch auf dem Sensor abgeschieden, wobei das Umkehrpotential für die Startschicht in diesem Fall 0,85 V betrug. Bisher waren alle Messungen in Salzsäure ohne Leitsalz durchgeführt worden. Diese Lösungen haben mit zunehmendem pH-Wert eine abnehmende Ionenkonzentration. Dies führt zu unterschiedlichen Leitwerten der Lösungen selbst. Um Lösungen mit vergleichbaren Leitfähigkeiten vorliegen zu haben, erfolgten die folgenden Messungen in Pufferlösungen. Auch hier wurden Mikrotiterplatten eingesetzt. Der Sensor wurde zunächst für 30 min in Wasser aufbewahrt.

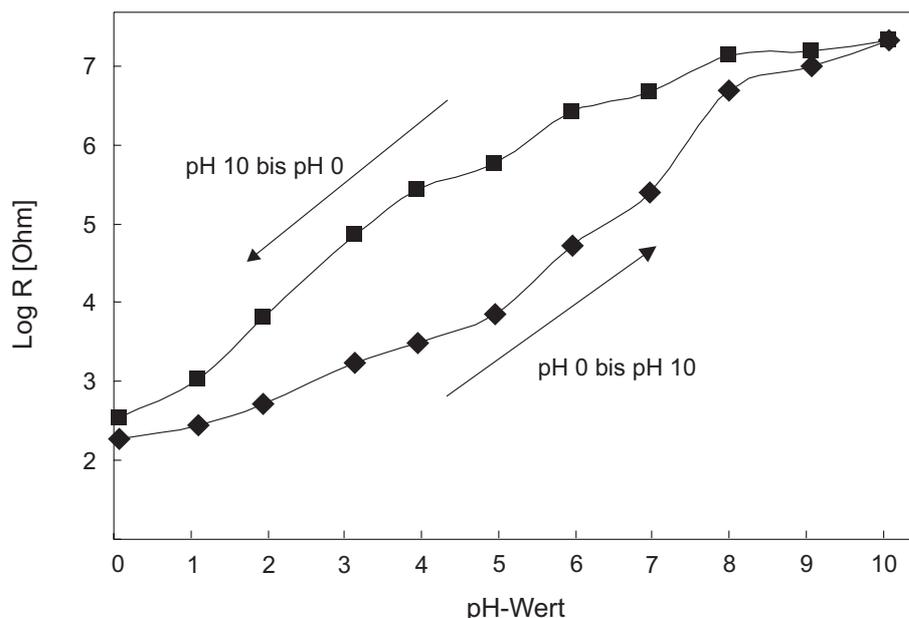


Abbildung 6.14: Aufgetragen ist der pH-abhängige Widerstand eines 4-ABA/PAni-Films, gemessen in Pufferlösungen verschiedener pH-Werte.

Wie in Abb. 6.14 zu sehen ist, ändert sich der Widerstand, beginnend bei pH 0,0, im pH-Bereich von pH 1,0 bis pH 5,0 um ca. 1,5 Dekaden, im pH-Bereich von pH 5,0 bis pH 8,0 nochmals um fast 3 Dekaden und im pH-Bereich von pH 8,0 bis pH 10,0 um eine weitere Dekade. Vergleicht man diese Kurve mit der in Abb. 6.13 dargestellten Kurve, so fällt auf, daß dort die größte Widerstandsänderung in einem pH-Bereich von pH 1,0 bis 4,0 erfolgte und sich im pH-Bereich von 4,0 bis 6,0 weniger stark änderte. Bei den in Abb. 6.13 eingesetzten Kopolymeren wurde die Startschicht bei einem Umkehrpotential

von 0,95 V vs. SCE hergestellt. In diesem Film sind mehr Derivatmonomere eingebaut als in dem in Abb. 6.14 verwendeten 4-ABA/Pani-Kopolymer, bei dem die Startschicht bei einem Umkehrpotential von 0,85 V vs. SCE elektropolymerisiert wurde. Je mehr solche protonenspendenden Gruppen eingebaut sind, umso mehr vom Polymergerüst entfernte Protonen können durch die Protonen der aciden Gruppen ersetzt werden. Der Polymerfilm ändert seinen Widerstand dann nur noch geringfügig mit zunehmendem pH-Wert. Wie in Abb. 6.14 gezeigt, ist das Kopolymer 4-ABA/Pani also bis in das Alkalische pH-sensitiv. Aber auch bei diesem Kopolymer zeigen die Kurven gemessen von pH 0,0 bis pH 10,0 und von pH 10,0 bis pH 0,0 wie beim reinen Polyanilinfilm (Abb. 6.12) eine Hysterese, da auch bei diesen Kopolymeren zur Ladungskompensation Anionen ein- und ausgebaut werden müssen.

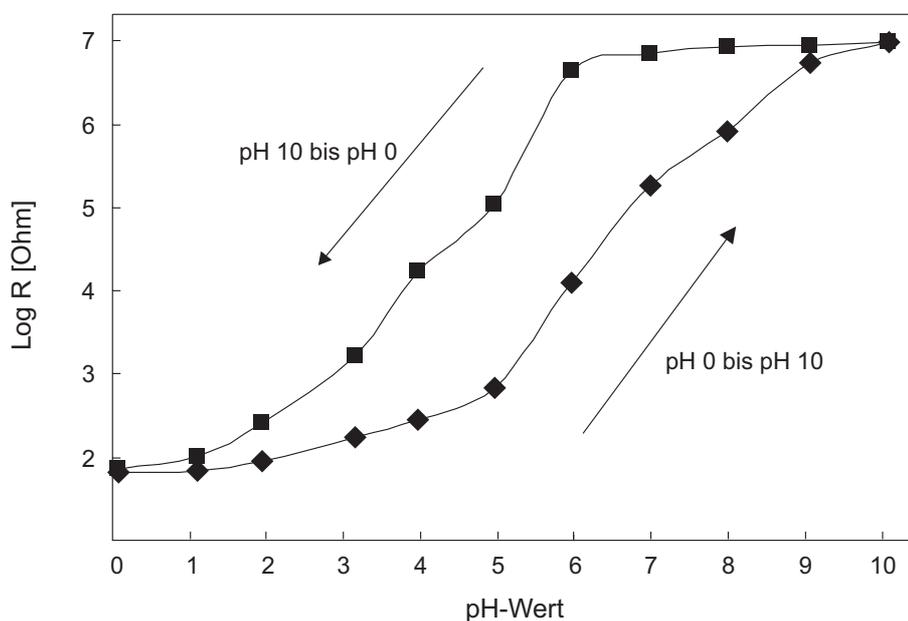


Abbildung 6.15: Dargestellt ist der in Pufferlösungen verschiedener pH-Werte gemessene Widerstand eines 4-ABS/PAni-Films.

Verwendet man 4-Aminobenzensulfonsäure, so erhält man die in Abb. 6.15 dargestellte pH-Abhängigkeit des gemessenen Widerstands, wobei auch hier die Messungen in Pufferlösungen ($300\ \mu\text{l}$) erfolgten. Auch hier kann eine Hysterese beobachtet werden. Betrachtet man den Kurvenverlauf von pH 0,0 bis pH 10,0, so ändert sich im pH-Bereich von pH 1,0 bis pH 5,0 der Widerstand um ca. 1 Dekade, während er von pH 5,0 bis 10,0 um fast 4 Dekaden zunimmt. Von pH 10,0 bis pH 6,0 verändert sich der Widerstand nur wenig und nimmt dann bis pH 1,0 um fast 5 Dekaden ab. Das Kopolymer mit 4-Aminobenzensulfonsäure ist wie das Kopolymer mit 4-Aminobenzoesäure bis zu einem pH-Wert von 10 sensitiv. Aus diesem Grund werden bei weiteren Messungen bevorzugt diese beiden Kopolymere eingesetzt. Die bisher betrachteten Polymerfilmen hatten in etwa eine Polymerdicke von ca. $5\ \mu\text{m}^4$. Die Ansprechzeiten dieser Sensoren lagen im Bereich einiger Minuten. Dünne Polymerfilme sollten ein verbessertes Ansprechverhalten zeigen. Um die Filmdicke auf

⁴Die Filmdicke wurde an dem trockenen Film im Rasterelektronenmikroskop bestimmt.

dem Sensor herabzusetzen, wurde ein mit 4-ABA/PAni beschichtete Sensor (Spalllänge 40 mm) wenige Minuten im Sauerstoffplasma behandelt [47]. Abbildung 6.16 zeigt die erhaltene Widerstandskurve dieses abgedünnten 4-ABA/PAni-Films. Der Widerstand wurde in Salzsäure bzw. Natronlauge verschiedener Konzentrationen gemessen, wobei den Lösungen mit NaCl (0,5 M) als Leitsalz zugesetzt worden war, um vergleichbare Ionenstärken vorliegen zu haben. Auch dieser Polymerfilm zeigt eine Hysterese zwischen den Kurven von pH 0,0 bis pH 10,0 und zurück bis pH 0,0. Der Widerstand ändert sich von pH 0,0 bis pH 3,0 nur minimal und nimmt dann bis pH 10,0 um 5 Dekaden zu. Von pH 10,0 bis pH 2,0 nimmt der Widerstand dann wieder um fast 5 Dekaden ab und ändert sich pH 0,0 nur noch wenig. Bei diesem Film ist die Hysterese allerdings deutlich schwächer ausgeprägt als in den dickeren 4-ABA/PAni-Film (s. Abb. 6.14).

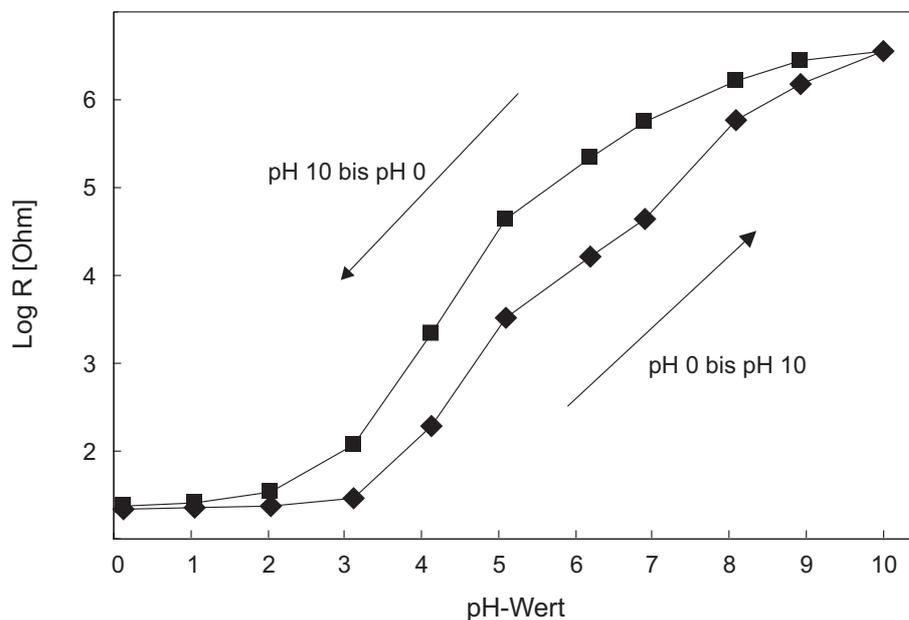


Abbildung 6.16: Dargestellt ist der in Pufferlösungen verschiedener pH-Werte gemessene Widerstand eines 4-ABA/PAni-Films, der im Sauerstoffplasma abgedünnt wurden war.

Wahrscheinlich werden im Sauerstoffplasma vorwiegend die fibrillenartigen Bereiche des Polyanilins entfernt und zurückbleibt eine weniger poröse Polyanilinschicht. Dann würde die Protonierung bzw. Deprotonierung und der zugehörige Ein- und Ausbau von Gegenionen direkt an einer kompakteren Grenzfläche Polymer/Elektrolyt erfolgen. Bei den dickeren Polymerfilmen führt das Vorliegen der fibrillenartigen Strukturen zu Hohlräumen, in die der Elektrolyt eindringt und schwieriger auszutauschen ist. Da aber die Dicke der kompakten Polymerschicht dabei kaum verändert worden ist, verbesserte sich das Ansprechverhalten nicht.

Durch die Kopolymerisation von Polyanilin mit seinen Aminobenzoesäure- und Aminobenzensulfonsäurederivaten konnte der pH-sensitive Bereich des Polyanilins bis in das Neutrale und bei den Kopolymeren mit 4-ABA bzw. 4-ABS sogar bis pH 10,0 erweitert werden. Dies stellt eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu reinem Polyanilin dar. Bedingt durch die Elektropolymerisation dieser Kopolymere kann über die Wahl des Umkehrpotentials der Anteil an Derivatmonomeren, die in den Film eingebaut werden, gesteuert werden

(s. Abschnitt 4.1.2.2.1 und 4.1.2.2.2). Werden zuviel dieser Derivatmonomere eingebaut, dann ist der Widerstand des Kopolymers zwar im Neutralen oder Alkalischen geringer als der des reinen Polyanilins, zeigt aber keine pH-Abhängigkeit (s. Abb. 2.18). Der Anteil an zusätzlich eingebauten Derivatmonomeren darf gerade so groß sein, daß eine schrittweise Deprotonierung des Polyanilins noch möglich ist, damit entsprechende Widerstandsänderungen gemessen werden können. Dies gelingt, wie die in diesem Abschnitt präsentierten Messungen zeigen, wenn die bei der Abscheidung gewählten Umkehrpotentiale bei 0,85 V bzw. 0,8 V vs. SCE liegen. Ein Problem bei der Verwendung dieser Sensoren besteht in der beobachteten Hysterese, die aber durch ein Abdünnen des Polymers im Sauerstoffplasma, wie in Abb. 6.16 gezeigt, verringert werden konnte. Da das Ansprechverhalten dieser Sensoren im Bereich einiger Minuten liegt, können sie zur Detektion von pH-Wertänderungen eingesetzt werden, wenn es sich nicht um zeitkritische Reaktionen handelt. Da sich enzymatische Abbaureaktionen oftmals innerhalb einiger Minuten oder über längere Zeiträume abspielen, können die Sensoren zur Bestimmung von pH-Wertänderungen in solchen Lösungen eingesetzt werden. Ergebnisse dazu werden in Kapitel 7 vorgestellt.

Kapitel 7

Messungen in biologischen Medien

Eine Vielzahl biologischer Reaktionen sind mit der Umsetzung von Protonen verbunden. Dabei wird aufgrund der geringen Mengen an biologischen Materialien wie z. B. Enzymlösungen vorwiegend in kleinen Volumina gearbeitet. Um die pH-Wert-Änderungen in solchen Systemen detektieren zu können, werden mit Polyanilin beschichtete Interdigitalstrukturen auf ihre Einsetzbarkeit getestet.

