

**In situ Charakterisierung der viskoelastischen und
elektrochemischen Eigenschaften von
Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Diplom-Chemiker Ralf Peipmann

geboren am 21.05.1981 in Karlsburg

eingereicht am 07.11.2011

Die Dissertation wurde in der Zeit von September 2005 bis
Oktober 2011 im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
angefertigt.

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Bund
Prof. Dr. rer. nat. habil. Ulrich Guth

„Wir behalten uns das Recht vor, klüger zu werden“
(S.E.T.I. USA / Jill Tarter)



Die Arbeit wurde in der Zeit von September 2005 bis März 2008 und von Oktober 2009 bis Oktober 2011 unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Andreas Bund am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Dresden angefertigt.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere:

- Prof. A. Bund für die interessante Aufgabenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und Diskussion, für die Begutachtung dieser Arbeit und die Geduld während dem Verfassen dieser Arbeit
- Prof. U. Guth (TU Dresden / KSI Meinsberg) für die wissenschaftlichen Diskussionen und die Begutachtung dieser Arbeit
- Prof. B. Bozzini (Univeristà del Salento, Lecce, Italien) für die Möglichkeit eines Auslandsaufenthalts und die Einblicke in andere Gebiete der Elektrochemie
- Prof. J. Fröhlich (TU Dresden, ISM) für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe im Zuge der Berufung von Prof. Bund an die TU Ilmenau
- den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Bund für die Diskussionen und Anregungen, vor allem Dr. S. Köhler (Excor Korrosionsforschung GmbH) für die Hilfe und Tipps bei der Arbeit mit leitfähigen Polymeren
- den Mitarbeitern von Prof. Bozzini für die Hilfsbereitschaft und freundliche Atmosphäre
- Dr. I. Efimov (University of Leicester, Großbritannien) für die Diskussionen bei der Erstellung eines Auswertealgorithmus' für die Bestimmung von Schermoduli
- DC M. Berthold und Dr. Fichtner (KSI Meinsberg) für die gute Zusammenarbeit und die Diskussionen
- Frau E. Kern für die Anfertigung von REM-Aufnahmen und Herrn M. Gestrich für die Konstruktion von elektrochemischen Zellen, Elektroden, u.a.
- den Mitarbeitern des Instituts für die freundliche Atmosphäre
- dem BMWi und der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" (AiF), Köln, für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts Nr. 14393 BG/1 + 2
- der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 609

-
- der Università del Salento für ein Stipendium während des Aufenthalts in Italien
 - meinen Eltern
 - meinen Freunden

Symbole und Abkürzungen

AE	Arbeitselektrode
AN	Acetonitril (CH ₃ CN)
aq	aqueous, wässrig
BvD	Butterworth-van Dyke
CV	Cyclovoltammogramm
EDOT	3,4-Ethylendioxythiophen
ESB	Ersatzschaltbild
GE	Gegenelektrode
ILP	intrinsisch leitfähiges Polymer
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
PEDOT	Poly-(3,4-ethylendioxythiophen)
PPy	Polypyrrol
QCM	auch QCMB, (engl.) Quartz Crystal Microbalance, Quarzmikrowaage auch EQCM(B) als elektrochemische QCM zur Betonung des Einsatzgebiets
SQ	Schwinquarz
wt%	Gewichtsprozent

PEDOT(ClO₄) PEDOT-Filme hergestellt aus perchlorathaltiger Lösung

PEDOT(PO₄) PEDOT-Filme hergestellt aus dihydrogenphosphataltiger Lösung

PEDOT(SO₄) PEDOT-Film hergestellt aus sulfathaltiger Lösung

<i>A</i>	Fläche	
<i>b</i>	Sauerbrey-Korrekturfaktor	
<i>c, c_b</i>	Konzentration	
<i>C</i>	Kapazität	
<i>C₀</i>	statische Kapazität der QCM	
<i>C₁</i>	Bewegungskapazität der QCM	
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	
<i>e</i>	Eulersche Zahl	
<i>E</i>	Potential	
<i>E[°]</i>	Standardpotential	
<i>E_{pol}</i>	Vorpolarisationspotential (Abscheidung)	
<i>E_{dep}</i>	Abscheidungspotential	
<i>f</i>	Frequenz (allgemein), hier Resonanzfrequenz	
<i>f₀</i>	... des unbeladenen Schwingquarzes	
<i>f_s</i>	... des Schwingquarzes im Elektrolyten	
<i>F</i>	Faraday-Konstante	96485,3 As/mol
<i>F</i>	Kraft	
<i>G</i>	Schermodul	
<i>G*</i>	komplexes Schermodul	
<i>G'</i>	Speichermodul, Realteil des Schermoduls	
<i>G''</i>	Verlustmodul, Imaginärteil des Schermoduls	

Symbole und Abkürzungen

h	Höhe, Filmdicke	
h_f	... des Polymerfilms	
h_{fSB}	... des Polymerfilms, berechnet nach Sauerbrey	
I	Stromstärke	
j	auch i , komplexe Einheit	$j = \sqrt{-1}$
k	Geschwindigkeitskonstante	
K^2	elektromechanischer Kopplungsfaktor für Quarz	$\approx 0,00774$
L	Induktivität	
m	Masse	
M	molare Masse	
M_{AN}	... von Acetonitril	41,05 g/mol
M_{EDOT}	... von EDOT	142,17 g/mol
M_{H_2O}	... von Wasser	18,0 g/mol
M	Kopplungsfaktor	
M_{app}	... scheinbar ausgetauschte Molmasse	
n	Stoffmenge	
N	Ordnung der Schwingungsmode	
N_0	Flächendichte von Nukleationskeimen	
Q	geflossene Ladungsmenge	
R	Widerstand	
R_1	Widerstand der QCM im Bewegungsarm	
R_2	Widerstand der „Last“ auf der QCM im Bewegungsarm	
$\tan \alpha$	Dissipations- oder Verlustfaktor	
t	Zeit	
t_{dep}	Zeitpunkt des Endes der Abscheidung	
T	Temperatur, absolut	
T	Periodendauer	
T_{xz}	Oberflächenstress in X-Richtung	
u_x	Auslenkung in X-Richtung	
v	Potentialvorschubgeschwindigkeit	
v_x	Geschwindigkeit in X-Richtung	
w	Dämpfung	
w_0	... des unbeladenen Schwingquarzes	
w_s	... des Schwingquarzes in einer Flüssigkeit	
x	Wasser-Austauschkoeffizient	
X	Reaktanz	
z	Anzahl der Ladungsträger eines Ions	
Z	(elektrische oder mechanische) Impedanz (komplex)	
Z^m	elektrische Impedanz im Bewegungsarm des Ersatzschaltbildes	
Z_s	(mechanische) Impedanz der Last	
Z_Q	charakteristische Quarzimpedanz	$Z_Q = \sqrt{\rho_Q \mu_Q} \approx 884880,6 \text{ g/cm}^2\text{s}$
α	Oxidations- oder Dotierungsgrad	
γ	akustische Wellenzahl	
γ	Verformung	

δ	Eindringtiefe der Scherwelle	
δ	Diffusionsschichtdicke	
Δf	(Resonanz-)Frequenzänderung	
Δw	Dämpfungsänderung	
ε_r	Dielektrizitätskonstante	
η	kinematische Viskosität	
η_l	... des Elektrolyten	
	Wasser:	0,01 g/cms
	Acetonitril:	0,00306 g/cms
κ	Leitfähigkeit	
θ	Oberflächenbedeckungsgrad	
λ_{\max}	Wellenlänge des Absorptionsmaximums	
μ_Q	Schermodul von Quarz	$2,957 \times 10^{11}$ g/cms ²
π	Kreiszahl	
ρ	Dichte	
ρ_Q	... von Quarz	2,648 g/cm ³
ρ_l	... des Elektrolyten	
	Wasser:	1 g/cm ³
	Acetonitril:	0,78 g/cm ³
ρ_f	... des Polymerfilms ($\rho_f \approx \rho_{PEDOT} \approx \rho_{EDOT}$)	1,334 g/cm ³
ρ_{tr}^{2D}	Oberflächendichte der eingeschlossenen Flüssigkeit	
τ	Relaxationszeit	
τ	charakteristische Zeitkonstante	
τ	normierte Zeit (dimensionslos)	
ϕ_Q	komplexe Phasenverschiebung über den Quarz	
χ	Molenbruch	
ω	Kreisfrequenz	$\omega = 2\pi f$



Inhaltsverzeichnis

SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	VII
1 EINLEITUNG	3
2 GRUNDLAGEN	5
2.1 POLY(3,4-ETHYLENDIOXYTHIOPHEN) UND INTRINSISCH LEITFÄHIGE POLYMERE	5
2.1.1 EIGENSCHAFTEN	6
2.1.2 VERWENDUNG	8
2.2 HERSTELLUNG VON PEDOT-FILMEN	9
2.2.1 MECHANISMUS DER POLYMERISATION	9
2.2.2 ELEKTROCHEMISCHE POLYMERISATION	12
2.3 OXIDATION UND REDUKTION VON POLYMERFILMEN	16
2.4 DIE QUARZMIKROWAAGE	18
2.4.1 ELEKTROTECHNISCHE BESCHREIBUNG DER QUARZMIKROWAAGE	20
2.4.2 BESCHREIBUNG DES QUARZES IN KONTAKT ZU ANDEREN MEDIEN	23
2.4.2.1 Ideal starre Schichten – Die Sauerbrey-Gleichung	24
2.4.2.2 Newton'sche Flüssigkeit (halbunendlich)	25
2.4.2.3 Viskoelastische Schichten	27
2.5 DER SCHERMODUL	30
3 EXPERIMENTELLER TEIL	32
3.1 VERSUCHSAUFBAU UND GERÄTE	32
3.2 VERWENDETE ELEKTROLYTE	34
3.3 DURCHFÜHRUNG	35
4 ALGORITHMUS ZUR BESTIMMUNG DES KOMPLEXEN SCHERMODULS	38
4.1 BESTIMMUNGSGLEICHUNG DES SCHERMODULS	38
4.2 REDUKTION DER FREIEN PARAMETER DER BESTIMMUNGSGLEICHUNG	40
4.3 AUSWERTIALGORITHMUS – ANFORDERUNGEN UND UMSETZUNG	45
5 AUSWERTUNG	50
5.1 HERSTELLUNG DER PEDOT-SCHICHTEN	50
5.1.1 STROMVERLAUF	50
5.1.2 RESONANZFREQUENZ UND DÄMPFUNG	61
5.1.3 SAUERBREY-KORREKTURFAKTOR UND SCHERMODUL	64

Inhaltsverzeichnis

5.1.4	SCHEINBAR AUSGETAUSCHTE MOLMASSE	71
5.2	FILMVERHALTEN IN ABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROLYTKONZENTRATION	77
5.2.1	CYCLOVOLTAMMETRIE	77
5.2.1.1	Strom-Potential-Kurven	77
5.2.1.2	Resonanzfrequenz und Dämpfung	79
5.2.1.3	Massenänderung der Filme	81
5.2.1.4	Scheinbar ausgetauschte Molmasse	87
5.2.1.5	Schichtdickenänderung und Korrekturfaktor	93
5.2.1.6	Schermodule	95
5.2.2	POTENTIALSPRUNGEXPERIMENTE	98
5.2.2.1	Strom-Zeit-Kurven	98
5.2.2.2	Massenänderung	102
5.2.2.3	Schermodule	105
5.3	FILMVERHALTEN IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES	108
5.3.1	CYCLOVOLTAMMETRIE	108
5.3.1.1	Strom-Spannungs-Kurven	108
5.3.1.2	Massenänderungen	109
5.3.1.3	Wasseraustauschkoeffizienten	114
5.3.1.4	Sauerbrey-Korrekturfaktor und Schermodul	116
5.3.2	POTENTIALSPRUNGEXPERIMENTE	117
5.3.2.1	Strom-Zeit-Kurven	117
5.3.2.2	Massenänderungen	121
5.3.2.3	Schermoduli	123
5.4	PEDOT-MAGNETIT-HYBRIDFILME	126
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	130
7	ANHANG	133
7.1	SCRIPT DES ALGORITHMUS ZUR BERECHNUNG DER SCHERMODULE	133
7.2	WEITERE ABBILDUNGEN	146
7.3	WEITERE TABELLEN	157
8	LITERATUR	163

1 Einleitung

Seit Shirakawa^[1] in den späten 70ern des 20. Jahrhunderts entdeckte, dass Polyacetylen-Filme (PA) nach der (partiellen) Halogenierung deutlich höhere Leitfähigkeiten besitzen (in der Größenordnung von Halbleitern, $\kappa = 4,4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$), haben sich viele Wissenschaftler mit diesen Materialien befasst, welche den Beinamen „synthetische Metalle“ bekamen.¹ Ziel war die Entwicklung eines einsetzfähigen, stabilen, einfach herzustellenden und zu verarbeitenden Materials. In der Folge erhielten Polyaniline (PANI), Polypyrrole (PPy), Polythiophene (PT) und einige andere Polymere besondere Aufmerksamkeit. Jedoch beschränkten sich die meisten Arbeiten auf erstere Polymerfamilie, da es aufgrund von Benzidinverunreinigungen zur Bildung toxischer (kanzerogener) Abbauprodukte während der Zersetzung kommen kann. Die schlechte Löslichkeit, die Schmelzbarkeit oder optoelektronische Eigenschaften können durch Derivate (Variation der Seitenketten, z.B. wasserlösliche Sulfonate) in gewissen Grenzen eingestellt werden, wobei sich die elektrischen Eigenschaften, insbesondere die elektrische Leitfähigkeit, verschlechtern.^[2] Im Zuge dieser Forschung wurde bei der Bayer AG (Leverkusen, D) Poly-(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) entwickelt. Aufgrund seiner Stabilität und elektrischen Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 2.1.1) hat PEDOT schnell Einzug in die technische Anwendung gefunden (siehe Abschnitt 0). Dementsprechend sind die elektronischen und optischen Eigenschaften von PEDOT gut untersucht.

Über die mechanischen Eigenschaften ist jedoch wenig bekannt. Das Verhalten der Polymerfilme wird aber wesentlich durch die mechanischen Eigenschaften bestimmt, welche von der Zusammensetzung (Gehalt an Ionen und Solvens) und der Struktur (offen oder kompakt) abhängen. Die Beweglichkeit der Polymerketten bestimmt die Viskosität des Polymerfilms und damit wesentlich die Diffusion der mobilen Spezies (Ionen und Solvens).^[3]

Wird PEDOT als Elektrodenmaterial für wieder aufladbare Batterien oder für mechanischer Schalter verwendet, so treten neben dem Übergang vom neutralen zum oxidierten Zustand zwangsläufig Volumenänderungen infolge von

¹ A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid und H. Shirakawa erhielten im Jahr 2000 den Nobelpreis für ihre Entdeckung der leitfähigen Polymere.

Ionenwanderung (Ionenein- bzw. Ionenausbau) auf, welche letztere Anwendung erst ermöglichen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften von PEDOT-Filmen – im Speziellen die Änderung des Schermoduls – während der elektrochemischen Herstellung der Filme (Abschnitt 5.1) sowie während potentiodynamischer und -statischer Schaltvorgänge zwischen neutralem und oxidiertem Zustand. Die Schaltvorgänge erfolgen dabei in Elektrolyten unterschiedlicher Konzentration (Abschnitt 5.2) und unterschiedlichen pH-Wertes (Abschnitt 5.3). Auch werden Untersuchungen an Hybridschichten aus PEDOT und Magnetit diskutiert, bei der sich die mechanischen Eigenschaften durch ein extern angelegtes Magnetfeld steuern lassen (Abschnitt 5.4).

Um elektrochemische Prozesse und Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften im Zusammenhang untersuchen zu können, wurden Schwingquarze einer Quarzmikrowaage (QCM, Abschnitt 2.4) als Substrat verwendet. Die QCM erlaubt die in situ Charakterisierung der Filme bezüglich der Filmmasse und/oder dem komplexen Schermodul.

Die in situ-Bestimmung der Schermodule mit der Quarzmikrowaage ist noch relativ jung und wurde in Kombination mit der Cyclovoltammetrie und Elektrolytkonzentrationen von ca. 0,1 M beschrieben. In dieser Arbeit wird die Bestimmung der Schermoduli auf potentiostatische Experimente ausgedehnt.

Des Weiteren wurde ein Auswertalgorithmus für die Bestimmung der Schermoduli erstellt (Abschnitt 4). Dieser muss eine Minimierungsaufgabe numerisch lösen, da es keine analytische Gleichung für die Bestimmung des Schermoduls aus Messungen mit der QCM gibt (Abschnitt 4.3 und Anhang 7.1).

2 Grundlagen

2.1 Poly(3,4-ethyldioxythiophen) und intrinsisch leitfähige Polymere

Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT, auch PDOT oder PEDT) ist eines der erfolgreichsten Vertreter der intrinsisch leitfähigen Polymere (ILP),^[2] welches schnell vielfältige Anwendungen gefunden hat (siehe Abschnitt 0). Die Struktur von PEDOT (7) sowie weiterer wichtiger Vertreter der ILP zeigt Abb. 1.

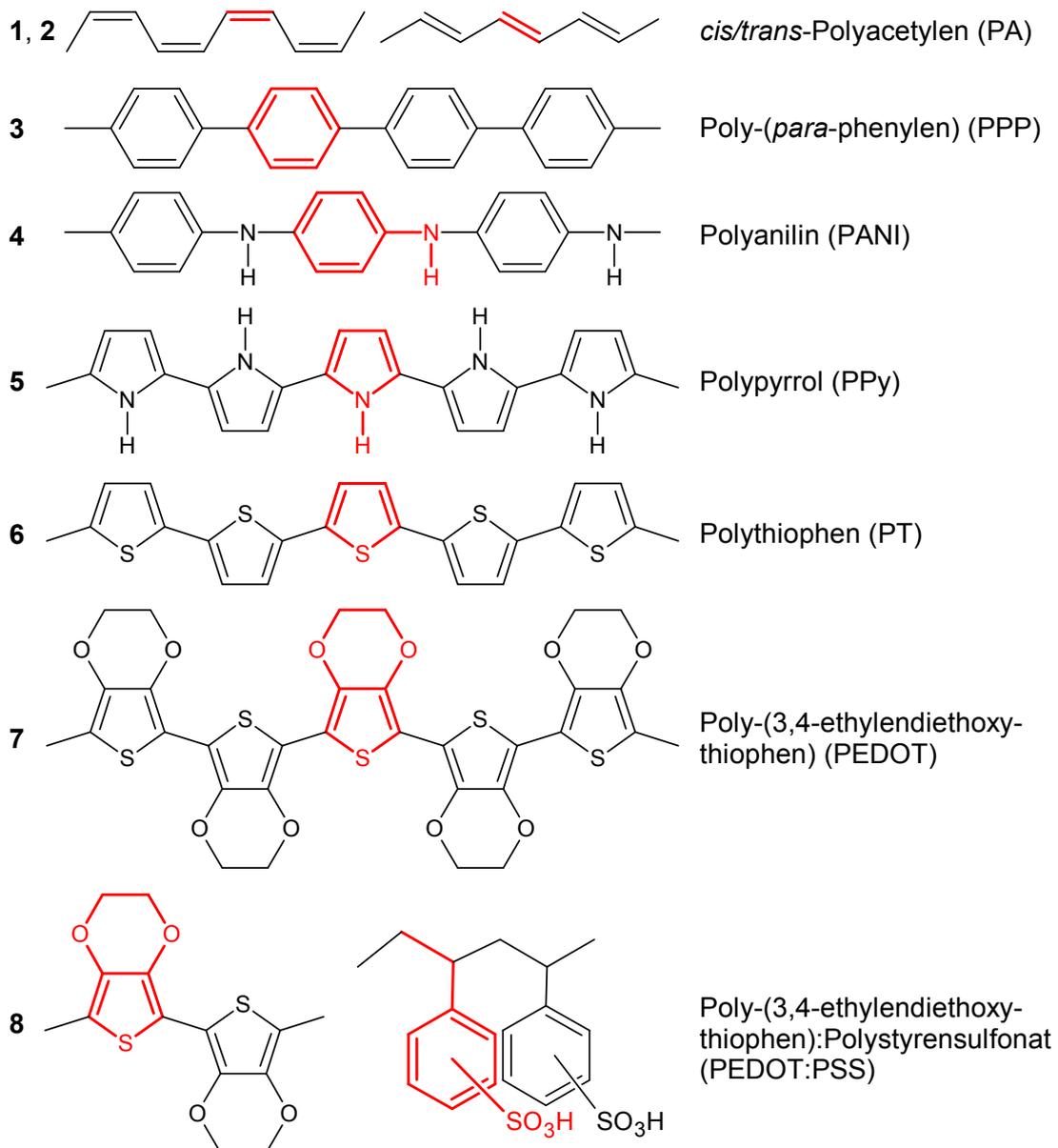


Abb. 1. Struktur typischer Vertreter leitfähiger Polymere.
(idealisierte Kettenausschnitt und rot hervorgehobene Monomereinheit)

Polymere wie PVC oder Polypropylen, welche durch radikalische Polymerisation, Addition oder Polykondensation hergestellt werden, sind nicht leitende Materialien und werden u.A. als Isolatoren eingesetzt.