Wie im Abschnitt 6.2.2 gezeigt werden konnte, können die mit den Kopolymeren des Polyanilins beschichteten Sensoren zur pH-Wert-Messung eingesetzt werden, wenn zuvor eine Kalibrierkurve aufgenommen wurde. In weiteren Experimenten sollte die Eignung dieser Sensoren in biologischen Medien, vor allem in enzymhaltigen Lösungen, getestet werden. Es kann dabei nur in solchen biologischen Medien gearbeitet werden, bei deren Umsetzung sich der pH-Wert des Mediums ändert. In der Biologie sind eine Vielzahl solcher enzymatischer Abbaureaktionen bekannt, und es sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, in denen Polyanilin als pH-sensitives Material für den Einsatz als Glucose-Sensor [29, 31, 32], Mannose-Sensor [29], Lipid-Sensor [31] oder auch als Harnstoff-Sensor [31] eingesetzt wird. Aber auch der Abbau von halogensubstituierten Verbindungen erfolgt enzymatisch durch bestimmte Bodenbakterien wie z. B. *Pseudomonas Fluorescens* oder *Pseudomonas Putida* unter Freisetzung von Protonen, wobei durch diese Biodegradation umweltgefährdender Stoffe ungefährliche Abbauprodukte entstehen. Diese Gefahrstoffe, die als Herbizide, Insektizide, Lösungs- und Treibmittel in die Umwelt freigesetzt werden, stellen aufgrund ihrer Toxizität, schlechten natürlichen Abbaubarkeit und Persistenz ein großes Umweltproblem dar. Die Biodegradation halogener Verbindungen kann in den Abbau substituierter Aromaten und aliphatischer Verbindungen unterteilt werden, wobei der Abbau bei letzteren durch oftmals spezifische Dehalogenasen erfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde L-spezifische Haloalkanoat-Dehalogenase aus *Pseudomonas Fluorescens* ABVII in Aufbewahrungspuffer verwendet, das von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Schmidt (Universität Kassel, Mikrobiologie) zur Verfügung gestellt wurde. Als Substrat wurde Dichloracetat eingesetzt. Dichloracetat wird enzymatisch unter Abspaltung eines Protons und eines Chloridions zunächst in Chlor-Hydroxyacetat umgewandelt. Dieses reagiert weiter zum Glyoxylat, wobei ebenfalls ein Proton und ein Chloridion abgegeben werden. Im Glyoxylatzyklus wird das Glyoxylat dann zu CO_2 abgebaut (s. Abb. 7.1) [124]. Bei dem Abbau von Dichloracetat werden also Protonen freigesetzt.

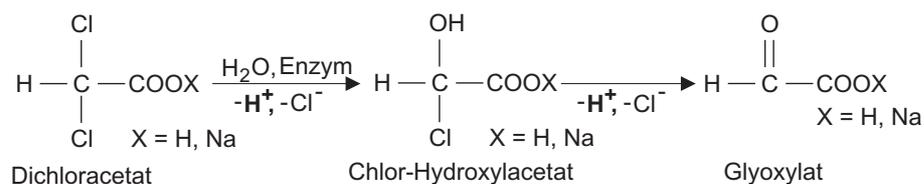


Abbildung 7.1: Schema zum enzymatischen Abbau von Dichloracetat. Dichloracetat wird unter Freisetzung eines Protons und Chloridions zum Chlor-Hydroxyacetat umgewandelt, das dann, ebenfalls unter Abgabe eines Protons und Chloridions, zum Glyoxylat weiterreagiert. Im anschließenden Glyoxylatzyklus wird dieses dann letztendlich zu Kohlendioxid abgebaut [124].

Um die daraus resultierenden pH-Wert-Änderungen zu detektieren, wurde ein Sensor (Spaltlänge 40 mm) mit 4-ABA/PAni beschichtet (s. Abschnitt 4.1.2.2) und anschließend im Sauerstoffplasma abgedünnt. In einem Vorexperiment sollte die Funktionsfähigkeit des Sensors sicher gestellt werden. Der Widerstand dieses Sensors wurden abwechselnd in 1 M HCl (pH 0) und in NaCl-Lösung mit pH 7 gemessen. In der ersten Versuchsreihe wurde der Sensor zwischen den Messungen mit Wasser gespült, während in der zweiten Versuchsreihe der Sensor ohne zu spülen in die Probelösungen eingetaucht worden war. Abbildung 7.2 zeigt die dabei erhaltenen Meßergebnisse.

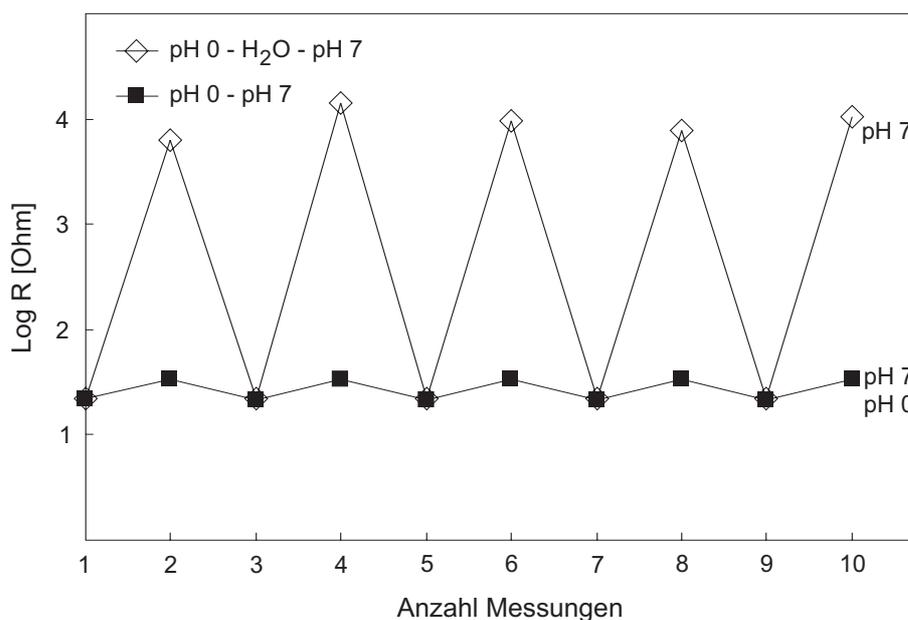


Abbildung 7.2: Reproduzierbarkeit des Widerstands eines 4-ABA/PAni-Films, der zuvor im Sauerstoffplasma abgedünnt worden war. Der Widerstand wurde abwechselnd in 1 M HCl (pH 0) und NaCl-Lösung (pH 7) gemessen, wobei der Sensor zwischen den Messungen mit Wasser gespült (pH 0-H₂O-pH 7) bzw. ungespült (pH 0-pH 7) eingesetzt wurde.

Betrachtet man zuerst die Meßreihe, bei welcher der Sensor zwischen den Messungen mit Wasser gespült wurden war, so fällt auf, daß der Widerstand, gemessen in pH 0 sehr gut reproduzierbar sind, während die Meßwerte, bestimmt in der Lösung mit pH 7 Schwankungen unterworfen sind. Beim Spülen des Sensors mit Wasser werden die zuvor eingebrach-

ten Protonen anscheinend nicht gleichmäßig aus dem Film entfernt. Wird die Meßreihe wiederholt und zwischen den Messungen nicht mit Wasser gespült, so lassen sich sowohl die Meßwerte in der 1 M HCl mit pH 0 als auch in der Lösung mit pH 7 sehr gut reproduzieren. Die Widerstände, gemessen in pH 0, stimmen bei beiden Meßkurven sehr gut überein. Da auf die Weise die Funktionsfähigkeit des Sensors sicher gestellt wurde, konnte er für die Messung in biologischen Medien eingesetzt werden. Dazu wurden zunächst aus einer 1 M Dichloracetatlösung verdünnte Lösungen im Konzentrationsbereich von 2 mM bis 20 mM hergestellt und mit einem pH-Meter die pH-Werte gemessen, die zwischen pH 6,54 und pH 5,75 lagen. Der Widerstand eines mit 4-ABA/PAni beschichteten Sensors in diesen Lösungen lag in einem Bereich von $5,5 - 6 \cdot 10^5 \Omega$.

Die 20 mM Dichloracetatlösung wurde in mehrere Vertiefungen einer Mikrotiterplatte vorgelegt. Diese Lösungen dienten als Substrat für das verwendete Enzym (L-spezifische Haloalkanoat-Dehalogenase aus *Pseudomonas fluorescens* ABVII), das in einem sogenannten Aufbewahrungspuffer eingesetzt wurde, wobei die Enzymkonzentration und die Enzymaktivität unbekannt waren. Zu den vorgelegten Dichloracetatlösungen wurde nun die Enzymlösung in verschiedenen Mengen ($4 \mu\text{l}$, $8 \mu\text{l}$, $12 \mu\text{l}$, $16 \mu\text{l}$ und $20 \mu\text{l}$) in jeweils eine Vertiefung) zugegeben. Die Messungen wurden jeweils nach ca. 10 min gestartet und die Meßwerte über einen Zeitraum von ca. 10 min bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Zwischen den Messungen in den enzymhaltigen Lösungen erfolgten Messungen in reinen 20 mM Dichloracetatlösungen. Abbildung 7.3 zeigt den in den enzymhaltigen Lösungen gemessenen Widerstand als Funktion der zum Substrat zugegebenen Menge an Enzymlösung, wobei die Auftragung des Widerstands hier linear erfolgte.

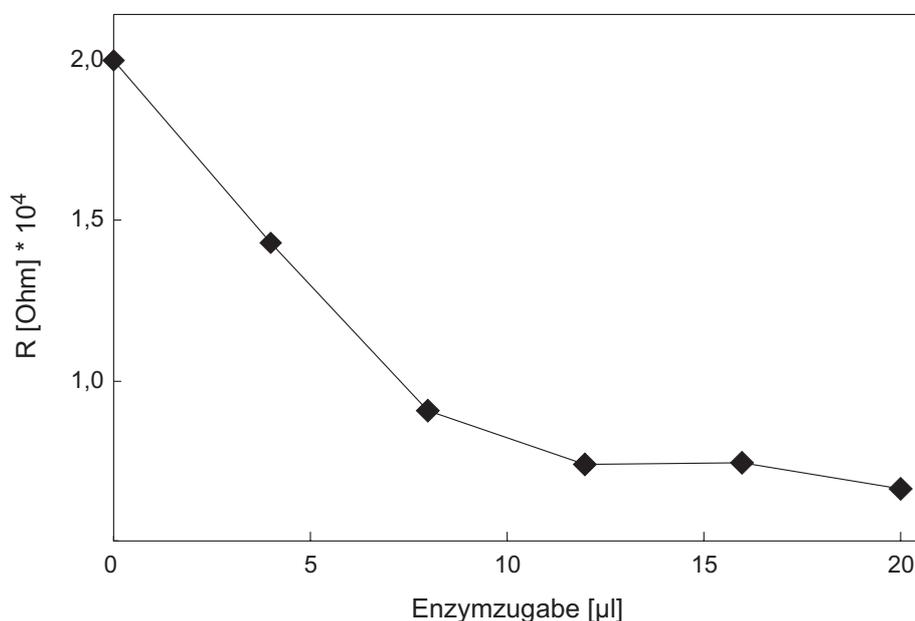


Abbildung 7.3: Gezeigt ist der Widerstand eines 4-ABA/PAni-Sensors, der in 20 mM Dichloracetatlösung mit verschiedenen Mengen an Enzymlösung gemessen wurde. Der Widerstand ist dabei linear als Funktion des pH-Wertes aufgetragen.

Mit zunehmender Menge an Enzym in den Meßlösungen, kann eine, wenn auch geringfügige, Abnahme des Widerstands beobachtet werden. Ein Teil des Dichloracetats wird also

durch das zugegebene Enzym unter Freisetzung von Protonen abgebaut. Je mehr Enzym hinzu gegeben wird, um so mehr Substrat kann abgebaut werden. Der Widerstand ändert sich nur noch geringfügig. Darstellung 7.4 zeigt diese Meßkurve nochmals im Vergleich zu den gemessenen Widerstand in den Substratlösungen ohne Enzym, die zwischen den Messungen in den enzymhaltigen Lösungen aufgenommen worden sind.

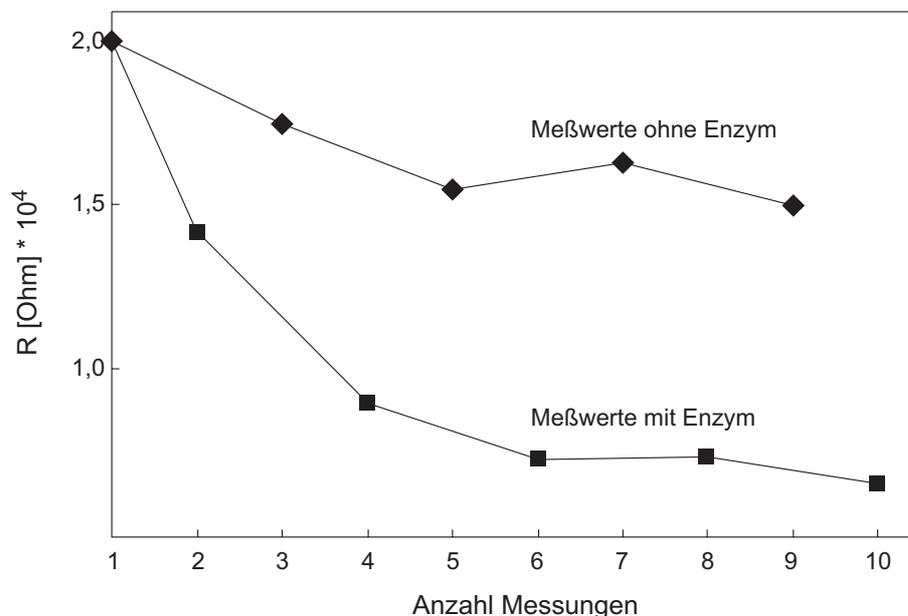


Abbildung 7.4: Es sind die in den enzymhaltigen Dichloracetatlösungen und die in denjenigen ohne Enzym gemessenen Widerstände dargestellt.

Wie zu sehen ist, liegen die Widerstände in den Lösungen ohne Enzym erwartungsgemäß bei höheren Werten als in den Proben mit Enzym. Allerdings läßt sich auch hier eine Abnahme der Widerstände beobachten. Dies erlaubt den Schluß, daß Enzymeinheiten im Polymerfilm zurückbleiben, dort also immobilisiert werden, und es in den Dichloracetatlösungen ohne Enzym trotzdem zu einem Abbau des Dichloracetats aufgrund im Polymerfilm immobilisierter Enzyme kommt. Da die Möglichkeit bestand, daß die enzymkatalysierten Abbaureaktionen nach einer Reaktionszeit von ca. 20 min noch nicht abgeschlossen waren, wurde das Experiment unter Verwendung desselben Sensors wiederholt. Um festzustellen, ob die Enzyme in der Lösung noch aktiv waren, wurde die Enzymlösung mit einer Indikatorlösung¹ versetzt. Nach ca. 5 min färbte sich die Lösung zunächst grün, dann gelbgrün und war nach ca. 30-40 min gelb gefärbt. Die Enzyme in der Lösung waren also noch aktiv. Nun wurden wie im vorigen Experiment beschrieben die Widerstände des Polymers erneut als Funktion der Enzymzugabe zu den vorgelegten Dichloracetatlösungen bestimmt, wobei die Werte nun über einen Zeitraum von 1 Stunde aufgezeichnet worden sind. Die Messungen erfolgten ebenfalls bei Raumtemperatur. Zwischen den jeweiligen Messungen in den enzymhaltigen Lösungen wurde ebenfalls zur Kontrolle der Widerstand in enzymfreier Dichloracetatlösung bestimmt. Abbildung 7.5 stellt die gemessenen Widerstände in linearer Auftragung dar.

¹Die Indikatorlösung enthielt Bromthymolblau, das bei pH 7,6 blau und bei pH 6 gelb gefärbt ist.

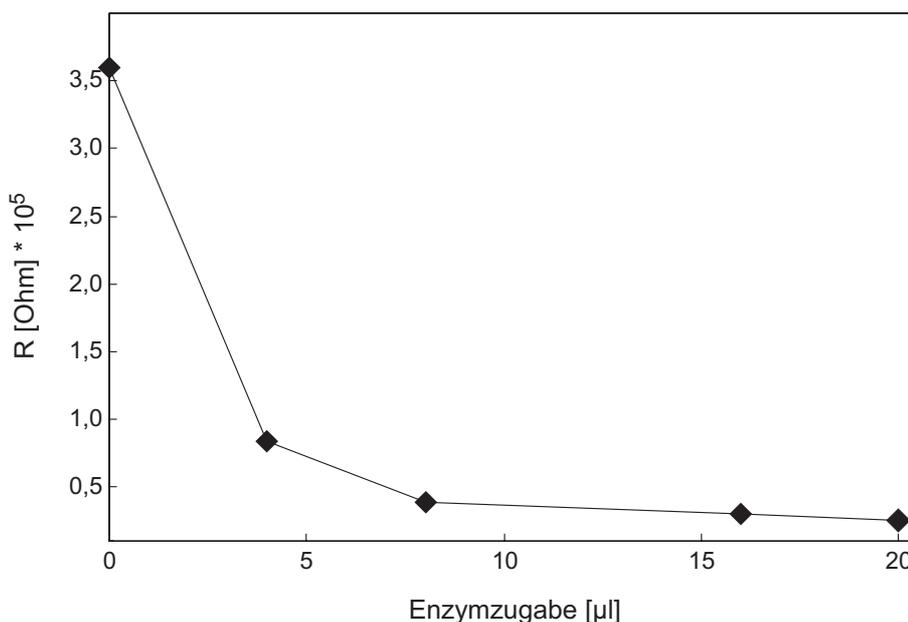


Abbildung 7.5: Dargestellt ist der Widerstand des 4-ABA/PAni-Films (s. Abb. 7.3), gemessen in 20 mM Dichloracetatlösung bei verschiedenen Zugaben von Enzymlösung.

Analog zu Abb. 7.3 nimmt auch hier der Widerstand mit zunehmender Enzymmenge ab, da größere Mengen des Substrates umgesetzt werden kann und damit mehr Protonen freigesetzt werden. Diese Messungen in vorgegebener Substratlösung bei verschiedenen Enzymzugaben sind also bezüglich ihres Verlaufs reproduzierbar. Bei dieser Messung liegt der Widerstand insgesamt betrachtet eine Dekade höher als in Abb. 7.3. Dies kann eine Folge dessen sein, daß zwischen diesen beiden Messungen mehrere Tage vergangen sind, und der Sensor während dieser Zeit an Luft gelagert worden war. Der Widerstand in den enzymfreien Dichloracetatlösungen nimmt wie in Abb. 7.4 ab, da Enzyme im Polymer immobilisiert wurden. Bisher war die Substratkonzentration konstant und die Enzymmenge variiert worden.

Für ein weiteres Experiment wurde ein Sensor mit 4-ABA/PAni beschichtet und der Film anschließend im Sauerstoffplasma abgedünnt. Dann wurden in den Vertiefungen einer Mikrotiterplatte jeweils $16 \mu\text{l}$ der Enzymlösung vorgegeben und zu dieser $284 \mu\text{l}$ Wasser bzw. die Dichloracetatlösungen verschiedener Konzentrationen zugegeben. Die Bestimmung des Widerstands erfolgte dann bei ca. 37°C und wurde nach 30 min abgebrochen, da bei dieser Temperatur die Aktivität der Enzyme im Vergleich zu der bei Raumtemperatur erhöht ist. Der Widerstand wurde in einem Konzentrationsbereich von 0 mM bis 20 mM aufsteigend und anschließend wieder absteigend in neuen Dichloracetatlösungen bestimmt. Mit zunehmender Substratkonzentration läßt sich bei konstanter Enzymmenge insgesamt eine Abnahme des Widerstands beobachten (s. Abb. 7.6). Dies ist auch zu erwarten, da mit zunehmender Substratkonzentration mehr Substrat durch die Enzyme abgebaut werden kann. Man sieht aber auch, daß durch die vorhandene Enzymmenge die Menge an Dichloracetat, die durch diese abgebaut werden kann, beschränkt ist, denn ab einer Konzentration von 8 mM ändert sich der Widerstand nur noch wenig. Der Meßwert in 4 mM Dichloracetatlösung scheint ein Ausreißer zu sein. Dies kann auf einen Fehler beim Pipet-

tieren zurückgeführt werden. Der Widerstand, gemessen in Richtung kleiner werdender Dichloracetatkonzentrationen, ändert sich nur minimal. Der Wert steigt erst geringfügig bei 0 mM Dichloracetat an. Auch dieses Ergebnis spricht für eine Immobilisierung von Enzymen im Polymerfilm, da der gemessene Widerstand kleiner ist als bei der Messung von 0 mM in Richtung 20 mM. Aufgrund von im Polymer immobilisierter Enzyme stehen insgesamt mehr Enzymeinheiten für den Substratabbau zur Verfügung.

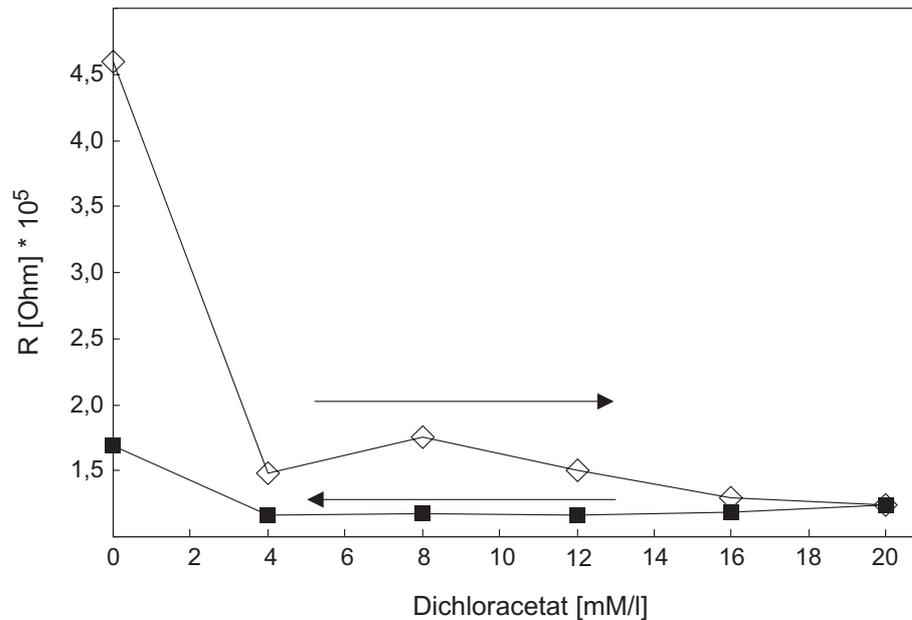


Abbildung 7.6: Dargestellt sind die Widerstände bei vorgegebener Enzymmenge ($16 \mu\text{l}$) und verschiedenen Dichloracetatkonzentrationen (DCA).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Einsatz dieser Sensoren in biologischen Medien möglich ist. Die beobachteten Widerstandsänderungen sind allerdings nur sehr gering und liegen innerhalb einer Dekade. Die abgebaute Menge an Dichloracetat wird bestimmt durch die vorhandene Menge an Enzym und dessen Aktivität. Beide Größen waren leider unbekannt, und es lassen sich keine Rückschlüsse über die maximal abbaubare Menge an Dichloracetat ziehen.

Allerdings scheinen die Enzyme im Polymerfilm immobilisiert zu werden. Dies ist denkbar über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Enzymmolekülen und den NH-Gruppen bzw. den zusätzlichen aciden Säuregruppen im Polymerfilm. Dies könnte bewußt zur Realisierung biologischer Nasen ausgenutzt werden, in dem z. B. auf einem Sensorarray in jedem Sensor ein anderes Enzym immobilisiert werden könnte. Auf diese Weise könnte man dann in einem Substratgemisch verschiedener halogener Kohlenwasserstoffe diese auf ihr Vorhandensein bestimmen. Denkbar ist auch die Identifizierung und Unterscheidung von L- bzw. R-Isomeren halogener Kohlenwasserstoffe durch L- bzw. R-spezifische Enzyme. Um Sensorarrays zu realisieren, müssen die Sensoren kleinere Abmessungen als die hier verwendeten haben. Denkbar wären die in der Raster-Sonden-Mikroskopie eingesetzten Cantilever, die entsprechend mit einem pH-sensitiven Material modifiziert werden müssen (s. Kap. 8).

Kapitel 8

Polyanilin modifizierte Cantilever

Das Konzept der durch einen meanderförmigen Spalt voneinander getrennten Goldelektroden wird zur weiteren Miniaturisierung auf in der Rasterkraftmikroskopie eingesetzte Cantilever übertragen. Es wird zunächst die Herstellung der Cantilever beschrieben, bevor dann auf deren Beschichtung mit Kopolymeren des Polyanilins eingegangen wird. Zum Schluß werden Kalibrierkurven vorgestellt.

Die in unserer Arbeitsgruppe üblicherweise hergestellten Cantilever bestehen in der Regel aus einem Halterelement ($1,4 \cdot 2 \text{ mm}^2$) und dem eigentlichen Cantilever (einseitig eingespannter Biegebalken)¹. Das Design der Cantilever wurde so gewählt, daß die Cantilever eine Breite von $100 \mu\text{m}$ und eine Länge von 2 mm haben. Auf diese Weise können sie im Labor ohne den Einsatz optischer Hilfsmittel gehandhabt werden. Außerdem werden die Cantilever metallisiert, so daß jeder Cantilever (genauer gesagt: Halterelement und Cantilever) mit zwei durch einen Spalt voneinander getrennten Elektroden versehen werden kann. Der Spalt geht dabei im vorderen Bereich des Cantilevers ($500 \mu\text{m}$) in einen meanderförmigen Bereich über. Dieser Bereich dient dann nach der Beschichtung mit Polyanilin als pH-sensitive Zone. Dank der Gesamtlänge des Cantilevers von 2 mm ist es möglich, ihn direkt in die Lösung einzutauchen, ohne dabei einen Kurzschluß der beiden Elektroden zu verursachen. Abb. 8.1 stellt das Design der eingesetzten Cantilever vor. Die Herstellung der Cantilever wird im folgenden beschrieben.

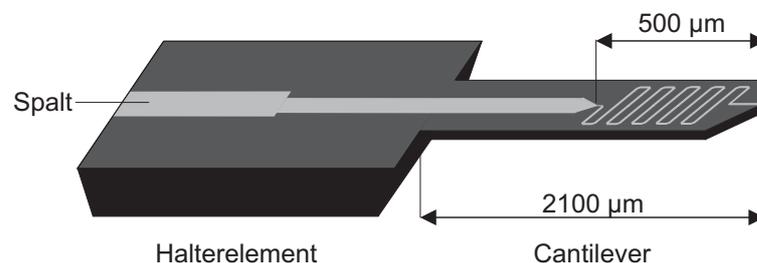


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung des Cantilevers, der sich an einem Halterelement befindet.

¹Normalerweise ist an der Cantileverspitze eine SiO_2 -Hohlpyramide integriert, durch die der Einsatz in der SNOM erst möglich wird

8.1 Herstellung der Mikrosensoren

Ausgangsmaterial für die Herstellung ist, wie bei den Interdigitalstrukturen (s. Abschnitt 4.1.1), ein (100) orientierter, p-dotierter, beidseitig polierter Siliziumwafer (s. Abb. 8.2 a)).

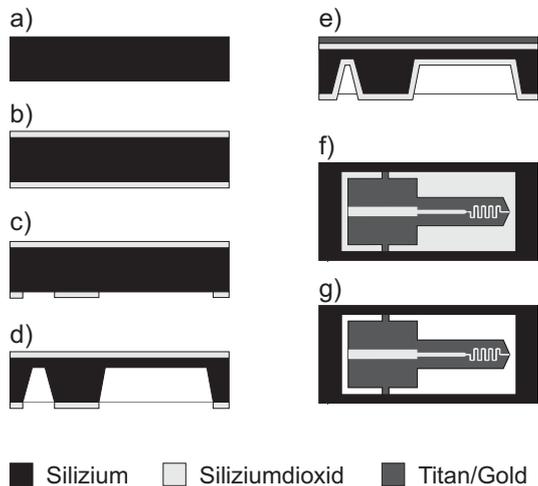


Abbildung 8.2: Prozeßabfolge für die Herstellung der Cantilever. a) Ein p-dotierter, $\langle 100 \rangle$ orientierter Si-Wafer dient als Ausgangsmaterial. b) Dieser wird thermisch und feucht oxidiert ($2 \mu\text{m}$ Oxidschichtdicke). c) Dann werden die Halter und die Membran definiert, aus der die Cantilever hergestellt werden. d) Die Halterelemente und die Membran werden geätzt. e) Der Wafer wird metallisiert und f) die Metallschicht durch naßchemisches Ätzen strukturiert. g) Anschließend werden die Cantilever freigeätzt.

Nachdem dieser in der Piranha-Lösung (s. Abschnitt 4.1.1) gereinigt wurde, wird er mit einer ca. $2 \mu\text{m}$ dicken Siliziumdioxidschicht (feuchte Oxidation bei 1100°C für 24 Stunden) versehen (Abb. 8.2 b)).

Im ersten Strukturierungsschritt werden die Halter und die spätere Membran definiert (Abb. 8.2 c). Dazu wird der Wafer zunächst wieder mit HMDS behandelt, bevor dann ein Positivresist (AZ 1518) aufgeschleudert wird. Dieser Lack wird für 10 Minuten bei 90°C getrocknet. Anschließend wird der Wafer durch eine entsprechende Maske belichtet. Nach einem Postbake-Schritt bei 120°C wird der Lack in 0,8 %iger KOH entwickelt. Um letzte Lackreste in den Bereichen, die belichtet wurden, zu entfernen, wird der Wafer nach dem Trockenschleudern im Sauerstoffplasma behandelt.

Anschließend folgt das Entfernen der Oxidschicht an den belichteten Stellen mit verdünntem $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ -Puffer. Nach dem das Oxid an diesen Stellen vollständig entfernt wurde, wird der Lack vollständig entfernt.