Leitfähige Polymere besitzen eine Hauptkette aus konjugierten Doppelbindungen. Diesem π -System können durch Oxidation oder Reduktion Elektronen entzogen oder hinzugefügt werden, so dass die Filme deutlich höhere Leitfähigkeiten besitzen, wie Shirakawa zeigte.^[1] Die Leitfähigkeit resultiert dabei aus der Delokalisation der Ladungsträger (Löcher oder Elektronen), welche sich entlang der Polymerkette frei bewegen können. Um die Ladungsneutralität des Films zu bewahren, müssen Anionen und/oder Kationen in die Filme eingebaut werden, was in Analogie zur Halbleitertechnologie als Dotierung bezeichnet wird.

ILPs können heute direkt durch Oxidationsreaktionen (seltener auch durch Reduktionen) aus den Monomeren hergestellt werden (siehe Abschnitt 2.2).

2.1.1 Eigenschaften

PEDOT ist ein Polymer welches in gängigen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Aufgrund dieser Unlöslichkeit sind PEDOT(:PSS)-Filme schwer molekular zu charakterisieren (Kettenlänge, Molmasse, etc.). UV-VIS-Messungen lassen auf ein konjugiertes Gerüst schließen (siehe Abb. 1), welches elektronenreich und leicht oxidierbar ist. Ungeklärt sind jedoch Details der Struktur, Molekulargewicht, Polydispersität und Endgruppen. Inganäs zeigte mittels Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall von Synchrotronstrahlung sowie UV-Photoelektronenspektroskopie, dass PEDOT(:PSS) sehr anisotrop ist, nur kleine kristalline Bereiche aufweist und als „anisotropes Metall“ betrachtet werden kann.^[4,5,6]

Die Leitfähigkeiten liegen zwischen einigen 10 S/cm und 300 S/cm^[7, 8] wobei auch Werte bis zu 550 S/cm erreicht werden können.^[4]

Neutrale PEDOT-Filme können aufgrund des geringen Oxidationspotentials von ca. 0 V vs. Ag/Ag⁺ (-0,2 V für eine unendlich lange Kette^[2]) durch Luftsauerstoff oxidiert werden. Oxidierte Filme sind hingegen stabil. Gegenüber Polypyrrol (PPy) weist PEDOT in cyclovoltammetrischen Experimenten eine höhere Zyklenfestigkeit auf und wird in wässrigen Lösungen nicht nukleophil angegriffen.^[7]

2.1 Poly(3,4-ethyldioxythiophen) und intrinsisch leitfähige Polymere

In Cyclovoltammogrammen zeigen sich meist breite Plateaus für die Oxidation und Reduktion. In Acetonitril befinden sich schwache Redox-Peaks bei ca. 0 V vs. Ag/Ag⁺ und ein weiterer schwacher Reduktionspeak bei -0,7 V. Bei geringen Potentialvorschubgeschwindigkeiten ($v \leq 10$ mV/s) verschwindet der Reduktionspeak bei ca. -0,1 V und die Oxidations- und Reduktionspeaks liegen ca. 0,9 V auseinander. Geht man von reversiblen Elektronentransferprozessen und genügender Elektrolytleitfähigkeit aus, müssen die Redox-Peaks zwei verschiedenen Elektronentransferprozessen zugeordnet werden, bei denen kurzlebige Zwischenprodukte entstehen, die bei höheren Potentialvorschubgeschwindigkeiten nicht zu sehen sind. Inganäs hat bei tiefen Temperaturen drei reversible Reduktions-/Oxidations-Peaks gefunden, welche den Übergang zwischen dem neutralen, Polaron-, Bipolaron- und metallischen Zustand des Polymers kennzeichnen.^[9]

PEDOT hat eine Bandlücke von ca. 1,6-1,7 eV (π - π^* -Übergang). Das Absorptionsmaximum liegt bei $\lambda_{\max} \approx 610$ nm und führt zu einer tiefblauen Färbung.^[10] Im oxidierten Zustand liegt das Absorptionsmaximum des transparenten oder schwach blau gefärbten PEDOT bei ca. 2 μ m (0,6 eV).^[11] Durch die Wahl geeigneter Substituenten oder Copolymere ist eine breite Einstellung der Bandlücke im gesamten optischen Bereich möglich (1,1–2,5 eV) (Abb. 2).^[12] Auch konnten mittels Copolymerisation multichrome (3 farbige Zustände) Filme erzeugt werden.^[13]

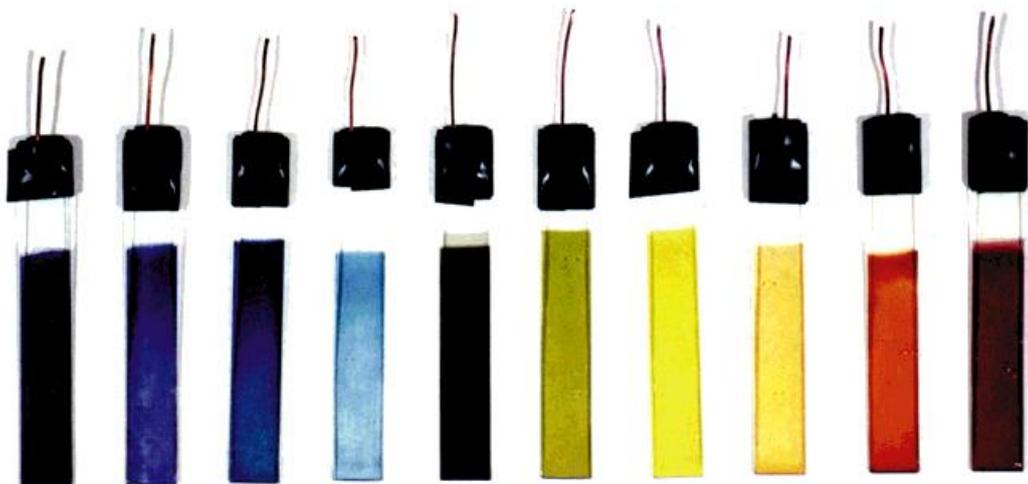


Abb. 2. Farbspektrum von PEDOT-Copolymeren (Variation der Bandlücke).
Aus [2].

2.1.2 Verwendung

PEDOT fand schnell Anwendung als antistatische Beschichtung für Kunststoff- oder Glasteile, ^[14, 15, 16] photographische Filme^[17] oder Verpackungen für elektronische Komponenten sowie als antistatische Beschichtung in Kathodenstrahlröhren als Spannungs- oder Staubschutz.^[18, 19]

Eine weitere Anwendung besteht in der Herstellung gedruckter Leiterplatten und RFID-Chips, der Durchkontaktierung von Leiterplatten,^[20] oder als Primer zur Beschichtung von Plastikteilen.^[8]

Auch werden PEDOT-Filme als Elektroden bzw. Feststoff-Elektrolyt in (Super-) Kondensatoren, und Batterien eingesetzt,^[21, 22] dienen als Lochinjektionsschicht für OLED-Systeme auf ITO-Substraten,^[23, 24] oder als transparente Elektroden (ITO-Ersatz) für LED-Systeme^[25] und Sensoren.^[26] Auch können sie als „künstliche Muskeln“ bzw. Schalter Verwendung finden.^[27]

2.2 Herstellung von PEDOT-Filmen

Wie andere leitfähige Polymere auch, kann PEDOT über verschiedene Wege hergestellt werden. Bei der chemischen Oxidation werden Oxidationsmittel wie FeCl_3 ,^[11, 28] $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ^{2 [4, 8, 29]} oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Baytron-P-Synthese)^{3 [15, 28]} verwendet. Das Polymer fällt als Niederschlag aus der Polymerisationslösung aus. Eine zweite Möglichkeit ist die elektrochemische Polymerisation. Sie bietet eine breite Methodenpalette (galvanostatische, potentiostatische oder potentiodynamische Abscheidung) und feinere Kontrolle der Polymerisation durch die Kontrolle der Abscheidungsparameter, wie z.B. dem Abscheidungspotential.^[11, 27, 30, 31] Das Polymer scheidet sich hier als Film auf der Elektrodenfläche ab.

Eine weitere Möglichkeit stellen Übergangsmetall-vermittelte Kopplungen dar, bei denen, im Gegensatz zu den obigen Methoden, neutrale Filme erhalten werden. So setzten Yamamoto *et al.* das 3,5-Dihalogen in einer Lösung aus bis(1,5-Cyclooctadien)Nickel(0), 2,2'-Bipyridyl und 1,5-Cyclooctadien um.^[32]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektrochemische Abscheidung (elektrochemische Oxidation, auch [anodische] Elektropolymerisation) verwendet, auf welche in Abschnitt 2.2.2 näher eingegangen wird.

Teilweise werden statt EDOT Derivate wie 3,5-TMS-EDOT⁴ verwendet. Dabei kann einerseits die Löslichkeit des Monomers erhöht werden, andererseits haften die dabei erhaltenen Schichten besser, vor allem auf oxidischen Elektroden wie z.B. ITO^{5 [31]}.

2.2.1 Mechanismus der Polymerisation

Die (elektro-) chemische Polymerisation von EDOT besteht aus einer Folge von Reaktionen, bei denen wiederholt jeweils zwei Reaktionspartner (Monomer oder oligomere Zwischenstufe) miteinander verknüpft werden (siehe Abb. 3).

² OTs: Tosylat, eine funktionelle Gruppe (Schutzgruppe) in der organischen Chemie.

³ Bei der Baytron-P-Synthese wird eine Suspension von PEDOT:PSS erhalten. Nach dem Trocknen ist auch dieses unlöslich.

⁴ TMS: Trimethylsilyl, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, eine inerte und voluminöse funktionelle Gruppe (Schutzgruppe) in der organischen Chemie.

⁵ ITO: (engl.) indium tin oxide, Indiumzinnoxid, $(\text{In}_2\text{O})_{0.9}(\text{SnO}_2)_{0.1}$

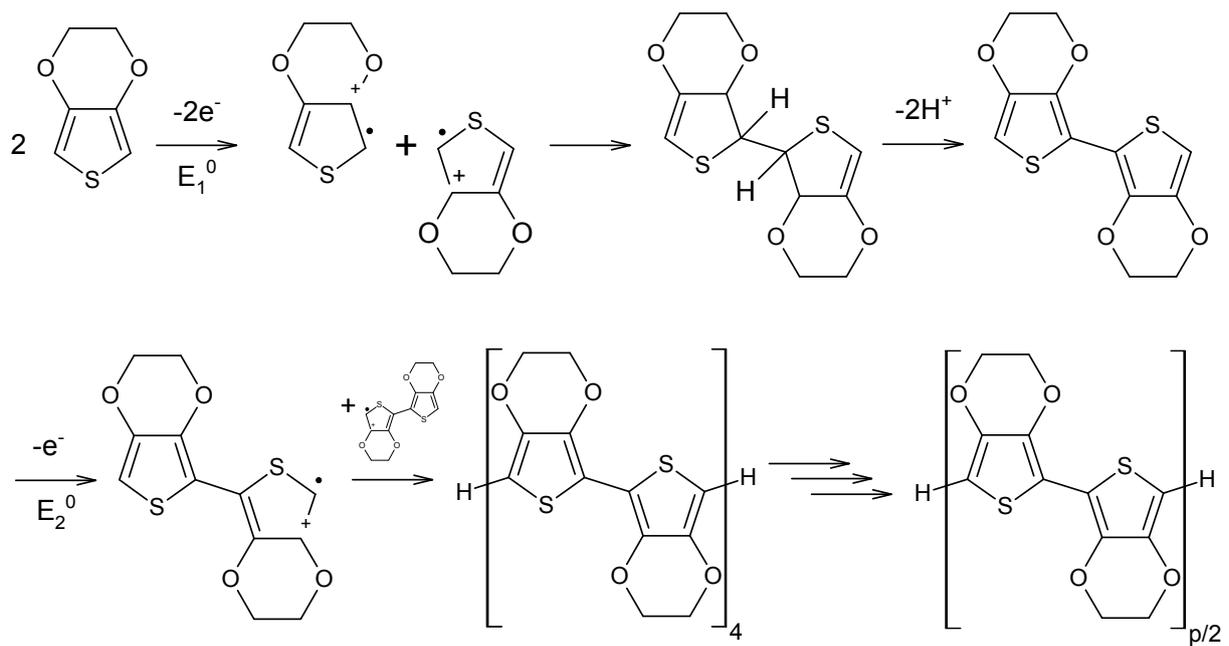
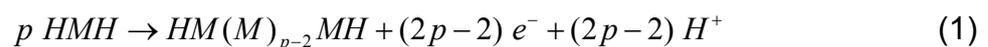


Abb. 3 Reaktionsschema zur Bildung von PEDOT.

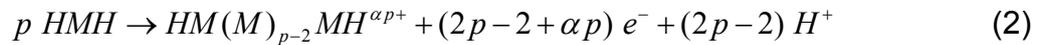
Die Reaktionen können in drei Elementarschritte unterteilt werden. Im ersten Schritt wird den Edukten je ein Elektron entzogen. Im darauf folgenden, kettenverlängernden, Schritt rekombinieren beide Radikalkationen zu einem σ -Mer. Zur Wiederherstellung der Aromatizität erfolgt in einem dritten Schritt die Abspaltung von zwei Protonen (Deprotonierung).^[33]

Die Polymerisierung kann durch einen Mangel an Edukten oder durch Abbruchsreaktionen mit anderen Stoffen (z.B. dem Lösungsmittel) beendet werden. Bei der elektrochemischen Polymerisation kann darüber hinaus auch durch die Verringerung des angelegten Potentials unter das erforderliche Polymerisationspotential die Polymerisation gestoppt werden. Für die Polymerisationsreaktionen ergibt sich die folgende Bruttogleichung, wobei M eine Monomereinheit darstellt:



In elektrochemischer Nomenklatur kann die Polymerisation als $\text{E}(\text{C}_2\text{E})_n\text{C}$ -Mechanismus beschrieben werden, mit einer elektrochemischen Startreaktion (Radikalbildung), Fortpflanzung über chemische und elektrochemische Reaktionen und einer, wahrscheinlich, chemischen Abbruchreaktion.^[33]

Da das Potential zur Oxidation des Monomers immer höher ist als das für die Oxidation eines Oligomers ($E_1^0 > E_2^0 > \dots > E_n^0$), tritt neben der Polymerisation auch die Oxidation des Oligomers auf. Somit ändert sich Gl. 1 zu:



α wird als Oxidations- oder Dotierungsgrad bezeichnet.

Der genaue Mechanismus der Polymerisation ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Diaz stellte als einer der ersten ein Konzept vor, das sich an die radikalische Polymerisation herkömmlicher Polymere anlehnt.^[34, 35] Dabei wird für den Aufbau der Polymerkette immer ein Monomer sowie die schon vorhandene Polymerkette oxidiert und anschließend erfolgt die Radikalkombination. Es findet also immer eine Reaktion zwischen einer Monomereinheit und einem Oligomer statt, bzw. deren Radikalkationen. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt jedoch die Stabilität der σ -Mere zu, so dass der Kettenaufbau schnell zum Erliegen kommen würde, da die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten rasch klein werden.^[36]

Deshalb geht man heute davon aus, dass eine „konsekutive Dimerisierung“ erfolgt, d.h. Oligomere, meist gleicher Kettenlänge, (bzw. zu Beginn die Monomere selbst) miteinander kombinieren. Die Kettenlänge würde somit mit 2^n anwachsen (bei n Kopplungsschritten). Bei höheren Potentialen können weitere Zwischenstufen auftreten, die zur Bildung von Trimeren, Hexameren u.s.w. führen. Costa und Garner schlossen aus spektroskopischen Messungen, dass eine solche Dimerisierung drei- bis viermal ablaufen kann. Da die Löslichkeit der Oligomere mit ihrer Kettenlänge abnimmt, fallen höherkettigere Oligomere schließlich aus, d.h. sie scheiden sich auf der Elektrode ab.^[37]

Auch hier würde die Polymerisation schnell zum Stillstand kommen. Jedoch zeigte sich, dass die gebildeten Oligomere, nachdem sie aufgrund des geringeren Oxidationspotentials oxidiert wurden, eine Comproportionierungsreaktion mit den nächst-niedrigeren Oligomeren eingehen können. Obwohl diese Reaktion thermodynamisch gehemmt ist, läuft sie in hohem Umfang ab, da das dabei gebildete niedere Oligomer-Radikal durch die folgende Radikalkombination aus dem Gleichgewicht entfernt wird.^[38, 39] Im Prinzip löst die homogene Comproportionierung eine autokatalytische Oxidation der nächst-niedrigeren Oligomere aus, solange

deren heterogene Oxidation langsamer verläuft, die Redox-Potentiale beider eng beieinander liegen und das „kleinere“ Oligomer das positivere Potential besitzt. In Abb. 4 ist der Reaktionsverlauf noch mal schematisch zusammengefasst. Letztendlich kann auch der abgeschiedene Film als katalytischer Mediator fungieren, der die Oxidation von Monomeren oder kurzen Oligomeren erleichtert.

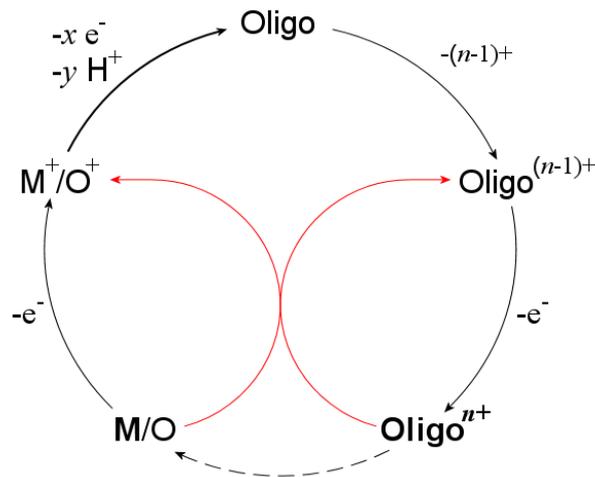


Abb. 4. Allgemeines Reaktionsschema der autokatalytischen Elektropolymerisation nach [38].

M ... Monomer, O ... Oligomer, Oligo ... Oligomer („Dimer“)

2.2.2 Elektrochemische Polymerisation

Bei der elektrochemischen Polymerisation erfolgt die Oxidation der Monomere an der Elektrode, so dass sich vor dieser eine Schicht mit hoher Oligomerdichte bildet. Aus dieser heraus scheidet sich das Polymer als Film ab.

Folgende Parameter haben Einfluss auf die Filmeigenschaften, wie Adhäsion, Leitfähigkeit oder Viskoelastizität:

Das Lösungsmittel sollte das Monomer in hohen Konzentrationen aufnehmen können. Weiterhin trägt es zur Stabilisierung der Zwischenprodukte bei. EDOT löst sich gut in Acetonitril, während die Löslichkeit in Wasser bei nur ca. 10 mM liegt.^[40]

Dennoch wird EDOT aus wässrigen Lösungen polymerisiert, insbesondere bei biologischen Anwendungen oder aufgrund ökologischer Aspekte. Um eine gute Leitfähigkeit zu erreichen, sind Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante von Vorteil ($\epsilon_{r,AN} = 37$ und $\epsilon_{r,H_2O} = 78$).

2.2 Herstellung von PEDOT-Filmen

Die Monomerkonzentration sollte so hoch wie möglich sein, um mögliche Nebenreaktionen zu vermeiden. Auch sind bei hohen Konzentrationen höhere Abscheideströme möglich.

Substituenten beeinflussen die Löslichkeit der Monomere, können die Kopplung sterisch steuern und die Stabilität des Polymers beeinflussen. Im Gegensatz zu Thiophen sind bei EDOT die 3- und 4-Positionen mit dem Ethoxy-Substituenten besetzt, so dass während der Polymerisation keine α - β -Kopplungen oder Vernetzungsreaktionen möglich sind.^[10] Damit bleibt das konjugierte Elektronensystem intakt und die Leitfähigkeit erhalten. Die Ethoxybrücke verringert gegenüber Thiophen das Oxidationspotential um 0,8 V auf ca. 1,1 V vs. Ag/Ag⁺ und stabilisiert die oxidierte Form des Polymers (+M-Effekt).^[10, 31]

Auch der pH-Wert beeinflusst die Reaktivität und Stabilität von Polymerfilmen, hat aber keinen Einfluss auf das Oxidationspotential.^[41] In basischen Elektrolyten kann es zur Deprotonierung und zum nukleophilen Angriff kommen, während in sauren Lösungen die Protonierung des Heterozyklus möglich ist.