Die noch verbleibende Oxidschicht dient nun als Maskierung für den folgenden Ätzprozeß in 40%iger KOH bei 60°C , um die Halterelemente und die Membran auf die gewünschte Stärke zu ätzen (Abb. 8.2 d). Dieser Prozeß dauert je nach Dicke der Wafer 15-18 Stunden und wird in einem Chuck durchgeführt, wobei eine Seite des Wafers durch den Chuck vor dem Angriff der KOH geschützt wird. Nach ca. 15 Stunden wird der Wafer aus dem geschlossenen Chuck in einen offenen Halter überführt und solange weitergeätzt, bis die Membran rötlich transparent ist; dies entspricht einer Membrandicke von ca. $30-40 \mu\text{m}$. Durch weiteres Ätzen können aber auch weitaus dünnere Membranen ($5 \mu\text{m}$) erhalten werden. Der Wafer wird nach Beendigung des Ätzvorgangs gründlich gespült.

Im Anschluß wird die noch verbliebene Oxidschicht vollständig entfernt. Der Wafer wird daraufhin erneut oxidiert, wobei als Isolierungsschicht eine Siliziumdioxidschichtdicke von 400 nm (10 h bei 1100°C , trockene Oxidation) ausreichend ist.

Nun werden auf den Wafer 10-20 nm Titan und direkt im Anschluß daran ca. 200 nm Gold aufgedampft (Abb. 8.2 e). Diese Metallschichten werden in einem zweiten Lithographieschritt strukturiert. Dazu wird nochmals ein Positivresist aufgeschleudert, der nach einem Prebake-Schritt bei 90°C durch eine Maske, die die Goldelektroden und den meanderförmigen Spalt definiert, belichtet wird. Nach einem Postbake bei 120°C wird der Lack entwickelt. Danach wird der Wafer kurz im Sauerstoffplasma behandelt, um vor allem die Lackreste in den Spalten vollständig zu entfernen.

Die Metallschichten werden naßchemisch geätzt (Abb. 8.2 f), wobei für das Gold eine Lösung aus Jod und Kaliumjodid, für das Titan verdünnte $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ -Puffer verwendet werden. Die Spaltbreiten betragen im meanderförmigen Teil aufgrund von Unterätzung wie bei den Interdigitalstrukturen (s. Abschnitt 4.1.1) 4-8 μm . Im Anschluß kann nun der Lack vollständig entfernt werden.

Im einem letzten Schritt müssen die Cantilever definiert und frei geätzt werden (Abb. 8.2 g). Auch dazu ist ein Lithographieschritt nötig, der aber eine dickere Lackschicht als in den vorigen Lithographieschritten erfordert. Dies erreicht man, indem ein Photoresist, der prinzipiell eine dickere Schicht (z. B. SU 8: 6,2 μm) liefert, mehrmals nacheinander aufgeschleudert wird. Nachdem drei solcher Lackschichten aufgeschleudert worden sind, muß der Wafer mehrere Stunden bei 60°C getrocknet werden. Der Wafer wird durch eine entsprechende Maske belichtet und entwickelt. Auch werden restliche Lackreste im Sauerstoffplasma entfernt.

Das Freilegen der Cantilever erfolgt über mehrere Stunden im SF_6/Ar -Plasma. Wenn die Cantilever vollständig freigeätzt sind, muß der restliche Lack vorsichtig mit Aceton entfernt werden. Gegebenenfalls kann der Wafer nochmals im Sauerstoffplasma behandelt werden. Abbildung 8.3 a) zeigt den eigentlichen Cantilever und einen Teil des Halterelements. Der vordere Bereich des Cantilevers mit dem meanderförmigen Spalt ist nochmals vergrößert dargestellt (Abb. 8.3).

Aus dem Wafer können nun einzelne Cantilever entnommen und mit Polyanilin beschichtet werden.

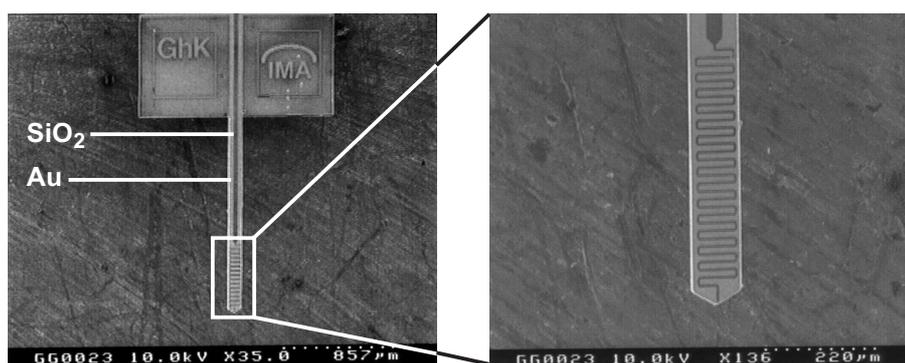


Abbildung 8.3: REM-Aufnahme eines Cantilevers sowie eine Vergrößerung der vorderen 500 μm mit dem meanderförmigen Spalt.

8.2 pH-abhängige Widerstandsmessungen mit den Cantilevern

Die Herstellung der Cantilever erfolgt wie beschrieben in einem Batch-Prozeß, die Beschichtung der Cantilever mit Polyanilin hingegen seriell. Dazu müssen einzelne Cantilever herausgebrochen werden. Diese wurden dann auf einen entsprechenden Halter geklebt und durch sogenanntes Wire-Bonden mit Golddrähten kontaktiert. Für die Beschichtung wurden beide Cantileverhälften kurzgeschlossen. Als pH-sensitives Material wurde zunächst das Kopolymer des Anilins mit 4-Aminobenzoesäure gewählt, da dieses in Kapitel 4 eine pH-Sensitivität bis pH 10 gezeigt hatte. Die Abscheidung erfolgt wie in Abschnitt 4.1.2.2 beschrieben. Der erste Abscheidungsschritt wurde bei Erreichen einer anodischen Ladungsmenge von $0,7 \mu\text{C}$, der zweite Abscheidungsschritt bei einer anodischen Ladungsmenge von ca. $20 \mu\text{C}$ beendet. Auffallend war, daß die Abscheidungen länger dauerten als bei den Interdigitalstrukturen. Im ersten Abscheidungsschritt waren 26, im zweiten 107 Zyklen erforderlich. Dieser mit 4-ABA/PAni beschichtete Cantilever wurde für die pH-abhängige Widerstandsmessung in Mikrotiterplatten eingesetzt. Der Widerstand wurden in Salzsäure bzw. Kalilauge verschiedener pH-Werte mit $0,5 \text{ M KCl}$ als Leitsalz beginnend gemessen (s. Abb. 8.4).

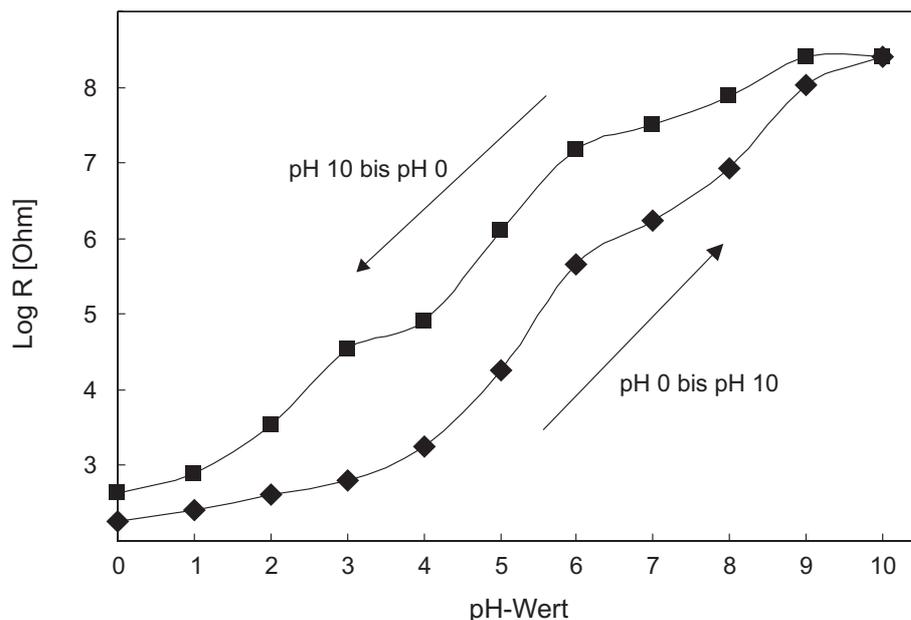


Abbildung 8.4: Widerstandskurve eines mit 4-ABA/PAni beschichteten Cantilevers, gemessen in Salzsäure bzw. Kalilauge verschiedener pH-Werte mit $0,5 \text{ M KCl}$ als Leitsalz.

Im pH-Bereich von pH 0 bis pH 4 ändert sich der Widerstand nur innerhalb einer Dekade. Erst bei pH-Werten von 4 und größer nimmt der Widerstand bis pH 10 um fast 6 Dekaden zu. Auch hier läßt sich wie in Abb. 6.14 zwischen beiden Kurven eine Hysterese beobachten. Nun wurde ein weiterer Cantilever mit dem Kopolymer 4-ABS/PAni entsprechend Abschnitt 4.1.2.2 beschichtet, wobei auch hier die Abscheidung bei Erreichen einer Ladungsmenge von ca. $20 \mu\text{C}$ beendet wurde. Auch hier wurden die Widerstände in

Salzsäure und Kalilauge verschiedener Konzentrationen mit 0,5 M KCl als Leitsalz in Mikrotiterplatten bestimmt. Abbildung 8.5 zeigt die gemessenen Widerstände als Funktion des pH-Werts. Es läßt sich beobachten, daß die Widerstände im pH-Bereich von pH 0 bis pH 4 innerhalb einer Dekade liegen. Erst bei pH-Werten größer pH 4 bis pH 10 kommt es zu einer Änderung um 5 Größenordnungen. Werden dann die Widerstände in Richtung kleiner werdender pH-Werte gemessen, ändern sie sich von pH 10 bis pH 1 um insgesamt 6 Größenordnungen.

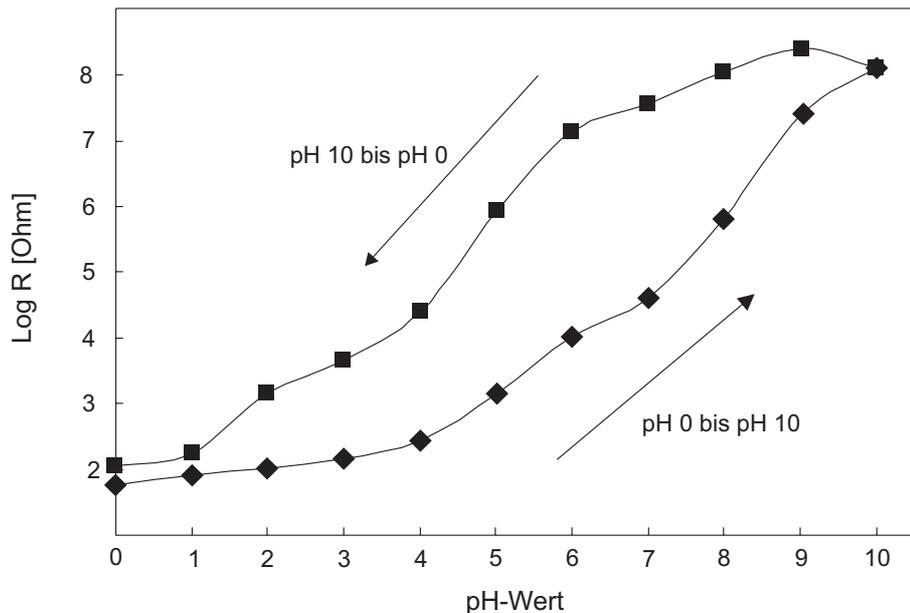


Abbildung 8.5: Widerstandskurve eines mit 4-ABS/PAni beschichteten Cantilevers, gemessen in Salzsäure bzw. Kalilauge verschiedener pH-Werte mit 0,5 M KCl als Leitsalz.

Die Messungen zeigen, daß die mit den Kopolymeren beschichteten Cantilever zur pH-Detektion eingesetzt werden können. Denkbar wäre der Einsatz solcher Cantilever zur pH-Wert-Messungen in Mikroreaktionsgefäßen. Das Problem besteht zum einen, wie bei den in Kapitel 6 diskutierten Interdigitalstrukturen, in der Hysterese, zum anderen in der genauen Widerstandsmessung in alkalischen Lösungen. Aufgrund der geringen Menge an Polymer sind die Widerstände insgesamt höher als bei den Interdigitalstrukturen. Werden die Strukturen noch weiter verkleinert, so nehmen die Widerstände noch stärker zu und sind damit im alkalischen Bereich noch schwerer zu bestimmen. Daher stellt für noch kleinere Sensoren, wie z. B. die in der Arbeitsgruppe hergestellten Siliziumdioxid-Hohlpyramiden für die Raster-Sonden-Mikroskopie [125, 126], die Ausnutzung der pH-abhängigen optischen Eigenschaften des Polyanilins eine Alternative dar. Erste Ergebnisse dazu werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

Kapitel 9

Optischer pH-Mikrosensor

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den optischen Eigenschaften des Polyanilins. Seine elektrochromen Eigenschaften können ebenfalls zur pH-Detektion herangezogen werden. Nach einer kurzen Darstellung der pH-abhängigen optischen Eigenschaften des Polyanilins werden ein Konzept zur lokalen pH-Wert-Messung unter Verwendung mikrostrukturierter Hohlpyramiden und Ausnutzung der elektrochromen Eigenschaften des Polyanilins sowie erste Ergebnisse vorgestellt.

Die Oxidationszustände des Polyanilins zeichnen sich durch unterschiedliche Färbungen aus, wobei diese elektrochromen Eigenschaften des Polyanilins nicht nur elektrochemisch durch verschiedene Potentiale, sondern auch durch die Änderung des pH-Werts des umgebenden Mediums kontrolliert werden können. Im folgenden Abschnitt werden die pH-abhängigen optischen Eigenschaften des Polyanilins diskutiert.