Bei elektrochemischen Polymerisationen liefert die potentiostatische Abscheidung Filme mit einer sehr homogenen Morphologie. Mittels Cyclovoltammetrie, bis einige hundert mV über das Oxidationspotential hinaus, werden Filme mit annähernd gleichen Eigenschaften erhalten. Galvanostatisch hergestellte Filme weisen hingegen oft schlechtere Filmqualitäten (Morphologie und Leitfähigkeit) auf, so dass diese Methode meist nur zum Einsatz kommt, wenn die Ladungskontrolle entscheidend ist.^[33]

Im Laufe der Polymerisation werden den Monomereinheiten (bzw. den oligomeren Zwischenstufen) oxidativ Elektronen entzogen, pro Monomereinheit zwei Elektronen, jedoch nur eine bei den Monomeren an den Kettenenden. Für eine Polymerkette mit p Monomereinheiten sind dies somit:

$$n_e(p) = 2p - 2 \quad (3)$$

Entsprechend ergibt sich die Anzahl der entzogenen Elektronen pro Monomereinheit zu:

$$z^*(p) = \frac{2p - 2}{p} \quad (4)$$

Da die Polymerisation kein monodisperses Produkt liefert, sondern eine gewisse Verteilung der Kettenlänge auftritt, kann für Gl. 3 oder 4 kein definiertes p angegeben werden. Vereinfachend kann jedoch auch für die endständigen Monomereinheiten eine zweifache Oxidation, $z = 2$, angenommen werden. Der dabei auftretende Fehler skaliert pro Monomereinheit mit:

$$\frac{|\Delta z|}{z^*} = \frac{|z - z^*|}{z^*} = \frac{|2p - (2p - 2)|}{|(2p - 2)|} = \frac{1}{p - 1} \quad (5)$$

Für Kettenlängen von $p = 11$ ist der Fehler auf 10% abgesunken. Bedenkt man, dass die realen Kettenlängen deutlich größer sind (30 – 60), ist diese Vereinfachung gerechtfertigt. Weiterhin ist z nun weitgehend unabhängig von der Kettenlänge und p kann anstatt als Kettenlänge einer bestimmten Kette als Gesamtanzahl von Monomereinheiten im Polymerfilm (bestehend aus vielen Ketten) interpretiert werden.

Das erhaltene Polymer kann leicht weiteroxidiert werden, weshalb bei der elektrochemischen Oxidation nicht das neutrale Polymer entsteht. Die Anzahl der zusätzlich zur Polymerisation entfernten Elektronen pro Monomereinheit wird auch als Dotierungsgrad, α , bezeichnet. Typische Dotierungsgrade liegen bei $1/4$ bis $1/3$, d.h., bis zu jeder dritten Monomereinheit kann ein weiteres Elektron entzogen werden. Höhere Dotierungsgrade ($\alpha > 0.5$) sind nur mit hohen Potentialen möglich, wobei es zur Überoxidation und somit teilweisen Zerstörung der Polymerstruktur kommen kann.

Die zusätzlich entfernten αp Elektronen führen zur positiven Aufladung des Polymerfilms. Zur Erhaltung der Elektroneutralität, werden diese durch Einlagerung von Anionen neutralisiert. Diese Anionen stellen das Dotierungsmittel dar.

Berücksichtigt man, dass die Anionen eine Solvathülle besitzen, lässt sich für die elektrochemische Polymerisation von EDOT das folgende Verhältnis zwischen Filmmasse, m_f , und geflossener Ladung aufstellen:

$$\frac{m_f}{(Q_f + Q_{ox})} = \frac{(M_{EDOT} - 2M_H) + \alpha M_A + \alpha x M_S}{(z_{EDOT} + \alpha) F} \quad (6)$$

Dabei sind Q_f und Q_{ox} die Ladungsmengen für die Polymerisation und die parallel ablaufende Filmoxidation; M_{EDOT} , M_H , M_A und M_S die Molmassen für Monomer (EDOT), Proton (H), Anion (A) und Solvens (S). Die Anzahl der Solvensmoleküle pro Anion wird durch x berücksichtigt. Es ist zu beachten, dass x nicht notwendigerweise der Koordinationszahl des solvatisierten Anions entspricht, da dieser Parameter auch freies Wasser berücksichtigt. Gl. 6 gilt nur unter der Annahme, dass keine (solvatisierten) Kationen mit in den Film eingebaut werden.

2.3 Oxidation und Reduktion von Polymerfilmen

Während der Filmoxidation wird der Film positiv geladen. Um diese Ladung zu neutralisieren, müssen Anionen in den Film einwandern und bei der Reduktion entsprechend auswandern. Ebenso ist das Aus- bzw. Einwandern von Kationen denkbar. Dies tritt aber meist nur auf, wenn während der Polymerherstellung Polyanionen eingesetzt wurden, welche im Polymerfilm gebunden sind und nicht auswandern können (z.B. PEDOT:PSS). Es lässt sich analog zu Gl. 6 eine entsprechende Massen-Ladungsbilanz (unter Vernachlässigung von Kationen) aufstellen:

$$\frac{m_f}{Q} = \frac{M_A + xM_S}{z_A F} \quad (7)$$

Aus Quarzmikrowaagen-Messungen ist dm/dQ zugänglich, welches mit der Faraday-Konstanten multipliziert einer ladungsnormierten scheinbar ausgetauschten Molmasse, M_{app}/z , entspricht.

$$\frac{M_{app}}{z} = \frac{dm}{dQ} F \quad (8)$$

Allgemein ist M_{app}/z gegeben durch:

$$\frac{M_{app}}{z} = \frac{\sum_i \nu_i M_i}{\sum_i \nu_i |z_i|} \quad (9)$$

wobei ν_i ein richtungsabhängiger stöchiometrischer Faktor für die Komponente i ist. Betrachtet man nur den Fluss von Anionen ($\nu_A = 1$) und Solvens ($\nu_S = x$, $z_S = 0$), ergibt sich aus den Gl. 8 und 9 Gl. 7. Andererseits ist durch Umstellen von Gl. 9 der Solvens-Austauschkoeffizient, x , erhältlich:

$$x = \frac{\frac{M_{app}}{z} \cdot |z_A| - M_A}{M_S} \quad (10)$$

Der Austauschkoefizient, x , gibt dabei den Nettosolvensstrom an, der beim Ein- bzw. Ausbau der Anionen parallel erfolgt. Er ist die Differenz der Anzahl von Solvensmolekülen, die mit einem Anion wandern (Solvathülle und freie Solvensmoleküle), und Solvensmolekülen, die durch das solvatisierte Anion verdrängt werden. Ist x positiv, so wandern „freie“ Solvensmoleküle zusätzlich zur Solvathülle mit dem Anion in/aus dem Film, ist x negativ, wandern diese entgegengesetzt dem Anion aus/in den Film.

2.4 Die Quarzmikrowaage

Die Quarzmikrowaage (QCM oder QCMB) wird in der Elektrochemie auch als elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM[B], engl. **electrochemical quartz crystal microbalance**) bezeichnet. Sie besteht aus einem Plättchen aus piezoelektrischem Einkristall, meist α -Quarz, auf dessen Seiten Elektroden aufgedampft sind. Bei den hier verwendeten Schwingquarzen (Dicke ca. 170 μm) bestanden die Elektroden aus Gold (ca. 100 nm) auf einer Haftschrift aus Chrom (ca. 10 nm). Die Schwingquarze bilden das Kernstück eines elektrischen Schwingkreises, dessen Resonanzfrequenz durch den Schwingquarz bestimmt wird. Durch die Änderung der Resonanzfrequenz bzw. des Impedanzspektrums (s.u.) können Aussagen über das zu untersuchende System getroffen werden. Verwendung findet die QCM vor allem bei der Schichtdickenbestimmung während der Abscheidung von Metallen und anderen Schichten in (Vakuum-) Verdampfungsanlagen^[42] aber auch auf (elektro-) chemischem Weg.^[43, 44, 45, 46] Weiterhin kann sie zur Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften wie Dichte oder Viskosität verwendet werden.^[44, 47] Bei Sensoren kann sie als Transducer (Wandler) eingesetzt werden, um die Änderung der mechanischen bzw. viskoelastischen Eigenschaften einer sensorisch aktiven Schicht in ein elektrisches Signal zu übersetzen.

Die physikalische Grundlage für die QCM ist der piezoelektrische Effekt (griech. $\pi\epsilon\acute{\xi}\epsilon\iota\upsilon$, *piezein*, „drücken“ und $\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\upsilon$ *elektron* „Bernstein“). Dieser bezeichnet die Fähigkeit von Stoffen, unter Einwirkung von Druck die elektrische Polarisation bestimmter Seitenflächen zu ändern. Die elektrische Aufladung der Seitenflächen ist dabei das Resultat der Verschiebung von Ladungsträgern infolge einer Deformation der Kristallstruktur durch den äußeren Druck. Ein Stoff kann nur piezoelektrisch sein, wenn er nicht leitend ist und seine Kristallstruktur kein Inversionszentrum (Symmetriezentrum) aufweist. Typische Vertreter sind α -Quarz, Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) oder Ferroelektrika. Bei der QCM wird der inverse piezoelektrische Effekt ausgenutzt, bei dem durch das Anlegen einer Wechselspannung eine periodische Verformung induziert wird. Die Schwingungsform ist dabei vom Schnitt des Kristalls abhängig.^[48] In der vorliegenden Arbeit besaßen die Schwingquarze einen AT-Schnitt, welcher zu einer Dickenscherschwingung führt und einen geringen Temperatureinfluss auf die Resonanzfrequenz aufweist.^[49]

Bei älteren QCM-Anwendungen wurde der Quarz als aktives, frequenzbestimmendes Element in einem Oszillatorschaltkreis verwendet. Heute wird er zunehmend nur noch als passives Element verwendet und dessen Admittanz (Kehrwert der Impedanz) mittels Impedanzspektrometer oder Netzwerkanalysatoren bestimmt.^[50, 43] Bei dem ursprünglichen Messprinzip wurde nur die Resonanzfrequenz über einen Rückkopplungsverstärker gemessen während bei den heutigen Verfahren das gesamte Impedanz- bzw. Admittanzspektrum in der Nähe der Resonanzfrequenz zugänglich ist. Das Spektrum hat die Form einer Lorentz-Kurve⁶, so dass durch eine Kurvenanpassung die Resonanzfrequenz, f , sowie die Dämpfung, w , welche als die Breite auf halber Höhe des Admittanzpeaks definiert ist, ermittelt werden kann. Beide Werte liefern eine exaktere Aussage über die mechanischen Eigenschaften des Systems Schwingquarz/Probe.

Durch die Anregung des Schwingquarzes mit einer Wechselspannung bildet sich eine Dickenscherschwungung (bei den hier verwendeten Schwingquarzen mit AT-Schnitt) aus. Die Resonanzfrequenz ergibt sich aus dem Verhältnis der Schallgeschwindigkeit im Quarz, c_Q , und der Wellenlänge, λ , welche wiederum durch die Dicke des Quarzes, h_Q , gegeben ist:

$$f_{0,N} = N \cdot \frac{c_Q}{\lambda} = N \cdot \frac{c_Q}{2h_Q} \quad (11)$$

N stellt dabei die Ordnung der Schwingungsmode dar und ist für die Fundamentalschwingung 1, für die 1. Oberschwingung 2 usw. Für QCM-Anwendungen sind nur die ungeraden Modi interessant, da nur bei diesen eine gegensinnige mechanische Auslenkung von Ober- und Unterseite stattfindet.

Die Auslenkung bzw. die Scherwelle wird durch eine mechanische Kopplung an die Probe übertragen und je nach Material unterschiedlich stark gedämpft. Die Eindringtiefe, δ , liegt in der Größenordnung einiger Nanometer bis Mikrometer und

⁶ Die Lorentz-Kurve bzw. Cauchy-Lorentz-Verteilung stellt eine Wahrscheinlichkeitsverteilung folgender Form dar:^[51]

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{s}{s^2 + (x - x_0)^2}$$

ergibt sich aus dem Reziproken der akustischen Wellenzahl der Scherwelle, γ . Diese wird durch die Anregungsfrequenz, $f = \omega/2\pi$, und die Ausbreitungsgeschwindigkeit, v , bestimmt.^[52]

$$\delta = \frac{1}{\gamma} = \frac{v}{j\omega} = \frac{1}{j\omega} \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (12)$$

Dabei sind ρ und G die Dichte und der (komplexe) Schermodul (siehe Kapitel 1.1) des Mediums und $j = \sqrt{-1}$ die imaginäre Einheit. Für Flüssigkeiten bzw. viskoelastische Polymerfilme ist die Eindringtiefe gegeben durch:^[53, 54]

$$\delta_l = \frac{1}{\gamma_l} = \sqrt{\frac{2\eta_l}{\omega\rho_l}} \quad (13)$$

$$\delta_f = \frac{1}{\gamma_f} = \frac{1}{\omega\sqrt{\rho_f}} \sqrt{\frac{2|G|^2}{|G| - G'}} \quad (14)$$

Durch die mechanische Kopplung zwischen Quarzplättchen und Probe werden die mechanischen Eigenschaften der Probe auf denen des Quarzplättchens abgebildet und führen zur Änderung seiner elektrischen Eigenschaften. Der Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften der Probe und den elektrischen Eigenschaften des Quarzplättchens ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

2.4.1 Elektrotechnische Beschreibung der Quarzmikrowaage

Die präziseste elektrische Beschreibung eines Schwingquarzes ist derzeit durch das elektrische Leitungsmodell (engl. Transmission Line Model), basierend auf einem 3-Tor-Modell nach Mason (Abb. 5.a) gegeben.^[54] Die beiden akustischen Tore EE' und FF' mit den Anschlüssen E und E' sowie F und F' entsprechen den Quarzoberflächen (gestrichelte Linien). Die linke Seite (Tor EE') beschreibt eine „unbeladene“ Quarzfläche, welche mechanisch stressfrei und somit kurzgeschlossen ist. Auf der rechten Seite ist der Fall dargestellt, wo ein viskoelastisches Medium mit der Quarzoberfläche (Tor FF') in mechanischem Kontakt steht und somit eine

mechanische Impedanz, Z_S (Gl. 15),⁷ in das System einbringt. Die elektrischen Verbindungen zwischen E und E' bzw. F und F' repräsentieren die Phasenverschiebung, ϕ_Q , und den Verlust, den eine akustische Scherwelle erfährt, wenn sie sich durch den Quarz der Dicke h_Q hindurch ausbreitet. Der 1:N Umwandler verbindet die akustischen Tore mit dem elektrischen und stellt die elektromechanische Kopplung zwischen der eingespeisten Spannung (AB) und der Scherauslenkung (CD) dar.

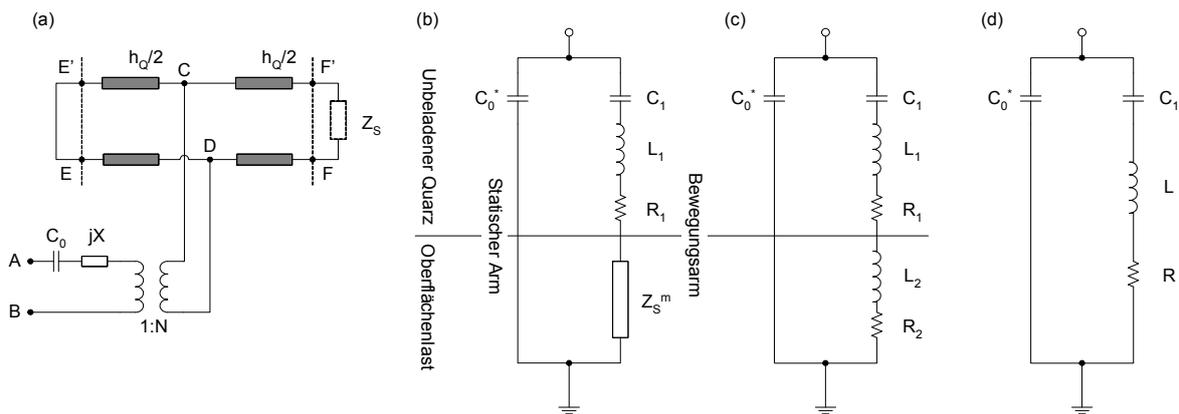


Abb. 5. Modelldarstellungen eines Schwingquarzes.

a) Elektrisches Leitungsmodell nach Mason (mit einer stressfreien und einer beladenen Oberfläche) und modifizierte Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbilder mit b) einer komplexen Oberflächenimpedanz bzw. c) einer Bewegungs-Induktivität (L_2) und einem Bewegungs-Widerstand (R_2) sowie d) mit Summenparametern

$$Z_S = \left. \frac{T_{xz}}{v_x} \right|_{z=0} \quad (15)$$

Der elektrischen Impedanz am elektrischen Tor, Z_{AB} , kann eine Bewegungsimpedanz, Z^m , (Superscript m, engl. motional arm) gegenübergestellt werden.^[52] Diese ist in einer Parallelschaltung mit einer statischen Kapazität, C_0 , verknüpft, welche den statischen Arm bildet:

$$Z^m = \frac{1}{j\omega C_0} \left[\frac{\phi_Q}{2K^2 \tan(\phi_Q/2)} - 1 \right] + \frac{\phi_Q}{4K^2 \omega C_0} \frac{Z_S}{Z_Q} \left[1 - \frac{Z_S}{Z_Q} \frac{j}{\tan(\phi_Q/2)} \right] \quad (16)$$

⁷ Die mechanische Impedanz ist das Verhältnis des Oberflächenstress zur Partikelgeschwindigkeit an der Oberfläche.

K^2 ist die elektromechanische Kopplungskonstante und Z_Q die spezifische Impedanz des Schwingquarzes.

Beschränkt man die Betrachtung auf Frequenzen in der Nähe der mechanischen Resonanz ($\phi_Q = N\pi$, $N = 1, 3, 5, \dots$), so vereinfacht sich die Gleichung näherungsweise zu Gl. 17.^[50]

$$Z^m = \frac{1}{j\omega C_1} + j\omega L_1 + R_1 + \frac{N\pi}{4K^2 \omega_{srf} C_0} \frac{Z_S}{Z_Q} \quad (17)$$

C_1 , L_1 und R_1 stellen die charakteristische Kapazität, Induktivität und den charakteristischen Widerstand des Schwingquarzes dar und ω_{srf} ist die serielle Resonanzfrequenz.

Der erste Summand in Gl. 16 bzw. die ersten drei in Gl. 17 beschreiben die Bewegungsimpedanz für einen unbeladenen Quarz, Z_Q^m , während die restlichen Summanden den Anteil der Beladung, Z_S^m , für den Bewegungsarm wiedergeben. Fasst man die Konstanten vor dem Quotienten aus Oberflächen- und spezifischer Quarzimpedanz in dem Faktor M (Gl. 21) zusammen, gilt:

$$Z^m = Z_Q^m + Z_S^m \quad (18)$$

$$Z_Q^m = \frac{1}{j\omega C_1} + j\omega L_1 + R_1 = R_1 + j \frac{\omega^2 C_1 L_1 - 1}{\omega C_1} \quad (19)$$

$$Z_S^m = M \frac{Z_S}{Z_Q} = R_2 + j\omega L_2 \quad (20)$$

$$M = \frac{N\pi}{4K^2 \omega_{srf} C_0} \quad (21)$$

Die modifizierten Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbilder (BvD-ESBs, Abb. 5.b und 5.c) sind graphische Darstellungen der Gl. 18-20. Die BvD-ESBs bestehen je aus einem statischen Arm mit der Kapazität $C_0^* = C_0 + C_p$, welche sich aus der statischen Kapazität des Resonators, C_0 , und einer Streukapazität, C_p , zusammensetzt. Letztere wird durch die Halterung des Quarzes, der Elektrodengeometrie und anderer Faktoren hervorgerufen, die nicht vom Quarzplättchen stammen. Der Bewegungsarm wird ebenfalls durch eine Kapazität, C_1 , sowie durch eine Induktivität, L_1 , und einen Widerstand, R_1 , gebildet. Diese beschreiben die mechanische

Elastizität und die träge Masse des Schwingquarzes sowie die Energieabgabe aufgrund viskoser Effekte, innerer Reibung und der Dämpfung durch die Halterung. Das verbleibende Element ist die Bewegungs-Oberflächenimpedanz, welche für einen unbeladenen Quarz null ist.

Die einzelnen Widerstände und Induktivitäten addieren sich jeweils zu einer Gesamtimpedanz, welche messtechnisch erfassbar sind (vgl. Abb. 5.d):

$$R = R_1 + R_2 \quad (22.a)$$

$$L = L_1 + L_2 \quad (22.b)$$

2.4.2 Beschreibung des Quarzes in Kontakt zu anderen Medien

Um das an den Quarz angrenzende Medium charakterisieren zu können, muss ein geeigneter Ausdruck für Z_S^m bzw. Z_S gefunden werden. Dabei kann das Medium einem der drei folgenden Kategorien zugeordnet werden:

- 1) eine ideale – starre – Schicht (z.B. dünne Metallschicht)
- 2) eine Flüssigkeit (z.B. Wasser)
- 3) ein viskoelastisches Medium (z.B. Polymerfilm)

wobei die ersten beiden Spezialfälle der dritten darstellen.