9.1 Optische Eigenschaften des Polyanilins

Für die pH-Sensorik können neben der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit auch die Änderung der optischen Absorption im sichtbaren und ultravioletten Bereich (UV-VIS-Spektroskopie) in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Mediums herangezogen werden [36, 37, 38, 39, 40]. Polyanilin zeichnet sich durch charakteristische Farbänderungen aus, wenn der pH-Wert variiert wird. Im protonierten Zustand ist es hellgrün, im deprotonierten Zustand ist es grünblau bis dunkelblau gefärbt. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von absorptionsspektroskopischen Untersuchungen an Polyanilinfilmen, wobei in der Regel aber die Abhängigkeit der Spektren vom angelegten Potential in saurer Lösung untersucht wurde. Die Angaben der Bandenlagen variieren dabei, da sie von der Präparation der Polyanilinfilme bzw. deren Schichtdicken abhängig sind [86, 127, 128, 129, 130, 131, 132]. Im reduzierten Zustand wird eine Bande bei 315 nm (3,9 eV) [127] beobachtet. Diese Bande wird dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Benzolringe zugeordnet [127]. Bei 420 nm (3 eV) kann ebenfalls bereits eine schwache Absorption beobachtet werden, die sich auf einen Übergangszustand zwischen Leucoemeraldin und Emeraldin zurückführen lässt [127]. Diese Bande kann einem Polaronenzustand zugeordnet werden. Sie nimmt mit fortschreitender Oxidation des Polyanilins zu. Im Wellenlängenbereich von 800 bis 900 nm lässt sich im reduzierten Zustand gleichfalls eine schwache Absorption beobachten, die auf

Polaron/Bipolaron-Defekte zurückzuführen ist, die bereits im Leucoemeraldin vorliegen können und die oftmals gelbliche Färbung des an sich farblosen Leucoemeraldins verursachen [68, 86, 127, 128, 130]. Auch diese Bande gewinnt mit zunehmendem Oxidationsgrad des Polyanilins an Intensität. In einigen Veröffentlichungen wird auch die pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren vom pH-Wert des umgebenden Mediums untersucht. Die angegebenen Bandenlagen variieren dabei jedoch je nach Art der Präparation der Polyanilinfilme. Es wurden deshalb eigene UV-VIS-Spektren an einem Polyanilinfilm aufgenommen. Dazu müssen die Polymerfilme auf Glas aufgebracht werden. Ein Glasobjektträger, der zuvor in schmale Streifen geschnitten worden war, wurde mit einer dünnen, transparenten Titan/-Goldschicht versehen. Anschließend wurde auf diese Metallschicht Polyanilin elektrochemisch als dünne, ebenfalls transparente Schicht abgeschieden. Ein solcher mit Polyanilin beschichteter Glasstreifen wurde in eine Küvette mit Pufferlösungen verschiedener pH-Werte gestellt. Als Referenz diente ein metallisierter Glasstreifen in den entsprechenden Pufferlösungen. Die UV-VIS-Spektren wurden mit einem Zweistrahlenspektrometer (Perkin Elmer, Lambda 900, UV-VIS-Spektrometer) aufgenommen. Abbildung 9.1 zeigt die in den Pufferlösungen erhaltenen UV-VIS-Spektren.

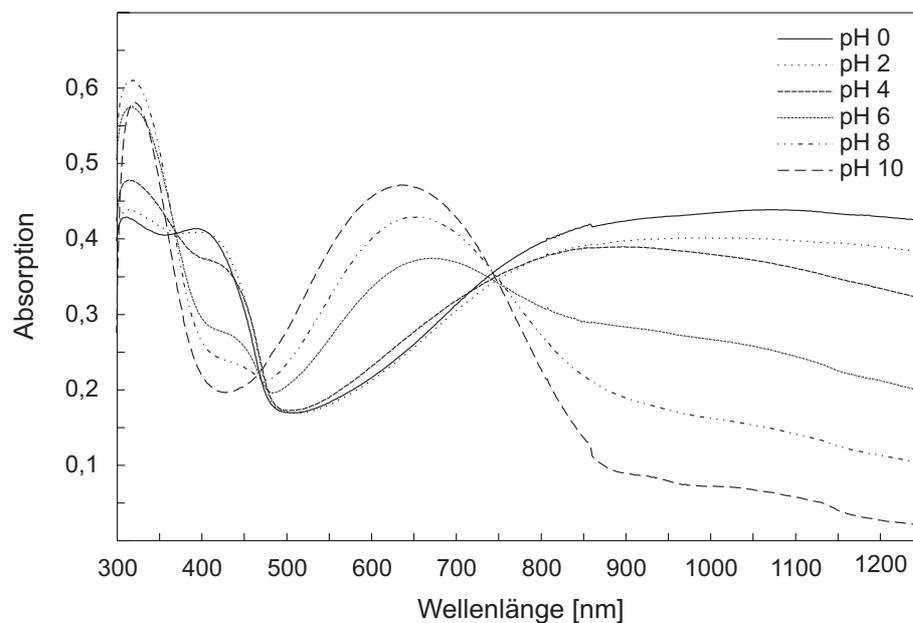


Abbildung 9.1: Absorptionsspektren eines Polyanilinfilms in verschiedenen Pufferlösungen.

Bei allen Spektren läßt sich eine Bande bei ca. 310 - 340 nm beobachten, die durch den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Benzolringe im Polymerfilm verursacht wird. Es sind sowohl im protonierten als auch im deprotonierten Polyanilin benzoide Einheiten vorhanden (s. Abb. 1.25). Im Bereich von 400 - 420 nm liegt eine Bande, die mit sinkendem pH-Wert an Intensität zunimmt. Mit kleiner werdendem pH-Wert wird demnach violettes Licht absorbiert; der Film erscheint im stark sauren Bereich gelbgrün. Diese Bande zeigt, daß sich der Anteil an Polaronen erhöht, was sich auch an dem Intensitätszunahme der Absorption bei Wellenlängen größer 800 nm widerspiegelt, die sich auf das Polaronengitter (s. Abb. 1.26) zurückführen läßt [129]. Zwischen 600 und 700 nm ist eine Bande zu beobachten, die bei

pH 10 ihr Maximum bei 633 nm erreicht. Der Film verfärbt sich bei zunehmender Deprotonierung zunächst dunkelgrün und dann schließlich grünblau, d. h. er absorbiert verstärkt rotes Licht. Mit stärker werdender Protonierung verliert diese Bande an Intensität, weil der Anteil an chinoiden Einheiten abnimmt. Diese werden also bevorzugt protoniert. Abbildung 9.2 zeigt die pH-Abhängigkeit der Absorptionen bei verschiedenen Wellenlängen.

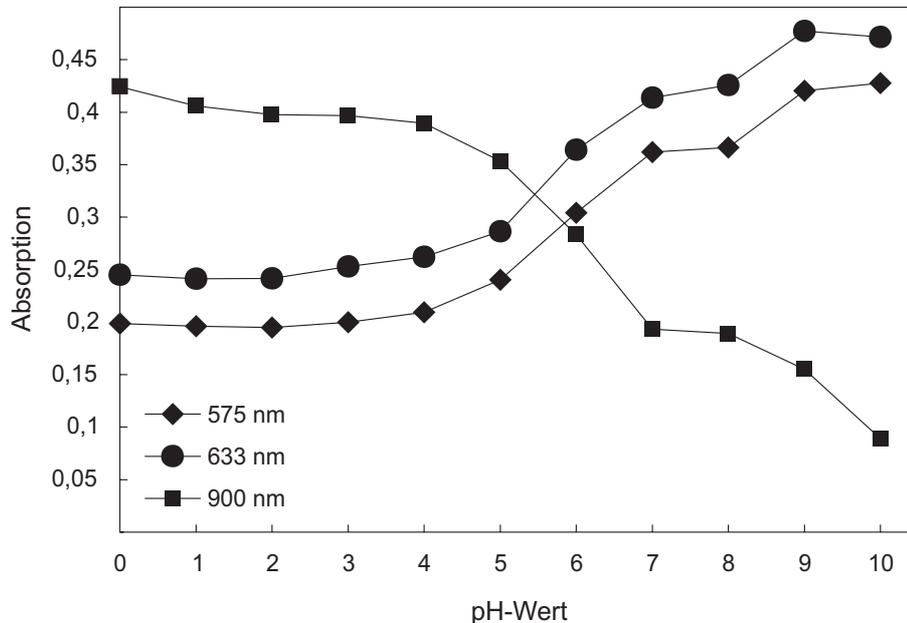


Abbildung 9.2: Absorptionen eines Polyanilinfilms bei 575 nm, 633 nm und 900 nm sind als Funktion des pH-Werts dargestellt.

Die Absorption bei einer Wellenlänge von 575 nm ändert sich im pH-Bereich von 0 bis 4 nur geringfügig. Sie erhöht sich mit zunehmendem pH-Wert. Die bei 633 nm beobachtete Absorption verhält sich ähnlich. Trägt man die Absorption bei 900 nm als Funktion des pH-Werts auf, so nimmt diese zunächst bis pH 4 nur geringfügig, von pH 4 bis pH 10 dann deutlich ab. Zur optischen pH-Detektion kann Polyanilin also sinnvollerweise in einem pH-Bereich von pH 4 bis pH 10 eingesetzt werden. Diese Beobachtung findet sich auch in anderen Arbeiten wieder [36, 37]. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden für weitere Untersuchungen reine Polyanilinfilme eingesetzt.

9.2 Optische pH-abhängige Messungen

Um das Reflexionsverhalten von Polyanilinfilmen zu untersuchen, wurde das Raster-Sonden-Mikroskop α -SNOM der Firma WITec eingesetzt. Dieses erlaubt, die Messungen in Transmission oder in Reflexion durchzuführen. Ein Halbleiter-Laser der Wellenlänge 632,8 nm diene als Lichtquelle. Als pH-abhängige Größe wurde die von der Probe reflektierte Leistung (μ W), ermittelt mit einem Lichtleistungsmeßgerät (Powermeter), verwendet. Diese Untersuchungen dienen als Vorexperimente, um zu untersuchen, ob die reflektierte Leistung eine geeignete Größe für die optische pH-Detektion darstellt. Es wurde ein mit einer dicken, nicht transparenten Titan/Gold-Schicht bedampfter Glasobjektträger eingesetzt.

Auf diesem waren mittels Tesafilm mehrere Felder gleicher Fläche voneinander abgetrennt worden, auf die nun Polyanilin durch chemische Oxidation aus einer Lösung von 0,1 M Anilin und 0,1 M Ammoniumperoxodisulfat in 0,5 M H_2SO_4 aufgebracht wurde. Nach der Beschichtung wurde das Glas mit Wasser gespült und an Luft getrocknet. Vor Beginn der Meßreihe wurde der Objektträger nochmals mit 1 M HCl behandelt, um den Film zu protonieren, mit Wasser gespült und getrocknet. Dabei nimmt das Polyanilin eine mittelgrüne Farbe an. Um die Einheitlichkeit dieser mit Polyanilin beschichteten Felder zu überprüfen, wurde von jedem Feld die reflektierte Leistung gemessen. Wie in Abb. 9.3 a) zu sehen ist, stimmt diese auf allen Feldern sehr gut überein.

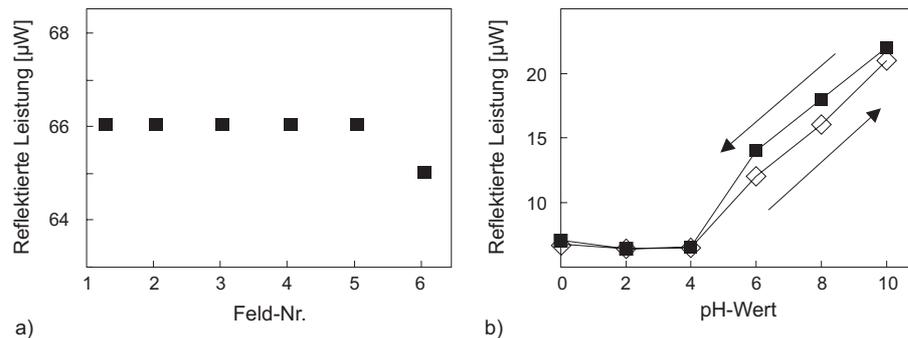


Abbildung 9.3: a) Die Meßkurve zeigt die gemessene reflektierte Leistung der sechs Polyanilinfelder. b) Die einzelnen polyanilinbedeckten Felder wurden mit HCl/NaCl bzw. NaOH/NaCl behandelt, wobei sie sich mit zunehmendem pH-Wert grünblau bzw. dunkelblau färben. Auch hier wurde von jedem Feld die reflektierte Leistung gemessen und als Funktion des pH-Werts aufgetragen.

Auf jedes dieser Felder wurde nun vorsichtig je ein Tropfen HCl bzw. NaOH mit 0,5 M NaCl als Leitsalz mit den pH-Werten 0, 2, 4, 6, 8 und 10 gegeben. Mit zunehmendem pH-Wert ändert sich die Farbe der Felder von hellgrün bei pH 0 bis grünblau bei pH 10. Nun wurde beginnend bei pH 0 die reflektierte Leistung direkt nach dem Auftragen der Lösung bestimmt. Wie zu sehen ist, ändert sich die Leistung von pH 0 bis pH 4 nicht und steigt dann mit zunehmendem pH-Wert an. Mit stärkerer Blaufärbung des Polyanilins nimmt die Absorption bei der Wellenlänge von 633 nm (s. Abb. 9.1) und damit auch das Reflexionsvermögen zu. Im Anschluß wurden die Proben dann nochmals beginnend bei pH 10 bis pH 0 gemessen. Hier zeigt sich ein geringer Unterschied der beiden Meßkurven im pH-Bereich von pH 10 bis pH 4. Im Bereich von pH 4 bis pH 2 liegen beide Kurven sehr gut übereinander. Die Meßlösungen wurden in diesem Experiment auf die Proben getropft. Vor allem an der Eintropfstelle wird der Polymerfilm durch die Lösung aufquellen und seine Morphologie verändern. Damit ändert sich auch die Schichtdicke. Außerdem verteilt sich die Lösung im Laufe der Zeit weiter in dem Polymerfilm. Es können zusätzlich auch Verluste an Lösung durch Verdunstung auftreten. So läßt sich sowohl die Hysterese zwischen den beiden Kurven erklären als auch der Umstand, daß die Leistungswerte geringer sind als bei den Polyanilinproben, die nicht mit Lösungen verschiedener pH-Werte behandelt worden sind. Auf großen Probeflächen lassen sich Farbänderungen und damit auch Änderungen der reflektierten Leistung sehr gut detektieren. Daher sollte dieses Meßprinzip auch für die optische Detektion der pH-Wertänderungen in mit Polyanilin gefüllten Siliziumdioxid-Hohlpyramiden eingesetzt werden. Darauf wird nun im nächsten Abschnitt eingegangen.

9.3 Beschichtung der Pyramiden mit Polyanilinfilmen

Für erste Untersuchungen an mit Polyanilin gefüllten SiO_2 -Hohlpyramiden wurden Chips mit 3 Reihen zu je 11 Hohlpyramiden eingesetzt. Die einzelnen Pyramiden haben eine Basis von $20 \cdot 20 \mu\text{m}^2$ und eine Höhe von ca. $15 \mu\text{m}$ (s. Abb. 9.4). Durch Bedampfen dieser Chips mit einer Titan/Gold- oder einer Titan/Platinschicht wurden die Innenseiten der Pyramiden mit dem Metall beschichtet.

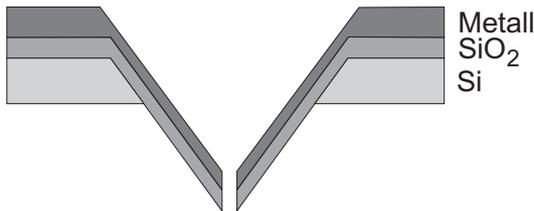


Abbildung 9.4: Dargestellt ist eine Silizium-Hohlpyramide im Querschnitt. Die Innenseiten der Pyramide sind mit einer Metallschicht versehen, damit sie mit Polymer beschichtet werden können.

Anschließend wurde mittels des Rasterelektronenmikroskops überprüft, ob die Pyramiden nach dem Metallisierungsschritt noch an ihrer Spitze geöffnet waren und ob es sich bei den Pyramidenöffnungen um einfache Aperturen, Doppelaperturen oder Schneiden handelte. Alternativ kann auch in einem Fernfeld-Mikroskop (s. Abb. 9.5 a)) überprüft werden, ob die Pyramiden nach der Metallisierung noch geöffnet sind. Dazu wird der Chip auf einen senkrecht angeordneten, beweglichen Probenhalter geklebt. Die Probe wird in den Strahlengang eines He/Ne-Lasers ($632,8 \text{ nm}$) gebracht. In Transmission wird mit einer CCD-Kamera beobachtet, ob die Probe lichtdurchlässig ist oder nicht (s. Abb. 9.5 a)). Die Leistung des transmittierten Licht kann mit Hilfe eines Detektors bestimmt werden (s. Abb. 9.5 b)) und lag im Mittel bei $0,43 \mu\text{W}$.

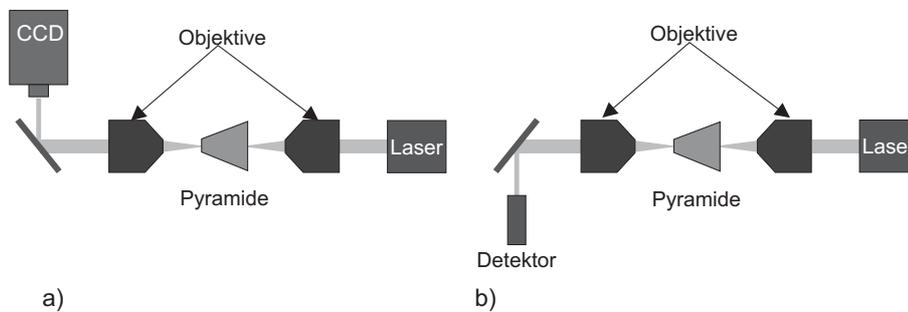


Abbildung 9.5: a) Die zu untersuchende Probe wird auf einem beweglichen Probenhalter in den Strahlengang eines He/Ne-Lasers der Wellenlänge $632,8 \text{ nm}$ gebracht und mit einer CCD-Kamera kontrolliert, ob die Probe Licht hindurchläßt. b) Die CCD-Kamera wird durch einen Detektor ersetzt, und die Leistung des transmittierten Lichts bestimmt.

Nun wurde ein solcher Chip elektrochemisch mit Polyanilin beschichtet, so daß die Seitenwände der Pyramiden mit dem Polymer bedeckt sind. Die Beschichtung erfolgte wie in Abschnitt 4.1.2.2.2 beschrieben. Allerdings wurde der Chip aber nur bis etwa zur Hälfte in die Beschichtungslösung eingetaucht, so daß nicht alle Pyramiden mit Polyanilin gefüllt worden sind. Abbildung 9.6 a) zeigt die Aufnahme einer mit Gold metallisierten Hohlpyramide ohne Polyanilin; die weiteren Aufnahmen b) bis d) mit Polyanilin gefüllte Hohlpyramiden.

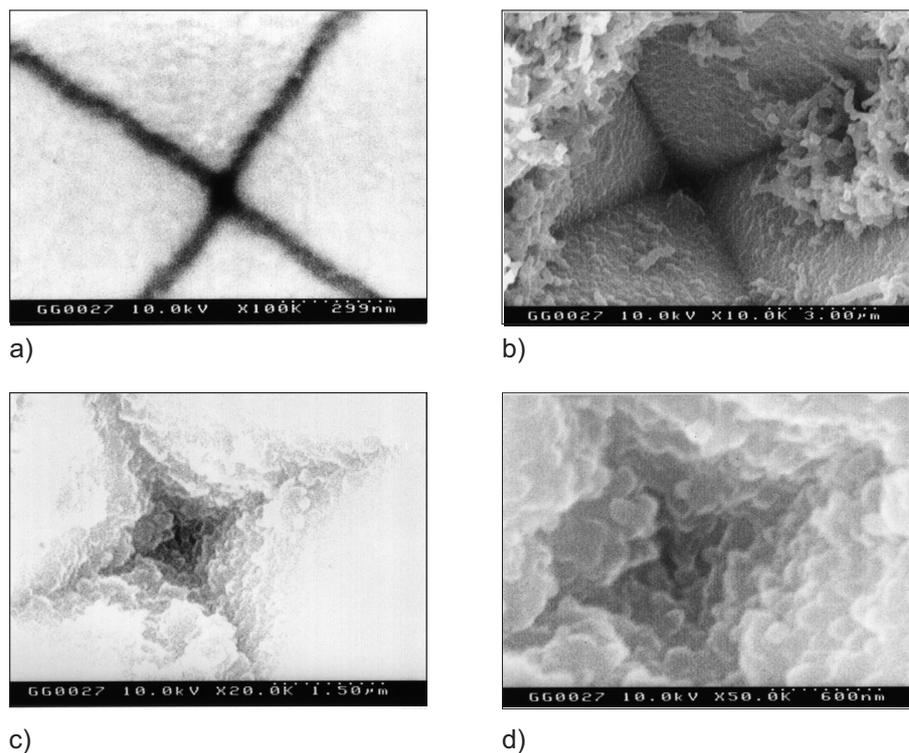


Abbildung 9.6: a) zeigt die Apertur einer metallisierten Hohlpyramide. In b) ist eine mit Polyanilin gefüllte Pyramide dargestellt. c) und d) zeigen eine weitere mit Polyanilin gefüllte Pyramide, wobei hier der Bereich der Apertur gezeigt ist.

Die transmittierte Leistung wurde erneut bestimmt und betrug im Mittel $0,09 \mu\text{W}$. Aufgrund der geringen Transmissionen der mit Gold metallisierten Pyramiden wurde ein weiterer Chip mit Platin bedampft und anschließend mit Polyanilin beschichtet. Die Transmissionswerte der metallisierten Pyramiden liegen im Mittel bei $25 \mu\text{W}$. Schwankungen ergeben sich aus unterschiedlich großen Aperturen und vermutlich verschiedenen dicken Metallschichten in den Pyramiden. Nach der Beschichtung mit Polyanilin nehmen die Werte deutlich ab und liegen nun im Mittel bei $9 \mu\text{W}$.

Das Problem bestand nun darin, das Polyanilin in den Pyramiden mit Lösungen verschiedener pH-Werte in Kontakt zu bringen. Dazu wurde eine auf die Abmessungen des Chips angepasste Durchflußzelle aus Plexiglas angefertigt. Der Chip wurde so auf diese Durchflußzelle geklebt, daß nur die Pyramidenspitzen Kontakt zur Lösung haben sollten. Dann wurde die Zelle mittels einer Spritze mit Lösung gefüllt. Die Pyramiden sollten sich aufgrund von Kapillarkräften mit der Lösung vollsaugen. Allerdings schien der Kontakt zwischen den Pyramidenspitzen und der Lösung nicht ausreichend gewesen zu sein, denn es konnten keine Änderungen der reflektierten Leistung detektiert werden. Aus diesem Grund wurde der Chip von der Seite, auf der sich die Pyramidenöffnungen befinden, mit 1 M HCl bzw. mit NaOH/NaCl-Lösung (pH 12) beträufelt. Anstelle der reflektierten Leistung wurde nun die Intensität des transmittierten Lichts an dem α -SNOM-Mikroskop der Firma WITec bestimmt. In Salzsäure mit pH 0 konnte im Mittel eine Transmission von $7,8 \mu\text{W}$, in Natronlauge mit pH 12 von $6,6 \mu\text{W}$ gemessen werden. Die Änderung ist mit

einem mittleren Wert von $1,2 \mu\text{W}$ sehr gering. Als Probleme können unterschiedliche Polyanilinfilmstärken in den Pyramiden und unterschiedliche Benetzungen mit den Lösungen angesehen werden. Unklar ist ebenfalls, wieviel der Lösungen in den einzelnen Pyramiden in Form kleinster Tröpfchen zurückgeblieben ist. Auch die Geometrie der Pyramiden und die Größe und Form der Pyramidenöffnungen beeinflussen die reflektierte Leistung. Weiterhin spielt die Diffusion der Probelösung in dem Polymerfilm eine große Rolle. Diese scheint innerhalb realistischer Meßzeiten nicht abgeschlossen zu sein.

Trotz allem läßt sich feststellen, daß eine wenn auch geringfügige Änderung der transmittierten Leistung zwischen pH 0 und pH 12 detektiert werden konnte.

Für weitere Untersuchungen innerhalb einzelner pH-Dekaden ist eine empfindlichere Detektion erforderlich.

Um die pH-Abhängigkeit der reflektierten Leistung exakter zu messen, müssen die Pyramiden so mit der zu vermessenden Lösung in Kontakt gebracht werden, daß sie sich vollsaugen können. Dies ist mit der eingesetzten Durchflußzelle anscheinend nicht gelungen, da in Reflexion keine Änderungen gemessen wurden. Möglicherweise waren diese aber auch so gering, daß sie mit der verwendeten Detektionsmethode nicht meßbar waren.

Es ist also noch eine Vielzahl von Experimenten erforderlich, bevor polyanilingefüllte Hohlpyramiden dieser Art in der Raster-Sonden-Mikroskopie eingesetzt werden können.

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, siliziumbasierte Mikrostrukturen mit intrinsisch leitfähigem Polyanilin zu kombinieren, um auf diese Weise pH-empfindliche Sensoren im Mikrometermaßstab unter Ausnutzung der pH-abhängigen Widerstandsänderungen bzw. optischen Eigenschaften des Polyanilins zu realisieren.

Eine wichtige Voraussetzung für die Nutzung der Polyanilinfilme als pH-sensitives Material ist ihre reproduzierbare Abscheidung, die auf potentiodynamischem Weg mittels der Zyklovoltammetrie erfolgte. Dazu mußten die Abscheidungsparameter optimiert werden. Um die daraus resultierenden Ergebnisse mit aus der Literatur bekannten Parametern vergleichen zu können, wurden die Abscheidungen zunächst auf Platinelektroden und dann auf Goldelektroden durchgeführt, da aufgrund der verschiedenen Materialeigenschaften ein abweichendes Verhalten erwartet wurde.

Optimal haftende Filme wurden dabei bei einer Anilinkonzentration von 0,1 M Anilin in schwefelsaurer Lösung bei einem Umkehrpotential von 0,8 V vs. SCE erhalten, wobei die Polyanilinabscheidung auf Gold langsamer als auf den Platinelektroden verläuft. Durch den Zusatz von p-Aminodiphenylamin zur Abscheidungslösung kann das Polyanilinwachstum jedoch beschleunigt werden. Die Konzentration des p-Aminodiphenylamins sollte aber 8 mM nicht überschreiten, da sich dann die Haftungseigenschaften der resultierenden Filme verschlechtern.

Die ermittelten Abscheidungsparameter zur Polyanilinherstellung wurden auf die in dieser Arbeit vorgestellten Interdigitalstrukturen übertragen. Zur Herstellung der Sensoren mußten zunächst bestehende siliziumbasierte Mikrostrukturkonzepte angepaßt und mit Titan-/Goldelektroden versehen werden, die durch einen schmalen Spalt voneinander getrennt sind. Das ermöglichte bei diesen Teststrukturen mit den Gesamtabmessungen von $10 \cdot 3 \text{ mm}^2$ Spaltlängen von 4-40 mm. Die Spaltbreiten konnten im Bereich von 5-10 μm eingestellt werden. Diese Anordnung erlaubt die Messung des Polyanilinwiderstands in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Mediums, nachdem die Sensoren seriell mit Polyanilin beschichtet worden sind. Auch hier erfolgten die Beschichtungen aus schwefelsaurer Lösung bei einem Umkehrpotential von 0,8 bzw. 0,85 V vs. SCE und führten zu reproduzierbar herstellbaren und gut haftenden Filmen.

Im pH-Bereich von pH 2 bis pH 4 ändert sich der Polyanilinwiderstand um mehrere Dekaden. Dieser nutzbare pH-Bereich sollte durch Kopolymerisation von Anilin mit den entsprechenden Aminobenzoesäure- und Aminobenzensulfonsäurederivaten bis in den neutralen oder schwach alkalischen Bereich ausgeweitet werden.

Die Kopolymerisation von Anilin und den drei Aminobenzoesäure bzw. drei Aminobenzensulfonsäurederivaten führt unter den gewählten Abscheidungsbedingungen ebenfalls zu reproduzierbar herstellbaren und gut haftenden Filmen, wobei das Filmwachstum durch

die Derivate gehemmt wird. Der Anteil an in den Polymerfilm eingebauten Derivatmonomeren kann erhöht werden, wenn das Umkehrpotential bei der Herstellung der Startschicht 0,95 V vs. SCE beträgt.

Die Charakterisierung von Polyanilin und seinen Kopolymeren erfolgte mit Hilfe der ATR-FT-IR-Spektroskopie. Aus den Spektren geht hervor, daß die Derivate zu geringen Anteilen mit in die entsprechenden Kopolymerfilme eingebaut werden. Dabei liegen die COOH- und die SO₃H-Gruppe als freie Funktionen in den Polymeren vor. Die Verknüpfung der Anilinmonomere untereinander verläuft in para-Position. Die Verknüpfung der Derivatmonomere erfolgt in der Regel ebenfalls in para-Position. Lediglich die beiden Derivate 4-Aminobenzoesäure und 4-Aminobenzensulfonsäure werden vermutlich in ortho-Position zur Aminogruppe des Anilins verknüpft.

Zur elektrochemischen Charakterisierung der Polyanilinfilme und der Kopolymere wurde die Zyklovoltammetrie eingesetzt, um die pH-Abhängigkeit der Redoxprozesse zu untersuchen. Das Redoxpotential des zweiten Redoxsystem verschiebt sich mit der Änderung des pH-Wertes linear über mehrere pH-Einheiten. Die in den anodischen Teilzyklen umgesetzte Ladungsmenge zeigt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert, die allerdings nicht über den gesamten pH-Bereich von linearer Natur ist. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß die Kopolymere bis zu einem pH-Wert 7 aktiv sind. Das Kopolymer mit 2-Aminobenzensulfonsäure zeigte eine Aktivität bis pH 10. Auf diese Weise läßt sich der für Messungen nutzbare pH-Bereich um mindestens drei Dekaden erweitern. Widerstandsmessungen an Polyanilin- und Kopolymerfilmen führten gleichfalls zu dem Ergebnis, daß je nach Herstellungsbedingung der Polymerfilme eine pH-Sensitivität bis zu einem pH-Wert von 10 im Fall von 4-Aminobenzoesäure- und 4-Aminobenzensulfonsäure erreicht werden kann. Zu Berücksichtigen ist aber, daß die pH-abhängigen Widerstandskurven der Polyanilin- und Kopolymersensoren einer Hysterese unterliegen, die auf eine unterschiedliche Kinetik für den Ein- und Ausbau von Protonen und Anionen zurückzuführen ist. Diese Hysterese kann dabei in der Größenordnung von fast 2 Dekaden liegen.

Eine Verringerung der Hysterese wurde anhand eines 4-ABA/PAni-Films beobachtet, nachdem dieser für wenige Minuten im Sauerstoffplasma behandelt wurde. Auf diese Weise wird ein Teil des fibrillenartigen Polymers entfernt. Die Protonierung bzw./ Deprotonierung und der zugehörige Ein- und Ausbau von Gegenionen erfolgen dann an einer kompakteren Grenzfläche Polymer/Elektrolyt, was zu einer verbesserten Kinetik der damit verbundenen Prozesse führt.