Fall 1 findet bei der Metallabscheidung (Verdampfungs-, Sputteranlagen, sowie EQCM-Experimente mit Metallen) Anwendung und wird häufig auch als erste Näherung für viskoelastische Systeme verwendet. Fall 3 wird für die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten benötigt. Fall 2 wird nur kurz angerissen, da bei elektrochemischen Experimenten die Elektrode (hier der Schwingquarz) bzw. der abgeschiedene Polymerfilm in Kontakt zu einem Elektrolyten steht und diese nicht von der Betrachtung ausgenommen werden kann (siehe Kapitel 2.4.2.3). Eine Zusammenstellung der Oberflächenimpedanzen häufig anzutreffender Systeme ist in [54] zu finden.

Dabei kann es vorteilhaft sein, eine komplexe Frequenzänderung zu definieren (Gl. 23). Die Änderung der Resonanzfrequenz wird als Realteil und die halbe Dämpfungsänderung (siehe Abschnitt 2.4) als Imaginärteil definiert.

$$\Delta f^* = (f - f_0) + j \frac{(w - w_0)}{w} = \Delta f + j \frac{\Delta w}{2} \quad (23)$$

2.4.2.1 Ideal starre Schichten – Die Sauerbrey-Gleichung

Starre Schichten bewegen sich in Phase mit der Oberfläche des Quarzplättchens. Die Scherwelle wird nicht gedämpft. Diese Annahme ist für Metallfilme gut, bei Polymeren nur für eine geringe Schichtdicke erfüllt. In der Literatur werden solche Polymerfilme als „akustisch dünn“ bezeichnet.

Für eine starre Schicht der Dichte ρ_{rl} und der Dicke h_{rl} ist die Oberflächenimpedanz (vgl. Gl. 15) gegeben durch:⁸

$$Z_{S,rl} = j\omega\rho_{rl}h_{rl} \quad (24)$$

Setzt man dies in Gl. 20 ein, so ergibt sich:

$$R_2 + j\omega L_2 = 0 + j \frac{N\pi}{4K^2\omega_{srf}C_0} \frac{\omega\rho_{rl}h_{rl}}{Z_Q} \quad (25)$$

Nach Gl. 25 gibt es somit keine durch die starre Schicht hervorgerufenen Leistungsverluste ($R_2 = 0$) und die eingespeiste Energie wird als kinetische Energie im System gespeichert (beschrieben durch die Reaktanz $X_2 = \omega L_2$). Für die Fundamentalfrequenz ($N = 1$) und mit Gl. 26^[50, 55]

$$C_0 = \frac{(N\pi)^2}{8K^2} C_1 \quad (26.a)$$

$$\omega_{srf}^2 = \frac{1}{C_1 L_1} \quad (26.b)$$

$$Z_Q = \sqrt{\rho_Q \mu_Q} \quad (26.c)$$

⁸ Der Oberflächenstress für eine sinusförmige Beschleunigung einer starren Schicht (Index rl) ist:

$$T_{xz} = h_{rl}\rho_{rl}\dot{v}_{x0} = h_{rl}\rho_{rl} \cdot \frac{v_{x0}e^{j\omega t}}{dt}$$

$$\Delta f \cong -\frac{\Delta L}{2L_1} f_0 = -\frac{L_2}{2L_1} f_0 \quad (26.d)$$

erhält man die Sauerbrey-Gleichung:^[42]

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{Z_Q} \rho_{rl} h_{rl} = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_Q \mu_Q}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (27)$$

Für starre Schichten ist die Resonanzfrequenzänderung somit proportional zur negativen Massenänderung. Die Dämpfungsänderung ist null.

Sauerbrey entwickelte obige Gleichungen für Anwendungen im Vakuum. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Gleichung auch unter normalen atmosphärischen Bedingungen und in Flüssigkeiten in guter Näherung angewendet werden kann, wobei es zur Verschiebung der Resonanzfrequenz und zur Dämpfung der Schwingung kommt.

2.4.2.2 Newton'sche Flüssigkeit (halbunendlich)

In Flüssigkeiten wird durch den Schwingquarz ein Geschwindigkeitsfeld erzeugt, was zur Dämpfung der Scherwelle führt. Bei glatten Quarzflächen entstehen keine Kompressionswellen ($\nabla p = 0$) und die Scherauslenkung erfolgt planparallel zu Schwingquarzoberfläche ($\partial v_x / \partial y = 0$). Ist die Dicke der Flüssigkeitsschicht größer als die Eindringtiefe der Scherwelle (Gl. 13, „halbunendlicher“ Fall), so ist die Navier-Stokes-Gleichung für den eindimensionalen planparallelen Fall (in die Ausbreitungsrichtung, z) zu lösen:

$$\eta_l \frac{\partial^2}{\partial z^2} v_x(z, t) = \rho_l \frac{\partial}{\partial t} v_x(z, t) \quad (28)$$

Die Lösung von Gl. 28 ist Gl. 29, welche eine gedämpfte Scherwelle darstellt, die sich in die Lösung ausbreitet.⁹

$$v_x(z, t) = v_{x0} e^{-\gamma z} e^{j\omega t} \quad (29)$$

Für die Oberflächenimpedanz (Gl. 15), welche der mechanischen Impedanz der Flüssigkeit entspricht, ergibt sich mit $T_{xz} = -\eta \partial v_x / \partial z|_{z=0}$.⁵⁴

$$Z_{s,l} = Z_l = \sqrt{\frac{\omega \rho_l \eta_l}{2}} (1 + j) = \sqrt{j \omega \rho_l \eta_l} = \sqrt{j} X_l' \quad (30)$$

Johannsmann *et al.* haben gezeigt, dass diese mechanische Impedanz proportional zur komplexen Frequenzänderung (Gl. 23) ist:^[56]

$$\Delta f + j \frac{\Delta \omega}{2} = \frac{j f_0}{\pi Z_Q} Z_s \quad (31)$$

Für Flüssigkeiten ergibt sich mit Gl. 30:

$$\Delta f + j \frac{\Delta \omega}{2} = \frac{j f_0}{\pi Z_Q} \sqrt{\frac{\omega \rho_l \eta_l}{2}} (j - 1) \quad (32)$$

Die komplexe Frequenzänderung hat einen gleich großen Real- und Imaginärteil, bzw. die Dämpfungsänderung ist doppelt so groß wie die Resonanzfrequenzänderung. Betrachtet man nur die Realteile, so ergibt sich die Gleichung von Kanazawa und Gordon:^[57]

⁹ Mit den Randbedingungen: 1) Haftbedingung und 2) stressfreie Elektrolytoberfläche:

$$v_x(0, t) = v_{x0}$$

$$\eta_l \left. \frac{\partial v_x}{\partial z} \right|_{z \gg \delta} = 0$$

$$\Delta f = -\frac{f_0^{3/2}}{Z_0} \sqrt{\frac{\rho_l \eta_l}{\pi}} \quad (33)$$

2.4.2.3 Viskoelastische Schichten

Die Ausbreitung einer Scherwelle erfolgt in viskoelastischen Schichten mit einer Phasenverschiebung sowie einer Dämpfung der Scherwelle.

Für homogene Schichten kann die Scherauslenkung mittels folgender Bewegungsgleichung beschrieben werden:^[58]

$$G^* \frac{\partial^2}{\partial z^2} u_x(z, t) = \rho_f \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_x(z, t) \quad (34)$$

Dabei ist G^* der komplexe Schermodul (siehe Kapitel 2.5) und ρ_f die Dichte des Polymerfilms. Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt die zeitliche Beschreibung der Auslenkung in Abhängigkeit vom Abstand zur Quarzoberfläche. Ist die Polymerdicke kleiner als die Eindringtiefe der Scherwelle (Gl. 14), so ergibt sich:¹⁰

$$u_x(z, t) = u_{x0} \left(\frac{\cosh[\gamma(h_f - z)]}{\cosh[\gamma h_f]} \right) e^{j\omega t} \quad (35)$$

Mit $T_{xz} = G^* \partial u_x / \partial z|_{z=0}$, $v_x = \dot{u}_x = j\omega u_x$ und der mechanischen Filmimpedanz ergibt sich die Oberflächenimpedanz (vgl. Gl. 15) zu:

$$Z_{S,f^*} = Z_f \tanh(\gamma h_f) \quad (36)$$

¹⁰ Die Randbedingungen sind: 1) Quarzoberfläche und Film sind fest miteinander verbunden, und 2) die Filmoberfläche ist stressfrei:

$$u_x(0, t) = u_{x0}$$

$$T_{xz}(h_f) = G \frac{\partial u_x}{\partial z} \Big|_{z=h_f} = 0$$

2 Grundlagen

Dabei ist Z_f die mechanische Impedanz des Polymerfilms im halbusendlichen Fall ($h_f \gg \delta$, $\tanh(\gamma h_f) \rightarrow 1$) und γ die akustische Wellenzahl der Scherwelle:

$$Z_f = \sqrt{\rho_f G^*} \quad (37)$$

$$\gamma = j\omega \sqrt{\frac{\rho_f}{G^*}} \quad (38)$$

Befindet sich über dem Polymerfilm eine Flüssigkeit, so trägt auch diese zur Oberflächenimpedanz des Quarzes bei. Jedoch setzt sich die Oberflächenimpedanz nicht additiv aus der des Polymerfilms, Z_f , und der der Flüssigkeit, Z_l , zusammen, da in der Polymerschicht eine Phasenverschiebung auftritt. Sie ist gegeben durch:^[59]

$$Z_s = Z_f \frac{Z_l \cosh(\gamma h_f) + Z_f \sinh(\gamma h_f)}{Z_f \cosh(\gamma h_f) + Z_l \sinh(\gamma h_f)} \quad (39)$$

Besitzen die viskoelastischen Filme auf der Lösungsseite eine gewisse Rauigkeit, so dass die darüber stehende Flüssigkeit in diese eindringen kann, jedoch der Filmbewegung unterworfen wird, ist für diese gefangene oder eingeschlossene Flüssigkeit ein weiterer Impedanzanteil, Z_{tr} , zu formulieren. Es hat sich gezeigt, dass dieser additiv in Gl. 39 eingefügt werden kann:^[59, 60]

$$Z_s = Z_{tr} + Z_L = j\omega \rho_{tr}^{2D} + Z_f \frac{Z_l \cosh(\gamma h_f) + Z_f \sinh(\gamma h_f)}{Z_f \cosh(\gamma h_f) + Z_l \sinh(\gamma h_f)} \quad (40)$$

wobei ρ_{tr}^{2D} die Oberflächendichte der eingeschlossenen Flüssigkeit ist. Gl. 40 enthält mit h_f , ρ_f , G^* (mit G' und G'') sowie ρ_{tr}^{2D} 5 Unbekannte. Da die QCM jedoch nur 2 Größen (f und w) liefert, ist die Gleichung unterbestimmt. Für die Bestimmung des Schermoduls sind somit entweder weitere Messungen notwendig oder Annahmen bezüglich der Parameter h_f , ρ_f und ρ_{tr}^{2D} zu machen.

Für die Dichte des Polymerfilms können zwei Grenzfälle diskutiert werden. Bei trockenen Filmen kann die Dichte des Polymers verwendet werden. Ist diese nichtverfügbar, wird meist die Dichte des entsprechenden Monomers verwendet. Für

stark gequollene Filme kann die Dichte des Lösungsmittels verwendet werden. Die Dichte ist somit durch die des Monomers und die des Lösungsmittels begrenzt. Für die meisten untersuchten Polymere liegen die Dichten nahe 1 g/cm^3 , so dass $\rho_f \approx \rho_{\text{Monomer}} \approx \rho_l \approx \rho_{\text{Wasser}} \approx 1 \text{ g/cm}^3$ eine gute Näherung ist.

Die Schichtdicke, h_f , ist einer der kritischsten Parameter zur Bestimmung des Schermoduls.^[61] Bei elektrochemischen Experimenten ist sie über die geflossene Ladung und die Faraday'schen Gesetze zugänglich. Jedoch muss dabei die Zahl der ausgetauschten Elektronen, d.h. der Oxidations- bzw. Dotierungsgrad, bekannt sein. Eine andere Möglichkeit zur unabhängigen Bestimmung von h_f bieten optische Methoden wie die Ellipsometrie.^[62]

Eine weitere Näherung ist, das Verhältnis von G'' und G' konstant zu halten. Mit einem angenommenen Wert von ρ_f können h_f und G^* abgeschätzt werden.^[63]

Die Oberflächendichte des eingeschlossenen Elektrolyten, ρ_{tr}^{2D} , bzw. die Reaktanz $X_{tr} = \omega \rho_{tr}^{2D}$ ist ebenfalls eine unbekannte Größe. Geht man davon aus, dass die Oberflächenrauigkeit durch die Elektrode vorgegeben wird und sich durch die Filmabscheidung nicht wesentlich ändert, so kann X_{tr} als konstanter Wert betrachtet werden. X_{tr} kann dann durch die Messung der Resonanzfrequenz- und Dämpfungsänderung bestimmt werden (vgl. Abschnitt 4.1, Gl. 52, S. 39).^[62]

2.5 Der Schermodul

Der Schermodul (auch Gleitmodul oder Torsionsmodul), G , beschreibt die lineare elastische Deformation eines Materials und ist neben dem Elastizitätsmodul (E , auch Young-Modul, uniachsiale Deformation) und dem Kompressionsmodul (K , allseitige Deformation) der dritte Parameter zur Beschreibung der Steifigkeit eines Materials. Er hat die Einheit einer Spannung, $[G] = N/m^2 = Pa$, und ergibt sich aus dem Verhältnis von Scherkraft oder Schubspannung, τ (tangentielle Kraft F_x pro Fläche A), und Verformung, γ (Verschiebung Δx im Abstand l zur Referenzebene):

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F_x}{A} \cdot \frac{l}{\Delta x} = \frac{F_x}{A \cdot \tan \theta} \quad (41)$$

Bei viskoelastischen Materialien kann ein komplexer Schermodul, G^* , definiert werden, dessen Realteil als Speichermodul, G' , und dessen Imaginärteil als Verlustmodul, G'' , bezeichnet wird. Ersterer gibt den Anteil des Stresses an, der als Verformungsenergie gespeichert wird und dessen Energie wieder zurückgewonnen werden kann (elastisches Verhalten). Letzterer beschreibt den Energieanteil, der durch viskoses Fließen (Reibungswärme, etc.) dem System verloren geht.

$$G^* = G' + jG'' \quad (42)$$

$$|G| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (43)$$

Die viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren hängen im Wesentlichen von der Mobilität der Kettensegmente ab. Die durch die Scherschwingung des Quarzes (mit der Periodendauer $T = f^{-1}$) eingekoppelte Scherwelle stellt dabei eine mechanische Störung dar, bei der Kettenelemente aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt werden. Die Kettenelemente versuchen anschließend innerhalb der Relaxationszeit τ wieder in ihre Gleichgewichtslage zu relaxieren.^[52]

Ist $\tau \gg T$, erfolgt keine Relaxation, die Ketten sind „eingefroren“, und das Polymer verhält sich für die akustische Welle wie ein elastischer Festkörper. Dieser Glaszustand ist durch $G' \sim 1000 \text{ MPa}$ und $G' > G''$ gekennzeichnet.

Kann jedoch das Polymer durch Kettenbewegung innerhalb T relaxieren ($\tau \ll T$), spricht man vom kautschukelastischen Zustand, der durch $G' \sim 1 \text{ MPa}$ und $G' \geq G''$ charakterisiert wird.^[52, 64]

Die o.g. Zustände existieren in bestimmten Temperaturbereichen (der Glaszustand bei niedrigen Temperaturen, der kautschukelastische bei höheren und der viskose/flüssige bei hohen Temperaturen). Im Übergangsbereich zwischen beiden liegt die Glasübergangstemperatur, T_G , mit $\omega\tau \approx 1$. Hier kann die Energie der Scherwelle effizient durch die Kettenrelaxation an die Umgebung abgegeben werden, so dass die Welle stark gedämpft wird. Der Dissipationsfaktor, $\tan \alpha$, (auch Verlusttangente genannt, Gl. 44) nimmt hier ein Maximum an.^[65]

$$\tan \alpha = \frac{G''}{G'} \quad (44)$$

Der Dissipationsfaktor gibt den Energieumsatz pro Belastungs-/Entlastungszyklus wieder und entspricht in Schwingkreisen dem Kehrwert des Gütefaktors (Q). Je größer der Dissipationsfaktor wird, desto mehr nähert sich das Verhalten einer Probe dem einer Flüssigkeit mit Newton'schem Fließverhalten an.

3 Experimenteller Teil

3 Experimenteller Teil

3.1 Versuchsaufbau und Geräte

Die Herstellung und Charakterisierung der PEDOT-Filme erfolgte in einer elektrochemischen Zelle mit 3-Elektrodenanordnung. Der schematische Aufbau ist in Abb. 6 sowie die selbst entwickelte Zelle (KSI Meinsberg) in Abb. 7 dargestellt.

Als Arbeitselektrode diente die Elektrode ($A = 0,22 \text{ cm}^2$) auf einer Seite (im Folgenden Oberseite) eines Schwingquarzes (10 MHz, AT-Schnitt, Vectron International, Neckarbischofsheim, D), der auf einer Gummischeibe mit Loch im Sockel der Zelle platziert wurde. Der Sockel wurde durch Schrauben am Boden der Zelle befestigt, welche einen aufsteckbaren Mantel aus Plexiglas besaß. Am Deckel wurde eine Luggin-Kapillare befestigt, die einen Abstand zur Arbeitselektrode von ca. 3 mm hatte und die $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ -Gegenelektrode (KSI Meinsberg) aufnahm. Alle Potentiale sind auf diese Elektrode bezogen. Für Abscheidungen aus Acetonitril (Merck) wurde eine ethanolische Ag/AgCl -Referenzelektrode verwendet. Des Weiteren wurde am Deckel ein Platinring (Durchmesser 1,5 cm, Höhe 5 mm) als Gegenelektrode befestigt. Für die Entfernung von Sauerstoff aus dem Elektrolyten konnte durch Einlässe Stickstoff eingblasen werden.

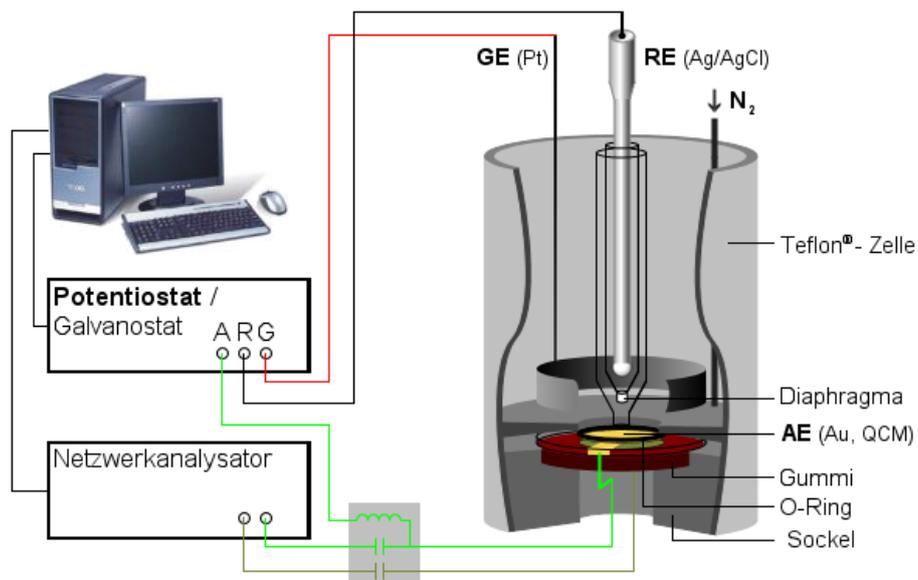


Abb. 6. Schematische Abbildung des Versuchsaufbaus.

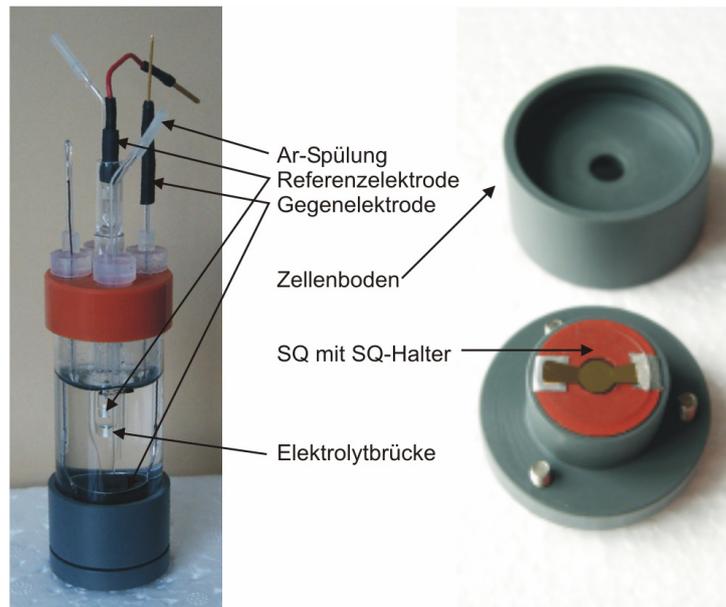


Abb. 7. Bild der elektrochemischen Zelle und des Sockels mit Schwingquarz (SQ).