Desweiteren wurde die Einsetzbarkeit zur pH-Wert-Detektion dieser Sensoren in biologischen Medien untersucht. Als Beispiel diente der enzymkatalysierte Abbau von Dichloracetat, wobei Protonen freigesetzt werden. Dabei scheint es zu einer Immobilisierung der Enzymeinheiten im Polymerfilm zu kommen. Dies kann bewußt zur Realisierung "biologischer Nasen" ausgenutzt werden. Auf einem Sensorarray könnten verschiedene Enzyme immobilisiert werden und zur qualitativen Untersuchung von Gemischen verschiedener halogener Kohlenwasserstoffe herangezogen werden.

Zur weiteren Miniaturisierung der Sensoren wurde das Konzept der interdigitalen Elektrodenpaare auf Cantilever übertragen, wobei diese Cantilever aber nicht mit einer Siliziumdioxid-Hohlspitze wie üblich versehen waren. Die mit Polyanilin zu beschichtende Fläche hat in diesem Fall Abmessungen von 100·500 μm², der gesamte Sensor hat eine Länge von 4 mm und ist damit deutlich kleiner als die üblicherweise eingesetzten pH-Sonden. Solche Sensoren könnten zur pH-Wert-Messung in Mikroreaktoren eingesetzt werden.

Für lateral aufgelöste pH-Wert-Messungen müssen die Abmessungen des pH-sensitiven Bereichs nochmals verkleinert werden. Dazu eignen sich Cantilever mit einer Siliziumdioxid-Hohlspitze, die entsprechend mit Polyanilin modifiziert werden muß. Dabei sollten die optischen Eigenschaften des Polyanilins zur pH-Wert-Sensorik ausgenutzt werden. Leider konnten dabei nur Messungen in Transmission durchgeführt werden. Es konnte nur eine geringe Änderung der transmittierten Leistung beobachtet werden. Die Öffnungen der Pyramidenspitzen liegen in einer Größenordnung von 50-150 nm. Wird eine solche, mit polyanilinbeschichtete Spitze in Kontakt mit der Probelösung gebracht, gelangt diese aufgrund von Diffusion in die Polyanilinschicht. Dieser Prozeß scheint innerhalb realistischer Meßzeiten nicht abgeschlossen zu sein.

Literaturverzeichnis

- [1] A. G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, W. Huang, B. D. Humphrey and N. L. D. Somasiri. Polyaniline: Protonic acid doping to the metallic regime. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 125:309–318, 1985.
- [2] J.-C. Chiang and A. G. MacDiarmid. Polyanilin: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synth. Metals*, 13:193–205, 1986.
- [3] G. Rink and M. Schwahn. Einführung in die Kunststoffchemie. In *Studienbücher Chemie*. Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt am Main, 1983.
- [4] H. Schaumburg. Polymere. In *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik*. B.G.Teubner, Stuttgart, 1997.
- [5] H. J. Mair. Elektrisch leitende Kunststoffe. *etz*, 109:946–952, 1988.
- [6] P. Luder. Elektrisch leitende Kunststoffe. *Swiss Plastics*, 11:41–42, 1989.
- [7] C. K. Chiang, C. R. Jr. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1098, 1977.
- [8] E. M. Genies. Les polymères conducteurs intrinsèques. *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, 717:65–70, 1992.
- [9] R. Kassing. Physikalische Grundlagen der elektronischen Halbleiterbauelemente. In *Studententext*. AULA-Verlag, Wiesbaden, 1997.
- [10] Y. Echigo, K. Asami, H. Takahashi and K. Inoue. Ion rechargeable batteries using synthetic organic polymers. *Synth. Met.*, 55-57:3611–3616, 1993.
- [11] A. Kuczkowski. Electronic properties of polyaniline. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 78:126–128, 1988.
- [12] A. G. MacDiarmid, S.-L. Mu, N. L. D. Somasiri and W. Wan. Electrochemical characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous electrolytes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121:187–190, 1985.
- [13] A. G. MacDiarmid, L. S. Yang, W. S. Huang and B. D. Humphrey. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synth. Met.*, 18:393–398, 1987.

- [14] N. Oyama and T. Tatsuma. Disulfide-polyaniline composite cathodes for rechargeable batteries with high energy density. *Macromol. Symp.*, 105:85–90, 1996.
- [15] M. Shaolin, Y. Jinhai and W. Yuhua. A rechargeable Zn/ZnCl₂, NH₄Cl/polyaniline/carbon dry batterie. *J. of Power Sources.*, 45:153–159, 1993.
- [16] T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura. Electrochemical reactions concerned with electrochromism of polyaniline film-coated electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 177:281–291, 1984.
- [17] P. Somani, A. B. Mandale and S. Radhakrishnan. Study and development of conducting polymer-based electrochromic display devices. *Acta mater.*, 48:2859–2871, 2000.
- [18] J. Yano and A. Kitani. Multicolor expressible ECD materials consisted of polyaniline and anionic quinone. *Synth. Metals*, 69:117–118, 1995.
- [19] J. Salbeck. Electroluminescence with organic compounds. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100:1667–1677, 1996.
- [20] H. Sixl, H. Schenk and N. Yu. Flächenleuchtdioden aus Polymeren. *Phys. Bl.*, 54:225–230, 1999.
- [21] D. Braun and A. J. Heeger. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 58:1982–84, 1991.
- [22] A. Dodabalapur. Organic Light Emitting Diodes. *Sol. Stat. Comm.*, 102:259–267, 1997.
- [23] N. E. Agbor, M. C. Petty and A. P. Monkman. Polyaniline thin films for gas sensing. *Sens. Act. B*, 28:173–179, 1995.
- [24] M. C. Petty . Gas sensing using thin organic films. *Biosensors & Bioelectronics*, 10:129–134, 1995.
- [25] S. Dogan, U. Akbulut, T. Yalcin and S. Suzer. Conducting polymers of aniline II. A composite as a gas sensor. *Synth. Met.*, 60:27–30, 1993.
- [26] J. W. Gardner and P. N. Bartlett. Design of conducting polymer gas sensors: Modelling and experiment. *Synth. Met.*, 55-57:3665–3670, 1993.
- [27] P. N. Bartlett and S. K. Ling-Chung. Conducting polymers gas sensors Part III: Results for four different polymers and five different vapours. *Sens. Act.*, 20:287–292, 1988.
- [28] J. J. Miasik, A. Hooper and B. C. Tofield. Conducting polymers gas sensors. *J. Chem., Faraday Trans. I*, 28:1117–1126, 1986.
- [29] D. T. Hoa, T. N. S. Kumar, N. S. Punekar, R. S. Srinivasa, R. Lal and A. Q. Contractor. Biosensor based on conducting polymers. *Anal. Chem.*, 64:2645–2646, 1992.

- [30] M. Marchesiello, E. M. Genies. Glucose Sensor: Polypyrrole-glucose oxidase electrode in the presence of p-benzochinon. *Electr. Chim. Acta*, 37:1987–1992, 1992.
- [31] A. Q. Contractor, T. N. Sureshkumar, R. Narayanan, S. Sukeerthi, R. Lal and R. S. Srinivasa. Conducting polymer-based biosensors. *Electr. Chim. Acta*, 39:1321–1324, 1994.
- [32] Y. Miwa, M. Nishizawa, T. Matsue, I. Uchida. A Conductometric glucose sensor based on a twin-microband electrode coated with a polyaniline thin film. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67:2864–2866, 1994.
- [33] H. Sangodkar, S. Sukeerthi, R. S. Srinivasa and A. Q. Contractor. A biosensor array based on polyaniline. *Anal. Chem.*, 68:779–783, 1996.
- [34] R. Dobay, G. Harsanyi and C. Visy. Detection of uric acid with a new type of conducting polymer-based enzymatic sensor by bipotentiostatic technique. *Anal. Chim. Acta*, 385:187–194, 1999.
- [35] M. Nishizawa, T. Matsue and I. Uchida. Penicillin sensor based on a microarray electrode coated with pH-responsive polypyrrole. *Anal. Chem.*, 64:2642–2644, 1992.
- [36] U.-W. Grummt, A. Pron, M. Zagorska, S. Lefrant. Polyaniline based optical pH sensor. *Anal. Chim. Acta*, 357:253–259, 1997.
- [37] Z. Jin, Y. Su and Y. Duan. An improved optical pH sensor based on polyaniline. *Sens. Actuators B*, 71:118–122, 2000.
- [38] E. Pringsheim, E. Terpetschnig and O. S. Wolfbeis. Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines. *Anal. Chim. Acta*, 357:247–252, 1997.
- [39] P. T. Sotomayor, I. M. Raimundo Jr., A. J. G. Zarbin, J. J. R. Rohwedder, G. O. Neto and O. L. Alves. Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline-porous Vycor glass nanocomposite. *Sens. Act. B*, 74:157–162, 2001.
- [40] E. Pringsheim, E. Terpetschnig and O. S. Wolfbeis. Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines. *Anal. Chim. Acta*, 357:247–252, 1997.
- [41] Z. Ge, C. W. Brown, L. Sun, S. C. Yang. Fiber-optic pH sensor based on evanescent wave absorption spectroscopy. *Anal. Chem.*, 65:2335–2338, 1993.
- [42] A. Talaie. Conducting polymer based pH detector; a new outlook to pH sensing technology. *Polymer*, 38:1145–1150, 1997.
- [43] A. Talaie, K. Adachi, T. Taguchi and J. A. Romagnoli. Introduction to a novel polymeric composite-based interface: fabrication, characterization and application. *Composite Interfaces*, 5:461–468, 1998.
- [44] H. S. Nalwa. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 4*. Wiley, 1997.
- [45] W. Bodenstern. Polyanilin und Polyanilinkomposite als Multifunktionswerkstoffe. Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel, 1998.

- [46] M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze and N. Nicoloso. Microactuators based on Conducting Polymers. *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, DOI 10.1007/500216-002-1414-8, 2002.
- [47] M. Roemer. Promotion in Vorbereitung. Universität Gesamthochschule Kassel, 2003.
- [48] C. Gerthsen and H. Vogel. *Physik*. Springer Verlag, Berlin, 1993.
- [49] K. Menke and S. Roth. Metallisch leitfähige Polymere I. *Chemie in unserer Zeit*, 20:1–10, 1986.
- [50] M. Angelopoulos, G. E. Asturias, S. P. Ermer, A. Ray, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss and A. J. Epstein. Polyaniline: Solutions, films and oxidations state. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160:151–163, 1988.
- [51] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1990.
- [52] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH , Weinheim, 1990.
- [53] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [54] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenburg Verlag, München, 1993.
- [55] H. Endres. *Chemische Aspekte der Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin, 1984.
- [56] H.-F. Hadamovsky. *Werkstoffe der Halbleitertechnik*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- [57] W. Kleber. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik GmbH , Berlin, 1990.
- [58] H. R. Christen and F. Vögtle. *Organische Chemie: Von den Grundlagen zur Forschung, Band 1*. Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1988.
- [59] S. Roth. *One-Dimensional Metals*. VCH , Weinheim, 1995.
- [60] K. Menke and S. Roth. Metallisch leitfähige Polymere II. *Chemie in unserer Zeit*, 20:33–43, 1986.
- [61] T. A. Skotheim. *Handbook of Conducting Polymers, Volume 1*. M. Dekker, Inc., New York, 1986.
- [62] H. S. Nalwa. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 2*. Wiley, 1997.
- [63] M. Remoissenet. *Waves called solitons*. Springer Verlag, Berlin, 1996.
- [64] O. Madelung. Festkörpertheorie III: Lokalisierte Zustände. In *Heidelberger Taschenbücher, Band 126*. Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [65] O. Madelung. Introduction to Solid-State Theory. In *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, 1978.

- [66] W. Heywang. Amorphe und polykristalline Halbleiter. In *Halbleiter-Elektronik, Band 18*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [67] H. S. Nalwa. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 3*. Wiley, 1997.
- [68] R. Cushman, P. M. McManus and S. C. Yang. Spectroelectrochemical study of polyanilin: The construction of a pH-pPotential phase diagramm. *J. Electroanal. Chem.*, 291:335–346, 1986.
- [69] W.-S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid. Polyaniline, a novel conducting polymer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82:2385–2400, 1986.
- [70] A. G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, W. Huang, B. D. Humphrey and N. L. D. Somasiri. Polyaniline: Interconversion of metallic and insulating forms. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*
- [71] A. Uhlig. Zum Mechanismus des Wachstums und der reversiblen Redoxreaktion dünner elektrisch leitender Polyanilin-Schichten. Dissertation, Humboldt Universität zu Berlin, 1995.
- [72] W. Bodenstern. Abscheidungsbedingungen und Eigenschaften von Polynilinfilm. Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Kassel, 1993.
- [73] C. H. Hamann and W. Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [74] B. Speiser. Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie. *Chemie in unserer Zeit*, 15:21–26, 1981.
- [75] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. Wiley, 1980.
- [76] E. M. Genies and C. Tsintavis. Redox mechanism and electrochemical behavior of polyaniline deposits. *J. Electroanal. Chem.*, 195:108–128, 1985.
- [77] A. F. Diaz and J. A. Logan. Electroactive polyaniline films. *J. Electroanal. Chem.*, 111:111–114, 1980.
- [78] U. König and J. W. Schultze. Kinetics of polyaniline formation and redoxprocesses. *J. Electroanal. Chem.*, 242:243–254, 1988.
- [79] T. Hirai, S. Kuwabata and H. Yoneyama. Electrochemical behaviour of polyaniline on weak acid solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 85:969–976, 1989.
- [80] R. Noufi, A. J. Nozi, J. White and L. F. Warren. Enhanced stability of photoelectrodes with electrogenerated polyaniline films. *J. Electrochem. Soc.*, 129:2261–2265, 1982.
- [81] L. Duic and Z. Mandic. Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline. *J. Electroanal. Chem.*, 335:207–221, 1992.
- [82] T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura. Oxidative degradation pathway of polyaniline film electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 177:293–297, 1984.