Die Steuerung der Experimente erfolgte durch eigene Software^[43], welche einen Potentiostaten, VersaStat II (EGG Instruments, USA), kontrollierte. Über eine entsprechende Schnittstelle erhielt diese Software auch das Admittanzspektrum der Quarzmikrowaage, welches durch eine Saunders 250B Netzwerkanalysator PCI-Computerkarte (Saunders & Associates Inc., USA) aufgenommen wurde. Aus dem Admittanzspektrum wurden die Resonanzfrequenz und die Dämpfung extrahiert^[43, 66] und mit den elektrochemischen Daten abgespeichert.

Durch die Kombination von elektrochemischen und gravimetrischen Messungen überlagern sich an der Arbeitselektrode zwei elektrische Signale: eine Gleichspannung (ca. ± 1 V), die der Potentiostat anlegt, und eine hochfrequente Wechselspannung (einige 100 mV) vom Netzwerkanalysator. Diese Signale müssen voneinander entkoppelt werden, um Störsignale im Netzwerkanalysator bzw. Potentiostaten zu vermeiden, die zu Rauschen oder zu Beschädigungen der Geräte führen können. Deshalb wurde eine Weiche an die Anschlüsse des Schwingquarzes angeschlossen, die die Wechselspannung des Netzwerkanalysators über Kondensatoren einkoppelt, und diesen von der Gleichspannungskomponente abschirmt. Der Potentiostat wird über eine Spule angeschlossen, welche die Wechselspannungskomponente herausfiltert.

3 Experimenteller Teil

Für die optische Charakterisierung der Filmmorphologie wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) DSM 982 Gemini (Zeiss) verwendet, um REM-Aufnahmen der Filme zu erstellen.

Für die Experimente im Magnetfeld wurde ein Spulenmagnet Nr. 055209.01 (SCOLI Karl Marx Stadt) mit einer Stromversorgung von Power Ten Inc. verwendet. Die Kühlung der Spulen erfolgte über einen Thermostaten, HAAKE K. Die magnetische Flussdichte wurde mit einem Gauss-Meter Modell 450 (Lake Shore, USA) gemessen.

3.2 Verwendete Elektrolyte

Zur Herstellung der PEDOT-Filme wurden monomerhaltige Lösungen, bestehend aus 10^{-2} M EDOT (Baytron-M[®], H.C. Starck) sowie 10^{-1} M Leitsalz, verwendet. Als Leitsalze wurden Lithiumperchlorat (LiClO_4 , Fluka), Natriumsulfat (Na_2SO_4 , J.T. Baker) oder Natriumdihydrogenphosphat (NaH_2PO_4 , Merck) eingesetzt.

Potentiodynamische und potentiostatische Experimente zur Charakterisierung der Filme erfolgten in monomerfreien Elektrolyten der o.g. Salze. Die Elektrolytkonzentration wurde dabei zwischen 10^{-4} und 10^{-1} M variiert. Weiterhin wurden Phosphat-Elektrolyte mit pH-Werten zwischen 2,7 und 9,1 verwendet. Die entsprechenden Elektrolyte wurden aus Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat und/oder Phosphorsäure (Na_2HPO_4 , H_3PO_4 , Merck) hergestellt. Die pH-Werte der Lösungen wurden mittels eines pH-Meters (Knick, Glaselektrode von KSI Meinsberg) überprüft.

Für die Herstellung von Magnetit-Hybridfilmen wurde den Polymerisationslösungen 272 g Magnetit-Partikel auf 100 ml zugegeben.

3.3 Durchführung

Die Experimente wurden in Form von Messreihen durchgeführt. Für eine Messreihe diente ein Schwingquarz als Arbeitselektrode, welcher vorbereitet (siehe unten) und in die elektrochemische Zelle eingesetzt wurde. Anschließend erfolgte eine Equilibrierungsphase bis die Drift der Resonanzfrequenz kleiner als 1 Hz/min war.

Die einzelnen Experimente, bzw. die dazugehörigen Messdateien, wurden durchnummeriert, wobei bei null begonnen wurde. Der nachstehende Arbeitsablauf und auch die Einteilung des Auswertalgorithmus' in Code-Blöcke (siehe Kapitel 4.3 bzw. Anhang 7.1) folgen dieser Nummerierung.

(0) Vermessung des Schwingquarzes an Luft

Zur Charakterisierung des unbeladenen Schwingquarzes wurde die Resonanzfrequenz und die Dämpfung des Systems Quarz/Luft für ca. 2 Minuten aufgezeichnet.

(1) Elektrochemische Herstellung des Polymerfilms

Die elektrochemische Zelle wurde mit einer monomerhaltigen Lösung befüllt und evtl. vorhandener Sauerstoff durch Einblasen von Stickstoff ausgetrieben.

In einem ersten Schritt wurde für 60 s ein Vorpolarisationspotential, E_{pol} , von 0 oder 600 mV angelegt, welches kleiner als das Oxidationspotential des Monomers ist. Das höhere E_{pol} diente dabei zur Verringerung der Ströme, welche während des Potentialsprungs durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht fließen.^[30, 67] Des Weiteren diente dieser Zeitabschnitt zur Messung der Resonanzfrequenz und der Dämpfung für die Charakterisierung des Systems Quarz/Elektrolyt.

Im zweiten Schritt erfolgte die Abscheidung des Polymerfilms bei einem Abscheidungspotential, E_{dep} , von 1,0 V. Daneben wurden auch Filme bei einem E_{dep} von 0,9 oder 1,1 V abgeschieden. Die Abscheidung wurde beendet, wenn die Resonanzfrequenz um 10 kHz abgenommen hatte.

Zur Unterscheidung der Filme wird im Folgenden das Anion des Leitsalzes in Klammern mit angegeben. PEDOT(ClO₄) steht für Filme, die aus perchlorathaltigen Lösungen hergestellt wurden. Wenn nötig, wird „AN“ oder „aq“ angehängt um

3 Experimenteller Teil

zwischen Acetonitril- und wässrigen Lösungen zu unterscheiden. Analog stehen PEDOT(PO₄) bzw. PEDOT(SO₄) für Filme, die aus Dihydrogenphosphat- bzw. sulfathaltigen wässrigen Lösungen hergestellt wurden.

(2) Reduktion des frischen Polymerfilms

Die Filme wurden nach der Herstellung reduziert, um einen einheitlichen Ausgangszustand für die weiteren Experimente zu erhalten. Dazu wurde der monomerhaltige Elektrolyte verworfen und die Zelle anschließend mit destilliertem Wasser gespült und neu befüllt. Destilliertes Wasser wurde als Elektrolyt für die Reduktion verwendet, um den Ausbau von Anionen zu erzwingen und den möglichen Einbau von Kationen auszuschließen. Die Reduktion erfolgte für 240 s bei einem Potential von -400 mV.

(3) Cyclovoltammetrie

Die Zelle wurde erneut mit destilliertem Wasser gespült und mit einem Elektrolyten befüllt. Auch in diesen wurde vor dem eigentlichen Experiment Stickstoff eingeleitet, um evtl. gelösten Sauerstoff zu entfernen. Die Cyclovoltammogramme (CVs) erfolgten in einem Potentialbereich von -400 bis +800 mV mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 10$ mV/s, soweit nicht anders angegeben. Es wurden 10 Zyklen aufgenommen, wobei vor dem ersten Zyklus für 30 s bei -400 mV vorpolarisiert wurde.

(4-6) Potentialsprungexperimente

Unmittelbar nach den CVs wurden mit demselben Elektrolyten die Potentialsprungexperimente durchgeführt. Sie erfolgten dreimal mit dem folgenden Zeitregime: 60 s -400 mV, 180 s +600 mV, 180 s -400 mV.

Nach den Potentialsprungexperimenten wurde der Elektrolyt gewechselt und die CVs (3) und Potentialsprungexperimente (4-6) wurden, unter fortlaufender Nummerierung, wiederholt.

Für konzentrationsabhängige Messungen wurde mit dem Elektrolyten mit der niedrigsten Konzentration begonnen und anschließend die weiteren Elektrolyten mit steigender Konzentration vermessen. Bei Messungen mit Elektrolyten

unterschiedlichen pH-Wertes erfolgten die Messungen von kleinen zu hohen pH-Werten und andersherum.

Für alle Messungen wurden parallel die elektrochemischen (Spannung und Strom) und gravimetrischen (Frequenz und Dämpfung) Daten parallel aufgezeichnet. Zur Auswertung der CVs und Potentialsprungexperimente wurde jeweils der letzte Zyklus verwendet.

Reinigung und Vorbereitung der Schwingquarze

Die Schwingquarze wurden mehrfach als Arbeitselektroden verwendet. Um sie von der Polymerschicht und dem Leitlack zu befreien, wurden sie für einige Stunden in halbkonzentrierte Salpetersäure getaucht. Anschließend wurden sie mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und trocken gelagert.

Da die Kontaktierung der Schwingquarze auf der Unter-/Rückseite erfolgte, musste ein Kontakt von der Arbeitselektrode auf der Oberseite zur Rückseite hergestellt werden. Dies erfolgte kurz vor den Experimenten durch Aufbringen von Silber-Leitlack (Conrad Electronic SE, D).

Die Bestimmung des Schermoduls, G^* , sowie des Korrekturfaktors, b , erfolgte unter Verwendung des Software-Pakets Mathematica[®] (Version 6.0.1.0, Wolfram Research Inc., USA). Dazu wurde eine Mathematica[®]-Notebook erstellt, welches in Abschnitt 4.3 beschrieben und im Anhang 7.1 abgedruckt ist.

4 Algorithmus zur Bestimmung des komplexen Schermoduls

4.1 Bestimmungsgleichung des Schermoduls

In Kapitel 2.4.2.3 wurde die folgende Gleichung zur Beschreibung viskoelastischer Schichten angegeben:

$$Z_S = Z_{tr} + Z_L = j\omega\rho_{tr}^{2D} + Z_f \frac{Z_l \cosh(\gamma h_f) + Z_f \sinh(\gamma h_f)}{Z_f \cosh(\gamma h_f) + Z_l \sinh(\gamma h_f)} \quad (40)$$

Zur Bestimmung des Schermoduls ist einerseits diese Gleichung in eine besser auswertbare mathematische Form zu überführen, andererseits muss die Unterbestimmung der Gleichung (vgl. Abschnitt 2.4.2.3) aufgehoben werden.

Zur Vereinfachung von Gl. 40 bringt man zunächst Z_{tr} auf die linke Seite und dividiert durch X_l' (vgl. Gl. 30). Beschreibt man die mechanische Impedanz Z_L analog Gl. 20, erhält man:

$$\frac{Z_S - Z_{tr}}{X_l'} = \frac{Z_Q}{M} \frac{(R_2 + j\omega_0 L_2)}{X_l'} - \frac{Z_{tr}}{X_l'} = \frac{Z_f}{X_l'} \frac{Z_l \cosh(\gamma h_f) + Z_f \sinh(\gamma h_f)}{Z_f \cosh(\gamma h_f) + Z_l \sinh(\gamma h_f)} \quad (45)$$

Erweitert man nun die rechte Seite mit $\cosh(\gamma h_f)/\cosh(\gamma h_f)$, substituiert Z_l entsprechend Gl. 30, trennt die linke Seite in Real- und Imaginärteil auf und bringt alles auf eine Seite, so erhält man:

$$0 = \frac{\sqrt{j} + \frac{Z_f}{X_l'} \tanh(\gamma h_f)}{1 + \sqrt{j} \frac{X_l'}{Z_f} \tanh(\gamma h_f)} - \left[\frac{Z_Q}{M} \frac{R_2}{X_l'} + j \left(\frac{Z_Q}{M} \frac{\omega_0 L_2}{X_l'} - \frac{X_{tr}}{X_l'} \right) \right] \quad (46)$$

Der zweite Term besteht nur aus Konstanten und experimentell zugänglichen Werten. Fasst man diese in $RE + j IM$ zusammen und substituiert das Argument der $\tanh()$ -Funktion mittels Gl. 38 und 47, so ergibt sich Gl. 48:

$$Z_f^m = \omega_0 \rho_f h_f \quad (47)$$

$$0 = \frac{\sqrt{j} + \frac{Z_f}{X_l'} \tanh\left(j \frac{Z_f^m}{Z_f}\right)}{1 + \sqrt{j} \frac{X_l'}{Z_f} \tanh\left(j \frac{Z_f^m}{Z_f}\right)} - [RE + jIM] \quad (48)$$

In Gl. 48 sind die unbekanntes Größen in Z_f (G^* und ρ_f) und Z_f^m (h_f und ρ_f) enthalten. Wie bereits in Kapitel 2.4.2.3 erwähnt, kann die unbekanntes Größe ρ_{tr}^{2D} bzw. ihr Produkt mit der Kreisfrequenz ($\omega = 2\pi f$) aus Messungen des Quarzes in der Elektrolytlösung abgeschätzt werden (Gl. 52) und ist deshalb in IM enthalten. Die in den zweiten Term von Gl. 48 einfließenden Werte sind durch folgende Beziehungen zugänglich:

$$R_2 = R - R_1 = 2\pi L_1 (w - w_0) \quad (49)$$

$$X_l' = \sqrt{2\pi f_0 \rho_l \eta_l} \quad (50)$$

$$X_2 = \omega_0 L_2 = -2\Delta\omega L_1 = -4\pi L_1 \Delta f = -4\pi L_1 (f - f_0) \quad (51)$$

$$\begin{aligned} X_{tr} = \omega \rho_{tr}^{2D} &= \frac{Z_Q}{M} [\omega_0 L_2^s - R_2^s] = \frac{Z_Q}{M} [-4\pi L_1 \Delta f^s - (R^s - R_1)] \\ &= \frac{Z_Q}{M} [-4\pi L_1 (f_s - f_0) - 2\pi L_1 (w_s - w_0)] \end{aligned} \quad (52)$$

Dabei sind (f_0, w_0) die Resonanzfrequenz und die Dämpfung des unbeladenen Quarzes (Luft), (f_s, w_s) die Resonanzfrequenz und Dämpfung des Quarzes in der (monomerhaltigen) Elektrolytlösung und (f, w) die Resonanzfrequenz und Dämpfung des Quarzes in Kontakt mit dem (entstehenden) Polymerfilm und dem darüber befindlichen Elektrolyten.

Gl. 48 stellt die Bestimmungsgleichung des Schermoduls dar, da sie nicht nach G^* bzw. Z_f aufgelöst werden kann, weil Z_f vor und im Argument der $\tanh(\cdot)$ -Funktion steht. Somit kann Z_f bzw. G^* nur mittels numerischer Minimierungsmethoden näherungsweise bestimmt werden. Für diese Arbeit wurde die FindRoot[]-Funktion des Software-Pakets Mathematica® verwendet (siehe Abschnitt 4.3 und Anhang 7.1).

4.2 Reduktion der freien Parameter der Bestimmungsgleichung

Im vorherigen Abschnitt (Gl. 48) wurde bereits ρ_{tr}^{2D} von der Liste der Unbekannten entfernt, da sie durch die (zusätzliche) Messung des Systems Quarz/Elektrolyt abgeschätzt werden kann.

Die Dichte ρ_f wird für diese Betrachtungen als konstant angenommen und mit dem Wert des Monomers ($\rho_{EDOT} = 1,334 \text{ g/cm}^3$) abgeschätzt.

Die Filmdicke wird nicht, wie schon in Kapitel 2.4.2.3^[62] angedeutet, über die während des Experiments geflossene Ladung mittels Faraday'scher Gesetze bestimmt, da hier auch der Oxidations- bzw. Dotierungsgrad der Schicht abgeschätzt werden muss.

Um die Schichtdicke zu bestimmen wird in einem ersten Schritt die Schichtdicke nach der Sauerbrey-Gleichung (h_{fSB} , vgl. Gl. 27, S. 25) abgeschätzt. Anschließend wird h_f durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor, b , bestimmt:

$$h_f = b h_{fSB} \quad (53)$$

Der Korrekturfaktor umfasst alle Abweichungen der viskoelastischen Schicht zu einer fiktiven starren Schicht, wie beispielsweise Rauigkeit (vgl. Abb. 8) und mechanische Verformbarkeit. Weiterhin können in b auch Abweichungen der Dichte abgebildet werden, da in den obigen Gleichungen ρ_f und h_f meist als Produkt auftreten (Gl. 24, 27 und 47).

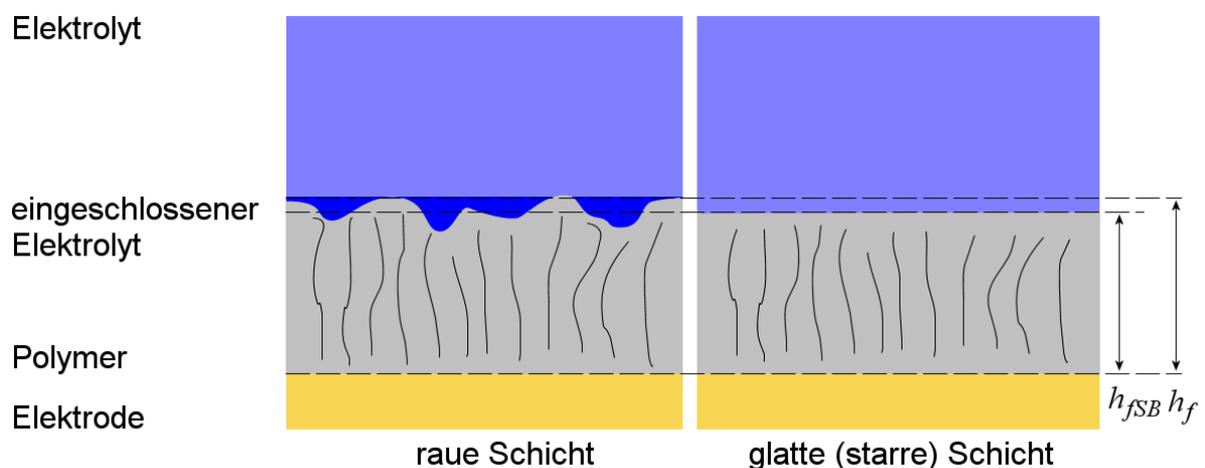


Abb. 8. Schematischer Querschnitt durch einen rauen und einen glatten Polymerfilm.

Für potentiostatisch abgeschiedene Polymerfilme kann eine homogene Zusammensetzung der Filme angenommen werden (siehe Kapitel 2.2). Somit ist b unabhängig von der Schichtdicke. Weiterhin gilt $b > 0$, da die Bildung eines Films vorausgesetzt wird und nur positive Filmdicken physikalisch sinnvoll sind. Weiteren Beschränkungen oder Annahmen unterliegt der Korrekturfaktor nicht. Es lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

$0 < b < 1$. Die Filmdicke (und/oder Filmdichte) wird zu groß abgeschätzt. Dies ist der wahrscheinlichste und am meisten auftretende Fall.

$b = 1$. Die Filmdicke (und/oder Filmdichte) wird richtig abgeschätzt. Die Filmoberfläche ist glatt und der Film starr.

$b > 1$. Die Filmdicke (und/oder Filmdichte) werden zu klein abgeschätzt. Ein $b \gg 1$ ist jedoch unwahrscheinlich, da die Sauerbrey-Lösung meist eine gute Näherung darstellt.

Für den Auswertalgorithmus wurde ein zu überprüfender Bereich von $b = 1 \pm 0,5$ gewählt.

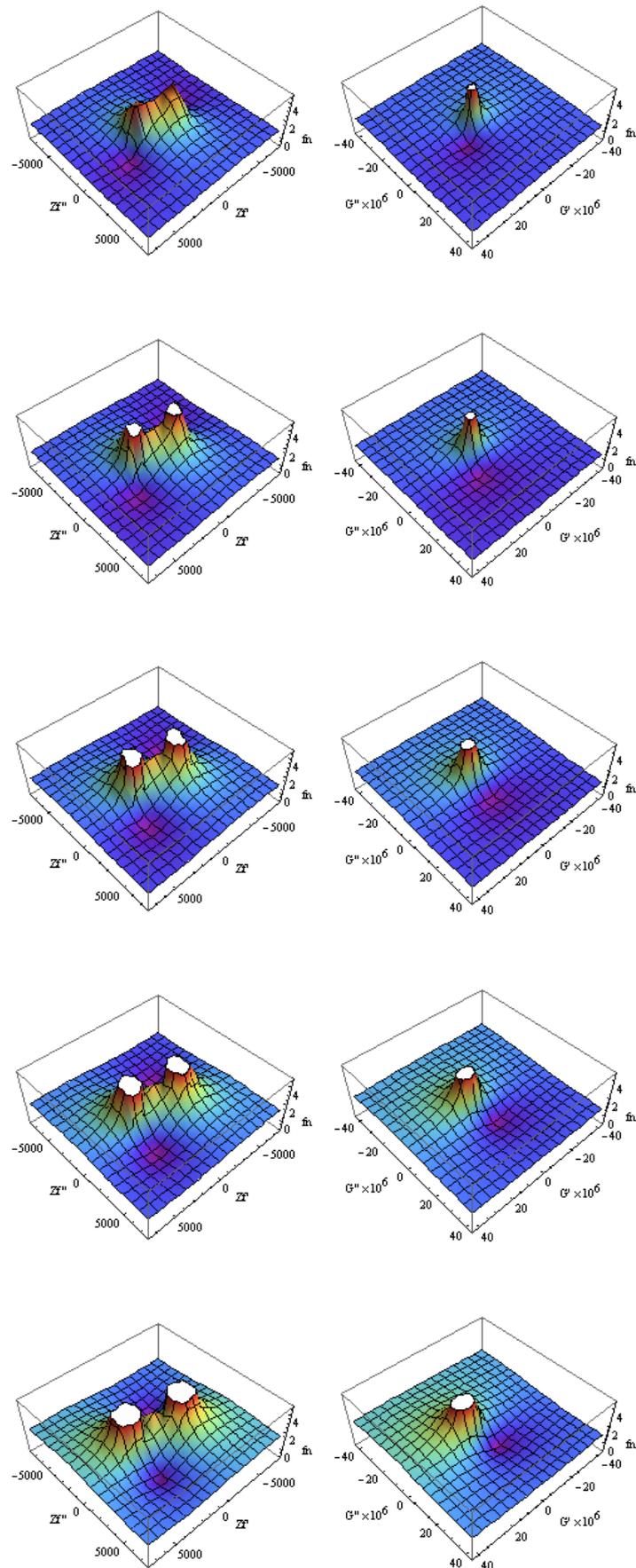
Die linke Seite von Gl. 48 kann als von Z_f abhängige Funktion, $fn(Z_f)$, aufgefasst werden. Setzt man Gl. 53 in Gl. 48 ein, so ist das Nullstellen-Problem für $fn(Z_f)$ in Abhängigkeit des Parameters b zu lösen (Gl. 54). Das Schermodul ergibt sich dann nach Gl. 55.

$$fn(Z_f) = \frac{\sqrt{j} + \frac{Z_f}{X_l} \tanh\left(j \frac{b \cdot Z_{fSB}^m}{Z_f}\right)}{1 + \sqrt{j} \frac{X_l}{Z_f} \tanh\left(j \frac{b \cdot Z_{fSB}^m}{Z_f}\right)} - [RE + jIM] = 0 \quad (54)$$

$$G^* = G' + jG'' = \frac{Z_f^2}{\rho_f} = \frac{\text{Re}^2(Z_f) - \text{Im}^2(Z_f)}{\rho_f} + j \frac{2 \text{Re}(Z_f) \text{Im}(Z_f)}{\rho_f} \quad (55)$$

Abb. 9 zeigt die Flächen, die $|fn(Z_f)|$ bzw. $|fn(G^*)|$ für bestimmte b aufspannen. Die Funktion $|fn(Z_f)|$ weist zwei Maxima und zwei Minima auf. Entsprechend Gl. 55 weist $|fn(G^*)|$ nur ein Maximum und ein Minimum auf. Das Maximum liegt im vierten Quadranten nahe dem Ursprung und steigt mit zunehmendem b -Wert. Das Minimum

4 Algorithmus zur Bestimmung des komplexen Schermoduls



**Abb. 9. Fit-Funktion (Betrag) im (links) Z_r - und (rechts) im entsprechenden G^* -Raum.
 $b = 0,8; 0,9; 1,0; 1,1$ und $1,2$, weitere Größen siehe Abb. 10**

4.2 Reduktion der freien Parameter der Bestimmungsgleichung

dreht sich mit steigenden b -Werten im mathematisch positiven Sinn um das Maximum und wandert vom ersten in den zweiten Quadranten. Da $|fn(G^*)| \geq 0$ ist, stellt das Minimum den gesuchten Punkt dar, da für diesen $\text{Re}[fn(G^*)] = \text{Im}[fn(G^*)] = 0$ gilt.

Mit dem entwickelten Algorithmus wird das Nullstellen-Problem, Gl. 54, für eine Liste vorgegebener b -Werte ($b \in [0,5; 1,5]$) gelöst und mittels Gl. 55 die Position des Minimums in Form der Werte für Speicher- und Verlustmodul bestimmt. Abb. 10 zeigt beispielhaft die so erhaltenen Werte für einen größeren Wertebereich von b . Abb. 10.A zeigt einen schraubenförmigen Verlauf des komplexen Schermoduls als Funktion von b . In der G' - G'' -Ebene ergibt sich der oben angedeutete Verlauf des Minimums von $|fn(G^*)|$, der im vierten Quadranten beginnt ($G' > 0, G'' < 0$) und im dritten Quadranten für $b = 1,5$ endet. In Abb. 10.B sind die Verläufe der G' - und G'' -Werte noch einmal unabhängig von einander dargestellt. Charakteristisch für den Speichermodul ist ein Maximum als Funktion von b , welches in der Nähe von $b = 1$ liegt. Danach fällt es rasch auf Werte kleiner null ab. Der Verlustmodul zeigt einen S-förmigen Verlauf, wobei er bei kleinen b -Werten negative Werte annimmt und vor $b = 1$ steil ansteigt. Auch das Verlustmodul zeigt ein Maximum, welches bei höheren b -Werten liegt. Im Gegensatz zum Speichermodul fällt der Wert für den Verlustmodul nach dem Maximum nur wenig und bleibt positiv.

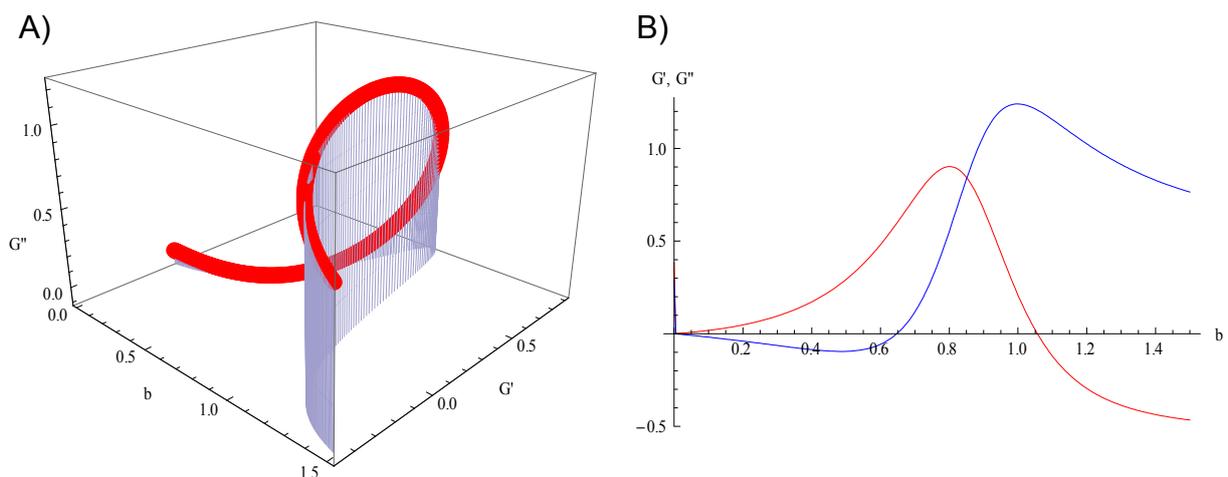


Abb. 10. Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit vom Korrekturfaktor b nach Gl. 54 und 55.

A) Darstellung des Verlaufs von G^* ; B) Darstellung des Verlaufs von G' (—) und G'' (—), in MPa.
 $(X_i' = 792,193 \text{ g/cm}^2\text{s}, Z_{\text{ISB}}^m = 2843,56 \text{ g/cm}^2\text{s}, \text{RE} = 1,52647, \text{IM} = 4,11613)$

4 Algorithmus zur Bestimmung des komplexen Schermoduls

Da für beide Komponenten des Schermoduls nur positive Werte physikalisch sinnvoll sind, beschränkt sich der Bereich des Korrekturfaktors auf hier ca. $0,7 < b < 1,15$. Innerhalb dieses Intervalls liegen zwei charakteristische Punkte: die Maxima von Speicher- und Verlustmodul. Zur Bestimmung des Korrekturfaktors wurde der b -Wert des Maximums des Speichermoduls gewählt. Der Verlustmodul ist für dieses b genügend groß und $G' \geq G''$ ist gut erfüllt (kautschukelastischer Zustand^[52]). Beim Maximum des Verlustmoduls wäre das Speichermodul sehr klein und der Polymerfilm würde eher einer viskosen Flüssigkeit als einem viskoelastischen Film entsprechen.

4.3 Auswertalgorithmus – Anforderungen und Umsetzung

Der Auswertalgorithmus wurde in einem Mathematica[®]-Notebook (nachfolgend Script) angelegt und ist im Anhang 7.1 abgedruckt. Der Code ist in 7 Teile gegliedert, welche sich aus dem Experimentier- und Rechenverlauf ergeben und deren Nummerierung sich an die Namensgebung der Messdateien anlehnt (vgl. Abschnitt 3.3):

- | | | |
|--------|------------------------------------|--|
| | Konstanten | – Definition globaler Konstanten |
| 0) | Messung an Luft | – Bestimmung von Quarz-Parametern |
| 1.a) | Messung im Elektrolyten | – Bestimmung von Elektrolyt-Parametern |
| 1.b-d) | Filmabscheidung | – Bestimmung des Film-Schermoduls |
| 2.a-c) | Reduktion des Polymerfilms | |
| 3.a-c) | Cyclovoltammetrische Experiment(e) | |
| 4.a-c) | Potentialsprungexperiment(e) | |

In diesem Kapitel werden die Anforderungen an den Auswertalgorithmus und deren Lösung diskutiert. Für die Code-Implementierung sei auf beispielhafte Zeilen im Script verwiesen.

Bereitstellen von Konstanten (4-16)

Am Anfang des Scripts werden allgemeine Konstanten definiert. Die Materialparameter des Elektrolyten und des Films wurden von denen des Quarzes abgesetzt um einen leichteren Zugriff für mögliche Änderungen zu ermöglichen.

Einlesen von Messdaten, Behandlung von Kommentarzeilen

Zum Einlesen der Messdateien wird zunächst das Dateiverzeichnis, in dem die Messdateien liegen, als Arbeitsverzeichnis deklariert (20), die entsprechenden Dateinamen in Variablen hinterlegt (21-24, 342, 467) und die Dateien importiert (34). Zum Überspringen von Kommentarzeilen, die nur vor den Daten stehen, wird über eine while-Schleife die letzte Kommentarzeile gesucht, an deren Zeilenanfang das Schlüsselwort „time“ steht (35-39).

Anschließend können die Daten in Listen (Arrays) bereitgestellt werden, indem die Spalten der Messdatei ab der Zeile nach der letzten Kommentarzeile bis zum Ende der Datei in ein oder mehrere Arrays kopiert werden (42-44).

Behandlung von Ausreißern

Es treten zwei Situationen auf, wo es wichtig ist fehlerhafte Messdaten zu erkennen. Dies ist zum einen die Bestimmung der Resonanzfrequenz und der Dämpfung des Quarzes an Luft (46-54), deren Median-Werte¹¹ als Referenzdaten (f_0 , w_0) für alle folgenden Experimente dienen. Zum Zweiten ist es die Bestimmung des Maximums von G' (z.B. 142-157). Hier wird neben Ausreißern auch überprüft, ob G' positiv ist. Ausreißer sind in beiden Fällen Werte die vom Median-Wert mehr als ein bestimmtes Maß (fünffmal der Median-Abweichung) abweichen. Fällt eine Prüfung negativ aus, so werden aus den entsprechenden Datenlisten die einzelnen Werte gelöscht (50-54).

*Bestimmung von b und G^**

Dies ist die Hauptaufgabe des Scripts. Da b ein Parameter zur Berechnung von G^* ist, wird eine Liste *databb* erzeugt, welche alle b enthält (siehe auch *Rechenaufwand*). Über die Mathematica-Funktion FindRoot[] wird für jedes b in *databb* zunächst Z_f und daraus G^* bestimmt (138-140, 143). Zur Unterdrückung von Warnmeldungen wird die Nullstellenbestimmung in die Quiet[]-Funktion eingebettet. Nach Fehlertests (s.o.) wird für G' das Maximum und das dazugehörige b_{Gmax} bestimmt (159, 161). Sind beide Komponenten des Schermoduls für b_{Gmax} größer Null, so werden sie – ansonsten Null – an die Ergebnisliste angefügt (170-172).

Ausgabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Berechnung von b und G^* werden zunächst als Diagramme ausgegeben, um evtl. über ihren Verlauf Fehler erkennen zu können (190-196). Für die weitere Verwendung der Daten wird ein 2D-Array, *tableOut*, mit einer Kopfzeile (212) sowie den Werten $\Delta f=f-f_0$, $\Delta w=w-w_0$, h_f , b , m_f , G' und G'' erstellt (213) und in einer neuen Datei gespeichert (215). Eine ähnliche Prozedur wurde auch für die Konstanten, welche während der Rechnung aus den Messwerten bestimmt werden, implementiert (202-206).

¹¹ Der Median-Wert ist robuster gegenüber falschen Messdaten als der Mittelwert. Er ergibt sich für n sortierte Messwerte zu:

$$x = \begin{cases} x_{(n+1)/2} & , n \text{ ungerade} \\ (x_{n/2} + x_{1+n/2})/2 & , n \text{ gerade} \end{cases}$$

Effizienz, Rechenaufwand (127-180)

Die FindRoot[]-Funktion von Mathematica implementiert eine iterative Methode um die (lokale) Nullstelle einer gegebenen Funktion zu bestimmen. Dazu ist ein Startwert anzugeben. Dieser wird zu Beginn definiert (124). Ursprünglich sollte das Ergebnis einer Nullstellenbestimmung als Startwert für den nächsten Messpunkt verwendet werden (162), da diese nah beieinander liegen sollten und somit die Zahl der Iterationsschritte verringert werden kann. Da bei der Filmabscheidung diese Werte für die ersten 60 s schwanken und keine physikalische Bedeutung haben (es ist noch kein Film vorhanden), wurde die Reihenfolge der Messwerte, für die b - und G^* -Werte bestimmt wird, umgedreht. Der Algorithmus beginnt mit der Bestimmung für den letzten Messpunkt und endet mit dem ersten (127 und 180). Jedoch führte dies zu verrauschten Werten des Schermoduls, so dass die dynamische Änderung des Startwerts auskommentiert wurde und der zu Beginn definierte Startwert für alle Nullstellen-Bestimmungen verwendet wird.

Eine weitere Möglichkeit der Optimierung von Rechenschritten liegt in der Schrittweite von b , Δb . Empirisch hat sich gezeigt, dass für eine gute Auflösung von G' und G'' ein $\Delta b \leq 0,001$ notwendig ist. Mit einer Intervallbreite von 1 müsste für einen Messpunkt bei 1001 Stützstellen die Nullstelle bestimmt werden. Um dies zu vermeiden, werden b und G^* in zwei Schritten bestimmt. Im ersten Schritt ist $\Delta b = 0,05$ im Intervall $b \in [0,5; 1,5]$ (133). Für die 21 Stützstellen werden die Nullstellen bestimmt und daraus das $b_{G_{max.1}}$. Dieses bildet nun die Mitte des neuen Intervalls $b \in [b_{G_{max.1}} - 0,1; b_{G_{max.1}} + 0,1]$, mit $\Delta b = 0,001$ (165-167, 134). Für diese 201 Stützstellen wird nun das $b_{G_{max.2}}$ gesucht, bei dem G' ein Maximum einnimmt. Dieses, sowie die entsprechenden G' und G'' werden als Ergebnis in die entsprechenden Ergebnislisten kopiert.

Für das zweite Intervall wurde als halbe Breite die doppelte „grobe“ Schrittweite gewählt, so dass der Ergebniswert im Suchintervall bleibt, wenn ein Ausreißer neben dem Maximum im ersten Suchschritt erlaubt wird.

Durch die 2-Runden-Suche konnte der Rechenaufwand auf unter ein viertel gesenkt werden. Die Rechenzeit entsprach etwa der Messzeit des entsprechenden Experiments (Intel® Core™2 Duo, 2 GHz, 100% Auslastung eines Kerns).

Plausibilitätsprüfung und Kontrollmöglichkeiten

Zur Kontrolle der Rechnungen dienen im Wesentlichen die Diagramme, welche für die Messdaten, die Daten zur Nullstellenbestimmung sowie der Ergebnisse der Nullstellenberechnung (b , G^*) ausgegeben werden. Das Suchintervall für b kann für jede Rechnung separat eingestellt werden, i.d.R. fand aber das Standardintervall Verwendung. Des Weiteren wird auf Ausreißer getestet (s.o.) sowie darauf das G' und G'' positiv sind, da nur solche Werte physikalisch sinnvoll sind. In Einzelfällen konnte der Verlauf von G' und G'' als Funktion von b über ein separates Mathematica-Notebook überprüft werden (vgl. Abb. 10.B, unter Auskommentierung der Befehle zur Speicherfreigabe). Die Richtigkeit der Werte oder deren Größenordnung muss über den Vergleich mit anderen Informationsquellen (Literatur) bewertet werden.

Flexibilität

Das Script erlaubt die Auswertung einer Serie von Messungen an einem Film (Messreihe). Zur Auswertung von Messreihen eines anderen Polymers (z.B. PPy) und/oder eines anderen Elektrolyten (z.B. Acetonitril) sind lediglich die entsprechenden Dichten und Viskositäten (Elektrolyt) zu ersetzen.

Der Austausch des Elektrolyten innerhalb einer Messreihe – zwischen einzelnen Messungen – ist jedoch streng genommen nicht möglich. Nur wenn die durch den Austausch erfolgenden Änderungen der Elektrolyteigenschaften (Dichte, Viskosität, etc.) vernachlässigbar klein sind, ist die Anwendung des Scripts möglich. Dies wurde für die verschiedenen verwendeten wässrigen Lösungen angenommen. Für den Wechsel von Acetonitril (Filmherstellung) nach Wasser (Experimente zur Charakterisierung der Filme) ist obige Annahme nicht mehr gerechtfertigt. Für die Korrektur wurde vor den Block 2 (Zeile 220) die Zeilen 585-598 eingefügt um die notwendigen Werte mit Mittelwerten zu überschreiben.

Das vorhandene Script wurde für eine potentiostatische Abscheidung ausgelegt, welches nach einer Ruhezeit beginnt. Es ist aber ohne Modifikationen genauso für cyclovoltammetrische Abscheidungen verwendbar, da nur die Überschreitung eines „Startpotentials“ überprüft wird (82-84).

Die folgenden Blöcke, welche für Potentialsprung-Experimente (Blöcke 2.x und 4.x) und cyclovoltammetrische Experimente (Block 3.x) vorgesehen sind, stellen

modifizierte Kopien des ersten Blocks (1.b-d) dar und können prinzipiell auch für andere Experimente benutzt werden. So liefern beispielsweise die Blöcke 3 und 4 die gleichen Ergebnisse für cyclovoltammetrische Experimente.

Für die Verwendung von Messdateien aus anderen Quellen, ist ggf. eine Anpassung der Kommentarzeilensuche sowie der Suche nach den Startpotentialen (Blöcke 1 und 3) nötig.

5 Auswertung

5.1 Herstellung der PEDOT-Schichten

5.1.1 Stromverlauf

In Abb. 11 sind die zeitlichen Stromverläufe für die Abscheidung von PEDOT(CIO₄)-Filmen aus wässrigen und Acetonitril-Lösungen wiedergegeben. In den ersten 60 s erfolgt, aufgrund des geringen Potentials ($E_{pol} = 0$ V), keine Polymerisation. Mit dem anschließenden Potentialsprung auf 1 V geht ein steiler Anstieg des Stromes einher, der durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht sowie der Oxidation des Monomers verursacht wird. Das Strommaximum des wässrigen Systems entspricht dabei etwa dem 8-fachen des Acetonitril-Systems (1,6 mA/cm² bzw. 0,2 mA/cm²). Dieser Unterschied kann nicht auf die unterschiedlichen Viskositäten der Lösungsmittel (1 mPas bzw. 0,306 mPas) zurückgeführt werden, da mit $I \sim D \sim \eta^{-1}$ die Abscheidung aus Acetonitril dreifach höhere Ströme zeigen sollte. Somit muss sich der Ablauf der Polymerisation zwischen beiden Lösungsmitteln unterscheiden. Mögliche Ursachen für die höheren Ströme bei der wässrigen Polymerisation können die geringere Löslichkeit des Monomers und der Oligomere sowie eine geringere Abstoßung der Radikalkationen untereinander sein. Weiterhin kann Wasser die bei der Polymerisation freigesetzten Protonen besser abfangen als das aprotische Acetonitril.^[68, 69] Für das wässrige System fällt der Strom anschließend ab während er bei Abscheidungen aus Acetonitril erst durch ein Minimum (0,16 mA/cm²) geht und dann langsam wieder ansteigt. Für beide Systeme fachen die Stromkurven ab.