- [83] A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto and K. Sasaki. Basic behaviors and properties of the electrodeposited polyaniline. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57:2254–2257, 1984.
- [84] M. Breitenbach and K.-H. Heckner. Untersuchungen zur Kinetik der Anodischen Oxydation von Anilin in Azetonitril und Wasser an der rotierenden Scheibenelektrode. *J. Electroanal. Chem.*, 33, 1971.
- [85] J. Muster. Spektro-elektrochemische und kinetische Untersuchungen an Polyanilinfilmern. Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Kassel, 1995.
- [86] M. Roemer. Synthese und Morphologie von Polyanilin-Rutheniumoxid-Nanokompositen. Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Kassel, 1997.
- [87] D. E. Stilwell and S.-M. Park. Electrochemistry of conductive polymers: IV. Electrochemical studies on polyaniline degradation - product identification and coulometric Studies. *J. Electrochem. Soc.*, 135:2497–2502, 1988.
- [88] T. Kurzenknabe. Mikrostrukturierte Silizium-Polyanilin-pH-Sensoren. Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Kassel, 1998.
- [89] B. Wang, J. Tang and F. Wang. The effect of anions of supporting electrolyte on the electrochemical polymerization of aniline and the properties of polyaniline. *Synth. Met.*, 13:329–334, 1986.
- [90] D. M. Mohilner, R. N. Adams and W. J. Argersinger, Jr. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 84:3681–3622, 1962.
- [91] M. Breitenbach and K.-H. Heckner. Untersuchungen zur Kinetik der anodischen Oxydation von Anilin in Azetonitril an der rotierenden Platinelektrode. *J. Electroanal. Chem.*, 29:309–323, 1971.
- [92] E. M. Genies and M. Lapkowski. Spectroelectrochemical evidence for an intermediate in the electropolymerization of aniline. *J. Electroanal. Chem.*, 236:189–197, 1987.
- [93] E. M. Genies and M. Lapkowski. Electrochemical in-situ EPR evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline. *J. Electroanal. Chem.*, 236:199–208, 1987.
- [94] Y. Wei, X. Tang and Y. Sun. A study of the mechanism of aniline polymerization. *J. Polymer Science, Part A*, 27:2385–2396, 1989.
- [95] R. Waltmann, J. Bargon and A. Diaz. *J. Phys. Chem.*, 87:1459–, 1983.
- [96] Y. Wei, X. Tang and Y. Sun. Autoacceleration and kinetics of electrochemical polymerization of polyaniline. *J. Phys. Chem.*, 93:4878–4881, 1989.
- [97] E. M. Genies, J. F. Penneau and E. Vieil. The influence of counterions and pH on the capacitive current of conducting polyaniline. *J. Electroanal. Chem.*, 283:205–219, 1990.

- [98] R. K. Yuan, Z. P. Gu and H. Yuan. Studies of controllable colour change properties of polyaniline film. *Synth. Met.*, 69:233–234, 1995.
- [99] T. Kobayashi, H. Yoneyama and H. Tamura. Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices. *J. Electroanal. Chem.*, 161:419–423, 1984.
- [100] E. M. Genies, M. Lapkowski and J. F. Penneau. Cyclic voltammetry of polyaniline: Interpretation of the Middlepeak. *J. Electroanal. Chem.*, 249:97–107, 1988.
- [101] D. E. Stilwell and S.-M. Park. Electrochemistry of conductive polymers: II. Electrochemical studies on growth properties of polyaniline. *J. Electrochem. Soc.*, 135:2254–2262, 1988.
- [102] A. A. Karyakin, A. K. Strakhova and A. K. Yatsimirsky. Self-doped polyanilines electrochemically active in neutral and basic aqueous solutions. Electropolymerization of substituted anilines. *J. Electroanal. Chem.*, 371:259–265, 1994.
- [103] J. Yue and A. J. Epstein. Synthesis of self-doped conducting polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:2800–2801, 1990.
- [104] J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein and A. G. MacDiarmid. Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:2665–2671, 1991.
- [105] X.-L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko and A. J. Epstein. Synthesis and physical properties of highly sulfonated polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:2545–2555, 1996.
- [106] M. Kaneko and K. Kaneto. Electrochemical deformation of polyaniline films doped with self-existent and giant anions. *Reactive & Functional Polymers*, 37:155–161, 1998.
- [107] X.-H. Wang, J. Li, L.-X. Wang, X.-B. Jing and F.-S. Wang. Structure and properties of self-doped polyaniline. *Synth. Met.*, 69:147–148, 1995.
- [108] I. Mav, M. Žigon and A. Šebenik. Sulfonated polyaniline. *Synth. Met.*, 101:717–718, 1999.
- [109] J. Y. Lee, C. Q. Cui, X. H. Su and M. S. Zhou. Modified polyaniline through simultaneous electrochemical polymerization of aniline and metanilic acid. *J. Electroanal. Chem.*, 360:177–187, 1993.
- [110] A. A. Karyakin, I. Maltsev and L. V. Lukachova. The influence of defects in polyaniline structure on its electroactivity: Optimization of self-doped polyaniline synthesis. *J. Electroanal. Chem.*, 402:217–219, 1996.
- [111] C. Thiemann and C. M. A. Brett. Electrosynthesis and properties of conducting polymers derived from aminobenzoic acids and from aminobenzoic acids and aniline. *Synth. Met.*, 123:1–9, 2001.

- [112] Y. Wei, Y. Sun, G.-W. Jang and X. Tang. Effects of p-aminodephenylamine on electrochemical polymerization of aniline. *J. Polym. Science: Part C: Polymer Letters*, 28:81–87, 1990.
- [113] F. Wudl, R. O. Angus, Jr., F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu and A. J. Heeger. Poly(p-phenyleneamineimine): Synthesis and Comparison to polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:3677–3684, 1987.
- [114] C. Mailhé-Randolph and A. J. McEvoy. Morphology of paraphenylenediamine-aniline conducting copolymers. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93:905–908, 1989.
- [115] M. D. Koppang and T. A. Holme. Introducing dynamic electrochemistry into the physical chemistry curriculum: Hydrogen adsorption at a platinum electrode. *J. Chem. Ed.*, 69:770–773, 1992.
- [116] S. Büttgenbach. *Mikromechanik*. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [117] J. Dechant. *Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*. Akademie-Verlag, Berlin, 1972.
- [118] N. J. Harrick. *Internal Reflection Spectroscopy*. Wiley, New York, 1967.
- [119] M. Trochová, J. Stejskal and J. Prokeš. Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline. *Synth. Met.*, 101:840–841, 1999.
- [120] N. S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer and A. Neckel. Structural and electronic transitions in polyaniline: A fourier transform infrared spectroscopic study. *J. Chem. Phys.*, 92:4530–4539, 1990.
- [121] D. W. Hatchett, M. Josowicz and J. Janata. Acid doping of polyaniline: spectroscopic and electrochemical studies. *J. Phys. Chem. B*, 103:10992–10998, 1999.
- [122] C. Thiemann and C. M. A. Brett. Electrosynthesis and properties of conducting polymers derived from aminobenzenesulphonic acids and from mixtures with aniline. *Synth. Met.*, 125:445–451, 2001.
- [123] T. Ohsaka, Y. Ohnuki and N. OPyama. IR Absorption spectroscopic identification of electroactive and electroinactive Polyaniline films prepared by the electrochemical polymerization of aniline. *J. Electroanal. Chem.*, 161:399–405, 1984.
- [124] E. Honnens. Klonierung und Sequenzierung eines L-spezifischen Haloalkanoat-Halidohydrolase-Gens aus dem Stamm *Pseudomonas fluorescens* ABVII. Wissenschaftliche Hausarbeit zur ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien, Universität Gesamthochschule Kassel, 1996.
- [125] C. Mihalcea. Mikromechanische Herstellung optischer Nahfeldsensoren für die Rastersondenmikroskopie. Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel, 1998.
- [126] A. Vollkopf. Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Silizium - Einfluß auf die Aperturgeometrie von SiO₂-Hohlspitzen. Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel, 2001.

- [127] A. Malinauskas and R. Holze. Cyclic UV-VIS spectrovoltammetry of polyaniline. *Synth. Met.*, 97:31–36, 1998.
- [128] P. J. S. Foot and R. Simon. Electrochromic properties of conducting polyanilines. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22:1598–1603, 1989.
- [129] M. Wan. Absorption Spectra of Thin Film of Polyaniline. *J. Polymer Science Part A*, 30:543–549, 1992.
- [130] P. M. McManus, R. J. Cushman and S. C. Yang. Influence of oxidation and protonation on the electrical conductivity of polyaniline. *J. Phys. Chem.*, 91:744–747, 1987.
- [131] M. K. Ram, E. Maccioni and C. Nicolini. The electrochromic response of polyaniline and its copolymeric systems. *Thin Solid Films*, 303:27–33, 1997.
- [132] R. P. McCall, J. M. Ginder, J. M. Leng, H. J. Ye, S. K. Manohar, J. G. Masters, G. E. Asturias and A. G. MacDiarmid. Spectroscopy and defect states in polyaniline. *Phys. Rev. B*, 41:5202–5213, 1990.

Liste der Veröffentlichungen

Posterpräsentationen

DPG-Frühjahrstagung 1999, (Münster)

T. Kurzenknabe, N. Nicoloso, E. Oesterschulze

Entwicklung und Herstellung pH-sensitiver Sensoren für die Raster-Sonden-Mikroskopie,
Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, S. 1048, 1999.

EMT 3 (Garmisch-Partenkirchen), 3rd International Symposium on Electrochemical Microsystem Technologies

T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze, N. Nicoloso, R. Kassing

Si/Polyaniline-Microstructures as pH-Sensors, Program & Abstracts, S. 115, 2000.

GDCh-Jahrestagung 2000 (Ulm)

T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze, N. Nicoloso, R. Kassing

Si/Polyaniline-Microstructures as pH-Sensors

Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, 2000, Elektrochemische Verfahren und Technologien, S. 94, 2000

Vortragspräsentationen

Elach 5, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Analytische Chemie, Veranstaltung des Arbeitskreises Elektrochemische Analysenmethoden (Freiburg)

T. Kurzenknabe, M. Roemer, E. Oesterschulze, N. Nicoloso

Polyaniline modified Cantilevers for pH-Measurement, S. 36, 2001.

Bunsentagung 2001 (Stuttgart)

T. Kurzenknabe, W. Bodenstern, N. Nicoloso, E. Oesterschulze

Mikrostrukturierte Si/Polyanilin-pH-Sensoren, Tagungsband B11, 2001.

Veröffentlichungen

M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze and N. Nicoloso. Microactuators based on Conducting Polymers. In *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, DOI 10.1007/500216-002-1414-8, 2002.

E. Oesterschulze, W. Bodenstern, D. Büchel, S. Heisig, T. Kurzenknabe, T. Leinhos, A. Malavé, C. Mihalcea, M. Müller-Wiegand, S. Neber, O. Rudow, W. Steffens, A. Vollkopf und R. Kassing. Micromachined Sensors for Scanning Probe Microscopy. In *Sensors, Transducers and Systems*, volume 1, pages 357–362. presented during 9th Trade Fair and Conference for Sensors, Transducers and Systems, Nürnberg, Germany, May 18-20, AMA Service GmbH, 1999.

E. Oesterschulze, W. Bodenstein, D. Büchel, K. Ewert, S. Heisig, T. Kurzenknabe, T. Leinhos, A. Malavé, C. Mihalcea, M. Müller-Wiegand, S. Neber, O. Rudow, W. Scholz, W. Steffens, A. Vollkopf und R. Kassing. Versatile Probes for Scanning Probe Microscopy. In B. Kramer, editor, *Advances in Solid State Physics*, volume 39, pages 519–529. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1999.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Kassing, der es mir ermöglichte, diese Arbeit in der Arbeitsgruppe Technische Physik anzufertigen.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. E. Oesterschulze für die Betreuung der Arbeit und die vielen wertvollen Diskussionen und Anregungen bedanken.

Ebenso bin ich Herrn Dr. N. Nicoloso zu Dank verpflichtet.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. J. Salbeck und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe, vor allem Herrn Dipl.-Chem. T. Ebert für die kritischen Diskussionen sowie die Möglichkeit, dort die UV-VIS-Spektren an Polyanilin aufnehmen zu können.

Prof. Dr. F. Schmidt und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Bereitstellung der Enzymlösungen.

M. Kaempgen möchte ich herzlich für seine Unterstützung bei der Aufnahme der ATR-FT-IR-Spektren danken.

Auch Herrn M. Roemer sei an dieser Stelle für seine Hilfsbereitschaft gedankt.

Herrn Dr. W. Bodenstein möchte ich für seine Unterstützung und Bereitschaft danken, diese Arbeit zwecks Korrekturen zu lesen.

Den Herren Dipl.-Ing. A. Malkomes und M. Plätzer sei an dieser Stelle ganz herzlich für ihr stets offenes Ohr und ihre Hilfe bei einer Vielzahl von Problemen gedankt.

Herrn Dr. K. Maßeli bin ich für seine generelle Unterstützung ebenfalls zu großen Dank verpflichtet.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. W. Scholz für die Herstellung diverser Masken und die Anfertigung von REM-Aufnahmen.

Herrn Dipl.-Phys. D. Albert gilt ebenfalls mein besonderer Dank für seine Hilfe bei Problemen im Reinraum und für die REM-Aufnahmen.

Bei A. Georigieva und G. Georgiev möchte ich mich ganz herzlich für die Herstellung der Chips mit den Siliziumdioxid-Hohlpyramiden sowie die vielen Stunden am Elektronenmikroskop bedanken. Den Herren A. Vollkopf, T. Leinhos und C. Mihalcea danke ich ebenfalls für die Unterstützung bei der Herstellung der Mikrostrukturen.

Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Technischen Physik, vor allem bei Herrn Dipl.-Phys. M. Müller-Wiegand, der einen großen Beitrag bei den optischen Messungen im Fernfeld-Versuch und am WITec-Mikroskop geleistet hat, und Dipl.-Phys. K. Ludolph für die freundschaftliche, lockere und offene Atmosphäre bedanken, die es erlaubte, zahlreiche Probleme ausgiebig zu diskutieren und diese zugleich manchmal auch vergessen zu lassen.

Bei Herrn A. Bock möchte ich mich für seine Unterstützung beim Aufbau einer Schaltung für die Widerstandsmessung bedanken.

Ganz herzlich danke ich auch den Mitarbeitern der am AVZ ansässigen Werkstätten, insbesondere den Kollegen der Glaswerkstatt.

Ich möchte mich auch bei den Herrn Dr. H. Kohnke und Dipl.-Phys. J. Helmke und meinen Kollegen bei Gaskatel für ihr Entgegenkommen und Verständnis bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau J. Hacker, die mir bei der Korrektur der Arbeit eine wichtige Hilfe war.

Der Firma B. Braun, Melsungen danke ich ganz herzlich für ihre Unterstützung in Form eines zweijährigen Stipendiums.

Meiner Familie sowie all meinen Freunden möchte ich ebenfalls für ihr Verständnis und ihre Aufmunterungen danken.

Last, but not least, ein großes "Danke schön" an meinen Mann, D. Kurzenknabe, für seine Unterstützung, seine Aufmunterungen und seinem Verständnis während der letzten Jahre.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name
Geburtsdatum/-ort
Staatsangehörigkeit
Familienstand

Tanja Kurzenknabe
24.3.1972 in Kassel
deutsch
verheiratet

Schulausbildung

1978 – 1982
1982 – 1991
10.06.1991

Grundschule in Kassel
Gymnasium in Kassel
Abitur

Studium

1992 – 1997

1991 – 1994
April 1994
1994 – 1997
1995
1997 – 1998
März 1998

Chemiestudium (Diplom) an der
Universität Kassel
Grundstudium
Vordiplom
Hauptstudium
Praktikum bei Hycor Biomedical, Kassel
Diplomarbeit (Physikalische Chemie)
Diplom

Promotion

von 01.04.1998 bis 31.12.2001

Wiss. Mitarbeiterin am Institut für Technische Physik
der Universität Kassel. Bearbeitung eines DFG-
Projektes. Bearbeitung der Promotionsarbeit.

Beschäftigung

01.05.2002

Angestellte bei der Firma Gaskatel, Kassel

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als in der Dissertation angegebene Hilfsmittel nicht verwendet habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwandt worden.