Wie im weiteren Verlauf noch beschrieben wird, konnten bei der Herstellung der PEDOT-Filme zwei Modifikationen gefunden werden, welche sich in ihren Schermodulen unterscheiden (siehe S. 68). Dementsprechend wurden sie in Niedrig-G- (gestrichelte Kurve) und Hoch-G-Filme (durchgezogene Kurven) unterteilt. Für PEDOT(CIO_{4,aq})-Filme weisen die Abscheidungsströme der beiden Modifikationen keine signifikanten Unterschiede auf. Im weiteren Verlauf der Diskussion werden die Hoch-G-Filme betrachtet. Wird auf die Niedrig-G-Modifikation eingegangen, so wird darauf hingewiesen.

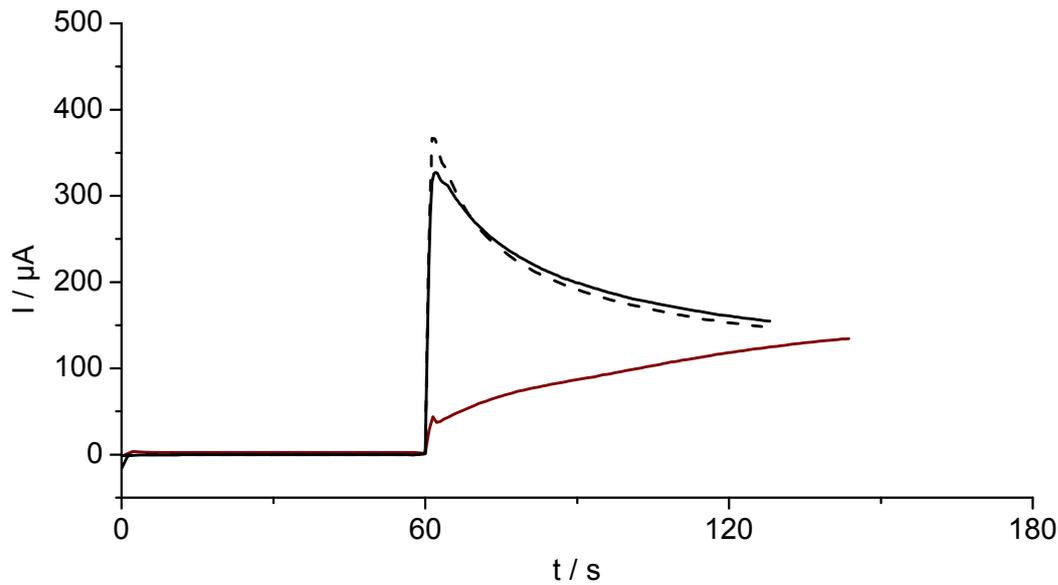


Abb. 11. Stromverlauf von PEDOT-Abscheidungen aus 0,1 M ClO_4 -haltigen Lösungen.

(—) aus wässriger Lösung, Hoch-G-Filme, (- -) aus wässriger Lösung, Niedrig-G-Filme und (—) aus Acetonitril-Lösungen.

Abb. 12 zeigt typische Stromverläufe für die PEDOT(PO_4)- und PEDOT(SO_4)-Filme, die bei verschiedenen Vorpolarisations- und Polymerisationspotentialen hergestellt wurden. Wie bereits oben erwähnt, hat die Wahl des Lösungsmittels einen starken Einfluss auf den Stromverlauf der Filmabscheidung. Für die Filme würde somit ein Stromverlauf erwartet, der dem der PEDOT($\text{ClO}_{4,\text{aq}}$)-Filme ähnelt, sie sind jedoch mit denen für PEDOT($\text{ClO}_{4,\text{AN}}$)-Filme vergleichbar. Dies zeigt, dass auch die Anionen am Polymerisationsprozess beteiligt sind.

Mit zunehmendem Polymerisationspotential steigen die Ströme an und die Abscheidungszeiten verkürzen sich. Bei 0,9 V fließen nur geringe Abscheidungsströme, so dass die Abscheidung entsprechend lange dauert. Pigani *et al.* haben gezeigt, dass bis ca. 0,75 V keine Polymerisation möglich ist und bis ca. 0,9 V die Polymerisationsrate und abgeschiedenen Filmmassen mit dem Potential ansteigen.^[70]

Bei Abscheidungspotentialen von 1,0 V zeigt sich nach dem Stromminimum ein stärkerer Anstieg des Stromes, der nach ca. 30 s abflacht. Dieser Stromverlauf wird der Nukleation (Stromminimum) und dem Keimwachstum zugeschrieben. Danach erfolgt das Filmwachstum.

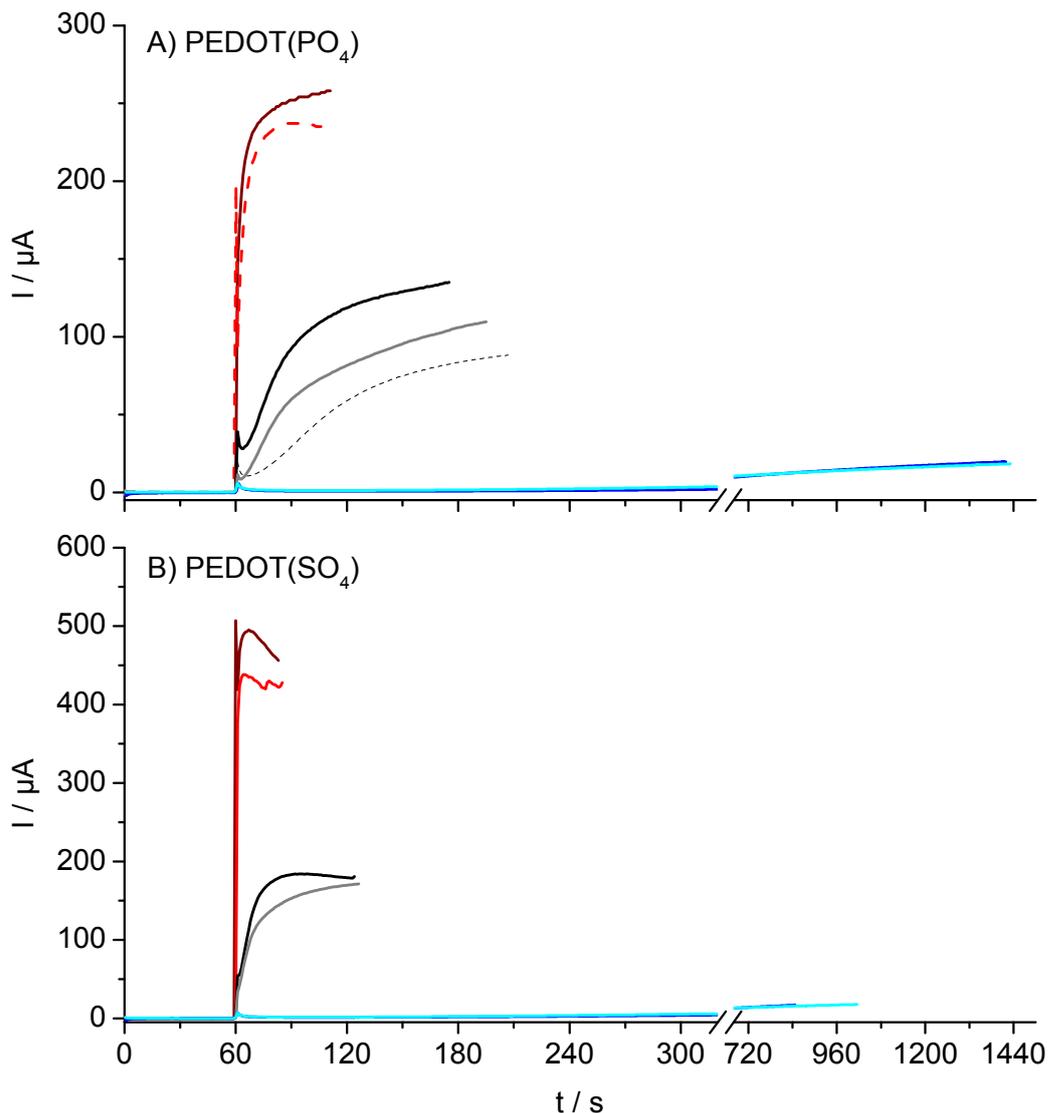


Abb. 12. Relative Stromverläufe für die Herstellung von (A) PEDOT(PO₄)- und (B) PEDOT(SO₄)-Filmen für unterschiedliche Polymerisationspotentiale.

E_{pol}/E_{dep} : (—) 0,0/0,9 V, (—) 0,6/0,9 V, (—, - -) 0,0/1,0 V, (—) 0,6/1,0 V, (—) 0,0/1,1 V und (- - -) 0,6/1,1 V; (- - -) Filme mit kleinem Schermodul (Niedrig-G-Filme) und (—) großem Schermodul (Hoch-G-Filme).

Für Abscheidungspotentiale von 1,1 V ist nach dem Strompeak der Doppelschichtumladung kein Minimum zu erkennen. Der Strom nimmt nach ca. 20 s ein Maximum ein. Danach fällt der Strom meist, was auf eine Massentransportkontrollierte Polymerisation hindeutet.

Wie bei den PEDOT(ClO₄)-Filmen treten auch bei den PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filmen zwei Modifikationen auf, die sich in ihren Schermoduli unterscheiden (siehe S. 68). Für Abscheidepotentiale von 1,0 V sind die Stromverläufe für beide Modifikationen in Abb. 12 gezeigt. Die seltener auftretenden

Niedrig-G-Filme zeigen niedrigere Abscheideströme (gestrichelte Kurven) im Vergleich zu den Hoch-G-Filmen (durchgezogene Kurven).

Vergleicht man die Abscheidungen mit unterschiedlichen Vorpolarisationspotentialen, E_{pol} , so sind die Abscheidungsströme bei $E_{pol} = 0,0 \text{ V}$ höher als für $E_{pol} = 0,6 \text{ V}$, nur beim Abscheidungspotential von $0,9 \text{ V}$ sind die Stromverläufe in etwa deckungsgleich. Die Vorpolarisation soll im Wesentlichen die Umladung der Doppelschicht vorweg nehmen und die beim Sprung auf das Polymerisationspotential auftretenden kapazitiven Ströme verringern.^[30, 67] Somit sollte die Vorpolarisation keinen Einfluss auf den Stromverlauf haben. Daneben kann durch die Vorpolarisation auch Monomer durch oxidative Adsorption an die Elektrodenfläche angelagert werden. Pasquali *et al.* haben mittels Photoemissionsspektroskopie gezeigt, dass EDOT bei der Adsorption aus wässrigen Lösungen an Goldoberflächen zersetzt werden kann.^[71] Bilden diese Zersetzungsprodukte eine passive Schicht, so fällt über diese das Potential ab und der Abscheidestrom wird kleiner.

Die Abscheidungszeiten, t_{dep} , zwischen Experimenten beider Vorpolarisationspotentiale sind aber, innerhalb der gegebenen Streuung, vergleichbar, siehe Abb. 13. Somit ergeben sich Unterschiede in den geflossenen Ladungsmengen, welche für die PEDOT(PO_4)-Filme in etwa gleich groß sind. Für PEDOT(SO_4)-Filme fallen sie bei $E_{pol} = 0 \text{ V}$ mit dem Polymerisationspotential und steigen bei $E_{pol} = 0,6 \text{ V}$ mit dem Polymerisationspotential an. Die in Abb. 13 eingezeichneten Linien dienen zur Verdeutlichung dieser Trends.

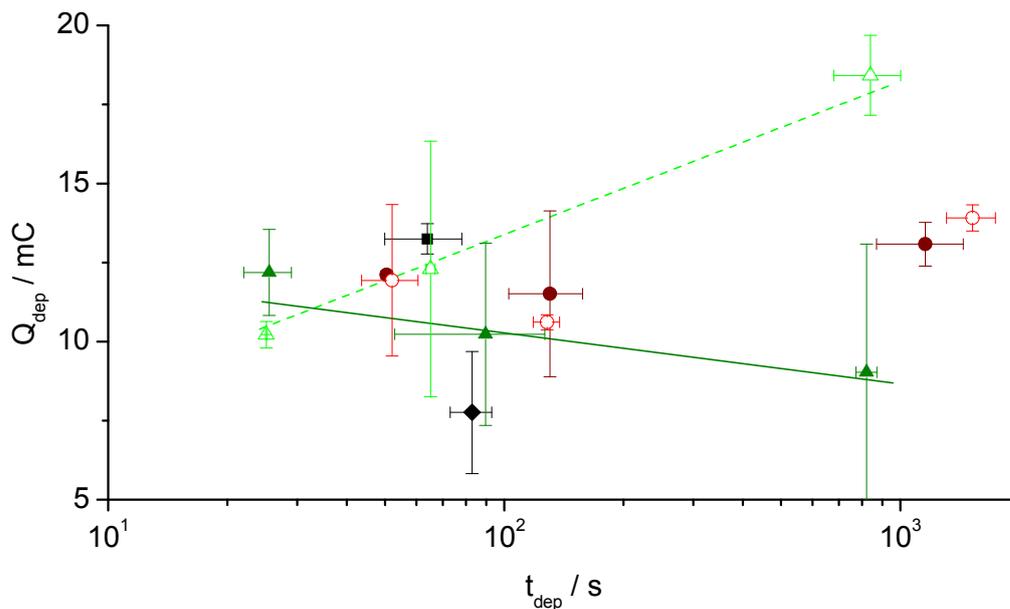


Abb. 13. Abscheidungszeiten und geflossene Ladungen für die Abscheidung verschiedener PEDOT-Schichten für verschiedene Vorpolarisationspotentiale.

(■) PEDOT(ClO₄,aq), (◆) PEDOT(ClO₄,AN), (●/○) PEDOT(PO₄) und (▲/△) PEDOT(SO₄), geschlossene Symbole: $E_{\text{pol}} = 0 \text{ V}$, offene Symbole: $E_{\text{pol}} = 0,6 \text{ V}$, eingezeichnete Linien sind Hilfslinien.

Die Stromtransienten der Polymerabscheidungen, Abb. 11 und 12, entsprechen den Ergebnissen in der Literatur. Aufgrund der Komplexität der Verläufe bei verschiedenen Potentialen ist eine Modellbildung schwierig, so dass sich Pigani *et al.*^[70], Ventosa *et al.*^[72] Melato *et al.*^[73] auf die qualitative Beschreibung beschränkten. Es hat sich ein allgemeines Schema der Abscheideströme entwickelt, welches für die meisten Polymere gültig ist und die folgenden Intervalle besitzt:

- (I) Ausgehend von einem Maximum fällt der Strom. Dieser kapazitive Strom wird durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht ($I \propto e^{-t}$) und/oder der Oxidation von Monomer ($I \propto t^{-1/2}$) bestimmt. Es entsteht eine Region hoher Oligomerdichte vor der Elektrode.
- (II) Es wird ein Minimum erreicht, welches die Nukleation, das erste Ausfallen von unlöslichen Oligomeren, kennzeichnet.
- (III) Im Folgenden kommt es zu einem Anstieg des Stromes, welcher das ungestörte Wachstum der isolierten Keime kennzeichnet.
- (IV) Durch Überlappung und Verschmelzen der Keime kommt es zu einem verringerten Anstieg des Stromes.
- (V) Der Strom wird konstant. Es erfolgt ein Dickenwachstum der Schicht.

(VI) Es kommt zu einem Abfall des Stromes infolge der Verarmung des Elektrolyten an Monomer.

Entsprechend der gewählten Bedingungen können einige Zeitintervalle dominieren und andere schwach ausgeprägt oder nicht vorhanden sein. Dabei besteht zwischen wässrigen^[67, 70, 72] und Acetonitril-Lösungen^[30, 73] qualitativ kein Unterschied. Der Übergang zwischen den Kurvenformen wird im Wesentlichen durch das angelegte Polymerisationspotential und die Monomerkonzentration^[67] bestimmt. Aber auch Leitsalz und Lösungsmittel (vgl. Abb. 14 und 15) bestimmen den Stromverlauf. Ebenso wurden zeitliche Schwankungen der stationären Ströme berichtet.^[30, 74]

Für die Modellierung der Ströme wird deshalb nicht versucht, den E(CE)_n-Mechanismus (siehe Abschnitt 2.2.1) abzubilden, sondern es wird auf Modelle der Metallabscheidung zurückgegriffen, welche Theorien zur instantanen oder progressiven Nukleation in Verbindung mit 2D- oder 3D-Wachstum beinhalten. Dabei wird meist das Intervall (I) vernachlässigt, indem ein konstanter Adsorptions- bzw. Diffusionsstrom angenommen wird.^[30, 67] Die Ströme und Zeiten werden entsprechend des Stromminimums (II) korrigiert ($t-t_{min}$; $I-I_{min}$). Anschließend folgt die Auswertung durch die Anwendung entsprechender kombinierter Zeitgesetze für instantane oder progressive Nukleation und 2D- oder 3D-Wachstum.

Der Stromverlauf der PEDOT(ClO_{4, aq})-Abscheidung deutet durch den Stromabfall auf eine Massentransport-kontrollierte Reaktion, die durch die Cottrell-Gleichung beschrieben werden kann, jedoch fällt der Strom nicht mit $t^{0,5}$ ab. Wie in Abschnitt 2.2 bereits erläutert, ist die oxidative Polymerisation keine einzeln ablaufende Reaktion, sondern wird von der parallel ablaufenden Polymeroxidation begleitet.

Licona-Sánchez *et al.*^[75] haben ähnliche Stromtransienten für die PPy(SO₄)-Abscheidung gefunden. Zur theoretischen Beschreibung haben sie ein Modell^[76] übernommen, welches für die Kobaltabscheidung mit simultaner Wasserstoffreduktion entwickelt wurde und den Strom als Summe zweier Teilprozesse beschreibt (Gl. 56).

$$I(t) = (I_{3D}(t) + I_{ox}(t)) \cdot \theta(t) = \left(\frac{P_0}{\sqrt{t}} + P_1 \right) \left(1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp[-P_3 t]}{P_3} \right) \right] \right) \quad (56)$$

Der erste Stromanteil, $I_{3D}(t)$, repräsentiert dabei die Bildung der neuen Phase – des Polymerfilms – (durch mehrfache hemisphärische 3D-Nukleation) wobei das Wachstum unter Massentransport-Kontrolle erfolgt. Die zweite Reaktion, die Polymeroxidation, erfolgt parallel, ist aber auf die neu gebildete Oberfläche, gegeben durch den Bedeckungsgrad, $\theta(t)$, beschränkt und trägt mit $I_{ox}(t)$ zum Gesamtstrom $I(t)$ bei. Die erste Reaktion kann durch die Cottrell-Gleichung, deren Parameter in P_0 , Gl. 57.a, zusammengefasst sind und die zweite durch ein Zeitgesetz pseudo-nullter Ordnung, P_1 , Gl. 57.b, beschrieben werden. Der Bedeckungsgrad wird durch die Parameter P_2 und P_3 bestimmt, welche durch Gl. 57.c und d gegeben sind.

$$\left. \begin{aligned} P_0 &= z_p F A c_p \sqrt{\frac{D}{\pi}} \\ P_1 &= z_{ox} F A \sqrt{\frac{2c_p M}{\pi \rho}} k_{ox} \\ P_2 &= N_0 \pi D \sqrt{\frac{8\pi c_p}{\rho}} \\ P_3 &= k_{nuc} \end{aligned} \right\} \quad (57.a-d)$$

Das Produkt $z_{ox}F$ ist die für die Polymeroxidation nötige molare Ladung (pro Monomereinheit) und k_{ox} die dazugehörige Geschwindigkeitskonstante. Der Quotient M/ρ (Molmasse und Dichte) entspricht dem molaren Volumen des Polymerfilms. k_{nuc} und N_0 sind die Nukleationsrate und die anfängliche Flächendichte der aktiven – oxidierbaren – Zentren. Die weiteren Symbole haben ihre gewöhnliche Bedeutung. Führt man eine Kurvenanpassung durch, so erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Der Diffusionskoeffizient ist in der üblichen Größenordnung^[77], ca. eine Größenordnung kleiner als Olivier *et al.* in Acetonitril ($6,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) gefunden haben.^[78] N_0 und k_{nuc} sind um ca. 2 Größenordnungen kleiner als die für PPy(SO₄) gefundenen Werte.^[75]

Tabelle 1. Aus Gl. 56 und 57 erhaltene Parameter zur Beschreibung des Stromes bei der PEDOT(CIO₄,aq)-Herstellung.

mit $z_{Ox} = 1/3$, $\rho_{PEDOT} = 1,334 \text{ g/cm}^3$, $M_{EDOT} = 142,14 \text{ g/mol}$

PEDOT(CIO ₄ ,aq)	$D_{EDOT} / \text{cm}^2/\text{s}$	N_0 / cm^{-2}	$k_{ox} / \text{mol}/(\text{cm}^2\text{s})$	k_{nuc} / s^{-1}
Niedrig-G-Filme	$(6,1 \pm 0,6) 10^{-6}$	$(2,8 \pm 0,5) 10^{-6}$	$(3 \pm 2) 10^{-9}$	$13,0 \pm 5,7$
Hoch-G-Filme	$(5,1 \pm 1,4) 10^{-6}$	$(3,0 \pm 1,0) 10^{-6}$	$(4 \pm 2) 10^{-9}$	$11,2 \pm 7,0$

Abb. 14 vergleicht den experimentellen und den gefitteten Stromverlauf für die Polymerisation von PEDOT(CIO₄,aq)-Filmen sowie die einzelnen Stromkomponenten und zeigt den Verlauf des Bedeckungsgrades. Beide (Summen-) Ströme zeigen eine gute Übereinstimmung. Im Gegensatz zur PPy(SO₄)-Herstellung^[75] ist der Stromanteil der Polymerisation für PEDOT(CIO₄) zu Beginn deutlich größer als der Oxidationsanteil, fällt aber auch mit zunehmendem Reaktionsverlauf unter diesen ab. Der Oxidationsstrom folgt dem Verlauf des Bedeckungsgrades und wird nach ca. 10 s konstant, wobei der Bedeckungsgrad 100 % erreicht. Vergleiche mit Ergebnissen von Pigani *et al.*^[70] legen nahe, dass die Monomerkonzentration und damit die Diffusion der Monomereinheiten zur Elektrode geschwindigkeitsbestimmend sind.

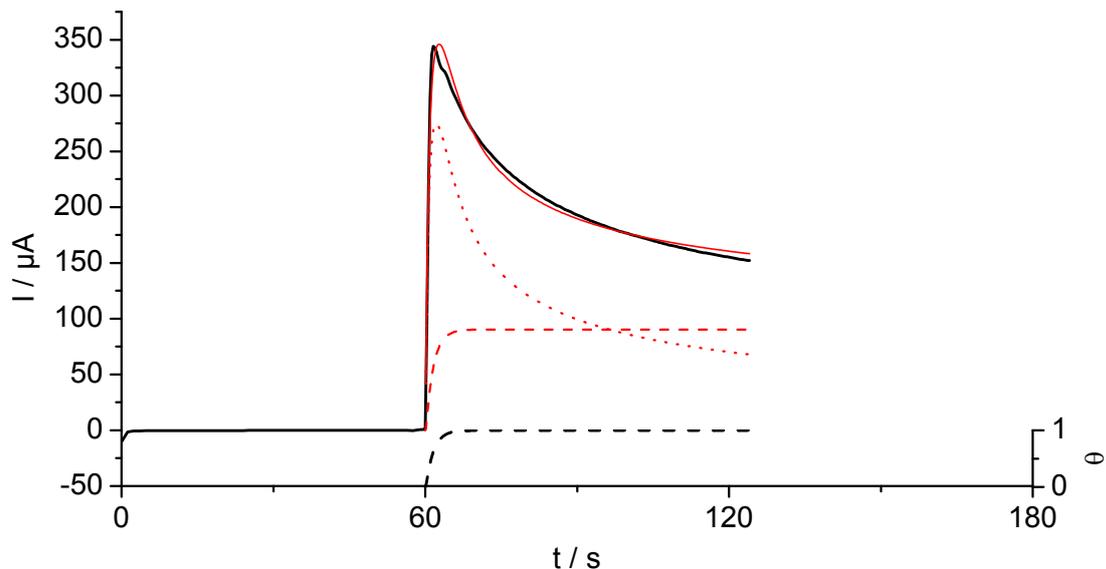


Abb. 14. Stromverlauf der (—) PEDOT(CIO₄)-Polymerisation aus wässrigem Elektrolyten sowie der Fit des (—) Gesamtstromes (I), des (••) Polymerisations- (I_{3D}) und (- -) Polymeroxidations- (I_{ox}) Teilstroms und des (- -) Bedeckungsgrades nach Gl. 56.

5 Auswertung

Für die anderen Polymerabscheidungen wurde das Modell nach Chmielewski *et al.*^[79] verwendet. Dieses beschreibt den Strom durch einen kapazitiven Anteil (I_c) und zwei Abscheidungsterme für die instantane Nukleation mit ladungskontrolliertem 2D- bzw. 3D-Wachstum (I_{i2Dc} , I_{i3Dc}):

$$I(t) = I_c + I_{i2Dc} + I_{i3Dc} = I_{DL} e^{-\frac{t}{\tau}} + at \left(e^{-bt^2} \right) + c \left(1 - e^{-dt^2} \right) \quad (58)$$

Dabei sind I_{DL} und τ der maximal fließende kapazitive Strom und die entsprechende Zeitkonstante. Die weiteren Parameter sind durch Gl. 59.a-d gegeben:

$$\begin{aligned} a &= 2\pi n \frac{M}{\rho} h F A N_{0,2D} k_2^2 \\ b &= \pi N_{0,2D} \frac{M^2}{\rho^2} k_2^2 \\ c &= n F A k_{32} \\ d &= \pi \frac{M^2}{\rho^2} N_{0,3D} k_{31}^2 \end{aligned} \quad (59.a-d)$$

Dabei sind k_2 , k_{31} , k_{32} die Geschwindigkeitskonstanten für das 2D, das laterale 3D- und das vertikale 3D-Wachstum. Im Folgenden wird die Annahme getroffen, dass das 3D-Wachstum in alle Raumrichtungen gleich schnell erfolgt ($k_{31} = k_{32}$). h ist die Höhe der 2D-Keime, $N_{0,2D}$ und $N_{0,3D}$ sind die Flächendichten der Keime für das 2D- bzw. 3D-Wachstum zu Beginn der Abscheidung. Die anderen Symbole haben ihre übliche Bedeutung.

Die durch Kurvenanpassung ermittelten Parameter sind in Tabelle 7 (Anhang 7.3) aufgelistet. Das Produkt $N_{0,2D} k_2^{2,12}$ in der Größenordnung von 10^{-11} - 10^{-9} mol²/(cm⁶s²), und die laterale Geschwindigkeitskonstante k_{32} (10^{-9} bis 10^{-10} mol/cm²s) steigen mit dem Abscheidungspotential während die 3D-Anfangskeimdichte, $N_{0,3D}$, mit ca. 5×10^{12} cm⁻² potentialunabhängig ist. Nimmt man an, dass auch $N_{0,2D}$ potentialunabhängig ist, so nehmen alle Geschwindigkeitskonstanten mit dem Potential zu, was zu erwarten ist.

¹² $N_{0,2D} k_2^2$ wurde aus Gl. 59.b bestimmt. Danach ist eine Abschätzung der 2D-Keimhöhe, h , nach Gl. 59.a möglich.

Im Gegensatz dazu nehmen die Höhen der 2D-Keime mit steigendem Potential ab. Sie reichen von ca. 4 nm (PEDOT(SO₄), $E_{pol}/E_{dep} = 0,6/1,1$ V) bis ca. 1126 nm (PEDOT(SO₄), $E_{pol}/E_{dep} = 0,0/0,9$ V), wobei letztere deutlich größer als die Filmdicken sind.

Die entsprechenden berechneten Ströme und Teilströme sind in Abb. 15 für PEDOT(ClO_{4,AN})⁻, PEDOT(PO₄)⁻ und PEDOT(SO₄)-Filme bei einem Abscheidungspotential von 1,0 V gezeigt. Für jedes Anion wird eine anderer Kurvenverlauf gefunden, gleiches gilt, wie bereits oben beschrieben, für den Wechsel des Elektrolyten (siehe auch Abb. 14 für PEDOT(ClO_{4,aq})). Dem entsprechend weisen die Teilströme für die drei Filme (Abb. 15) unterschiedliche Verläufe auf.

Für PEDOT(ClO_{4,AN})-Filme dominiert zu Beginn der Abscheidung das 3D-Wachstum (I_{3Dc}). Dieser Stromanteil wird nach ca. 40 s konstant, so dass die für größere Zeiten das 2D-Wachstum dominiert.

Bei PEDOT(PO₄)-Filmen tritt das 3D-Wachstum zu Beginn nur in geringem Maße auf, hier dominiert I_{2Dc} , welches bei ca. 45 s ein Maximum aufweist. Der Anteil des 2D-Wachstums fällt anschließend wieder auf 0 ab. Mit zunehmender Abscheidung tritt das 3D-Wachstums (I_{3Dc}) in den Vordergrund, wobei es am Ende der Abscheidung allein zum Strom beiträgt.

Bei PEDOT(SO₄)-Filmen dominiert mit dem Beginn der Abscheidung das 3D-Wachstum. Das 2D-Wachstum läuft parallel dazu ab und erreicht ein Maximum bei ca. 110 s.

Vergleicht man Hoch- und Niedrig-G-Filme miteinander, so zeigt sich bei PEDOT(PO₄)-Filmen nur eine Verschiebung des Maximums von I_{2Dc} und I_{3Dc} trägt entsprechend später allein zum Filmwachstum bei. Bei PEDOT(SO₄)-Filmen ist der Stromanteil des 3D-Wachstums deutlich kleiner, so dass I_{2Dc} nun zu allen Zeiten dominiert.

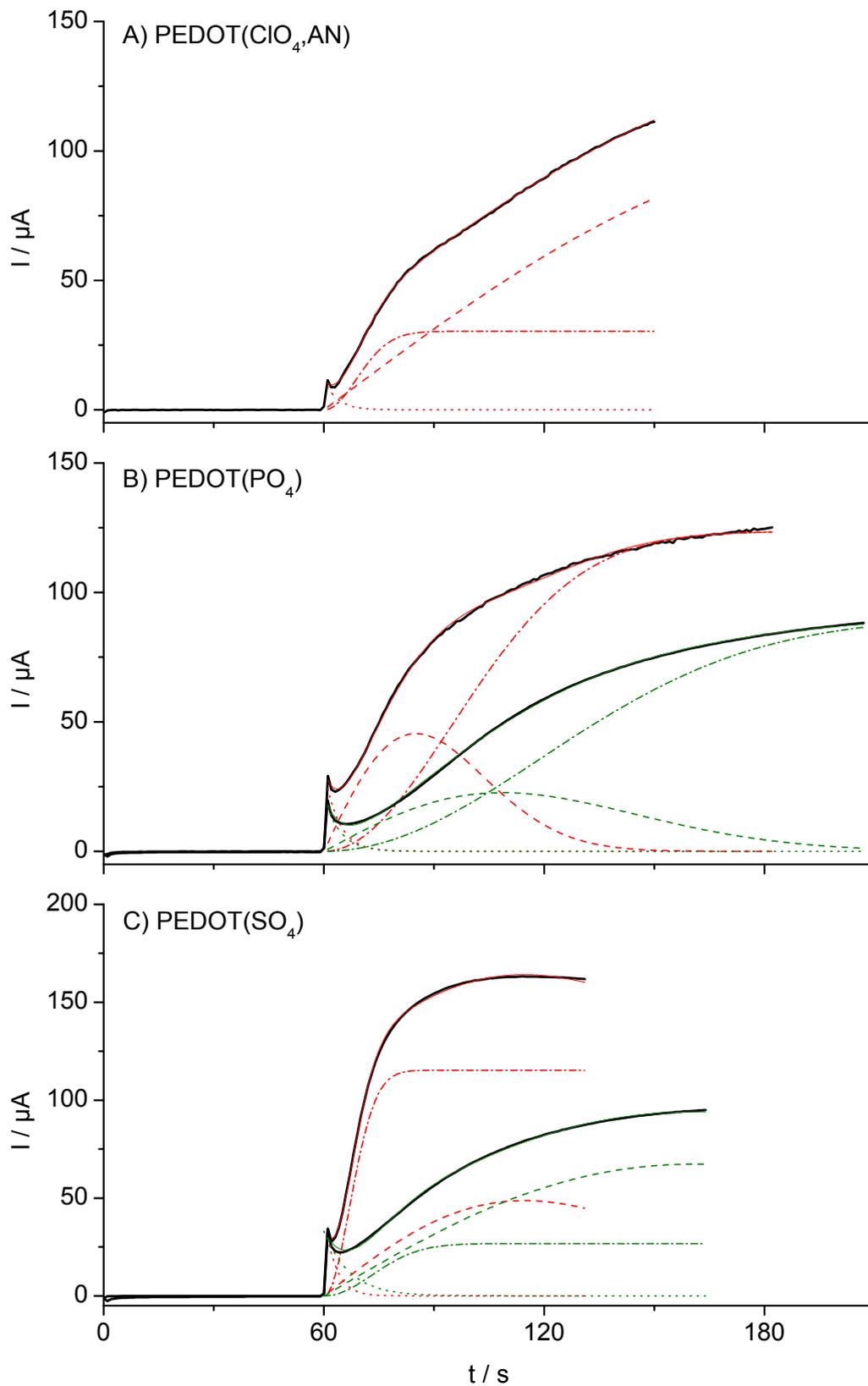


Abb. 15. Experimentelle und gefittete Stromverläufe für die Herstellung von PEDOT-Filmen ($E_{dep} = 1,0\text{ V}$), sowie die Teilströme nach Gl. 58.

(—) experimenteller Strom, sowie theoretische Ströme für (—) Niedrig-G- Filme und (—) Hoch-G-Filme. Die Teilströme sind in der entsprechenden Farbe des theoretischen Stromes gegeben durch

(••) I_c ; (--) I_{2Dc} und (•-) I_{3Dc} .

Nach dem Chmielewski-Modell (Gl. 58) kann man folgenden Schluss ziehen. Im Falle des PEDOT(PO₄)-Films ist die Filmbildung durch ein 2D-Wachstum gekennzeichnet. Dieser wird mit zunehmender Abscheidung vollständig durch das 3D-Wachstum abgelöst. Für PEDOT(SO₄)-Filme treten beide Wachstumsarten nebeneinander auf, wobei das 3D-Wachstum dominiert. Für PEDOT(ClO_{4,AN})-Filme ist der Beginn durch ein 3D-Wachstum gekennzeichnet, welches mit fortschreitender Abscheidung vom 2D-Wachstum überlagert wird.

5.1.2 Resonanzfrequenz und Dämpfung

Mit zunehmendem Abscheidungspotential nimmt die Abscheidungsrate der Polymerisation ($-\Delta f/\Delta t$) zu. Abb. 16 zeigt Verläufe der Änderung der Resonanzfrequenz und der Dämpfung, bezogen auf den Zeitpunkt $t = 60$ s. Für die Darstellung wurden die Abscheidezeiten normiert. Die Vorpolarisation ($0 \leq t < 60$ s) erfolgt bei $-0,25 \leq \tau < 0$ und die Abscheidung bei $0 \leq \tau \leq 1$ ($60 \text{ s} \leq t \leq t_{max}$). Für alle Filme zeigt sich ein Abfall der Resonanzfrequenz auf ca. -10 kHz, welche durch die Abscheidung der Filme hervorgerufen wird.

Die Resonanzfrequenzänderung ist proportional zur Filmmasse (vgl. Sauerbrey-Gleichung, Gl. 27, S. 25) und ist durch zwei Abschnitte gekennzeichnet (Abb. 16.A-C). Der erste Abschnitt zu Beginn der Filmabscheidung ist dabei vom Abscheidungspotential abhängig. Für kleine Potentiale (0,9 V) erfolgt die Filmbildung nur langsam und nimmt mit der Zeit zu. Aufgrund des geringen Potentials ist die Polymerisation kinetisch kontrolliert und die Bildung von Oligomeren erfolgt nur langsam. Erst wenn höherkettigere Oligomere gebildet wurden, kann die Polymerisation schneller erfolgen, da deren Oxidationspotential geringer ist. Auch kann der katalytische Effekt des Polymerfilms zur Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit beitragen (vgl. Abschnitt 2.2.1). Mit steigendem E_{dep} kann die Oxidation von Monomeren und kurzkettigen Oligomeren leichter erfolgen, so dass sich diese Anlaufphase verkürzt. Bei hohen Potentialen (1,1 V) treten schließlich die höchsten Abscheidungsraten zu Beginn der Polymerisation auf. Der zweite Abschnitt ist durch ein konstantes Wachstum der Filme gekennzeichnet.

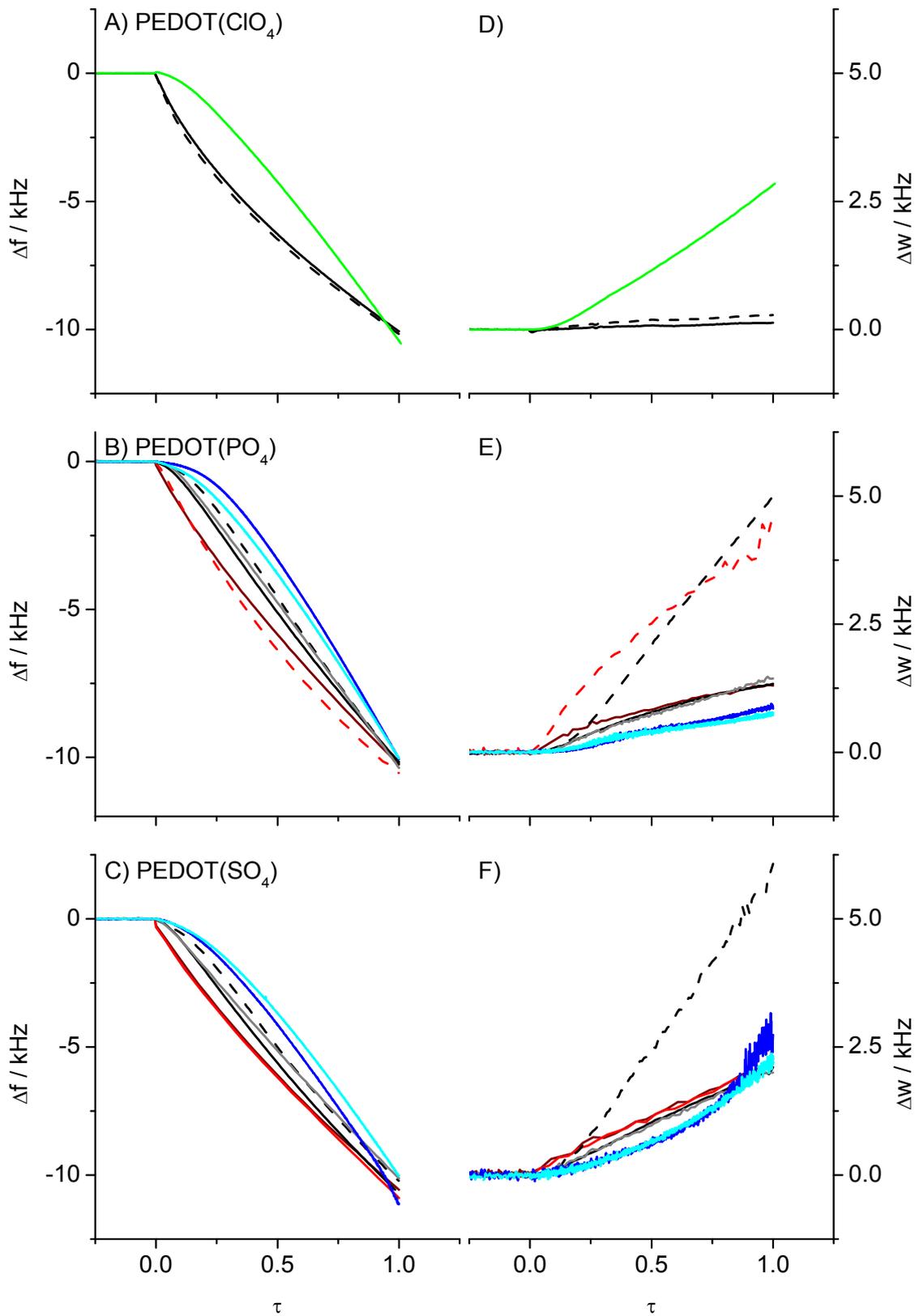


Abb. 16. Verlauf der Resonanzfrequenz- und Dämpfungsänderung ($\Delta f, \Delta w$) bei der Herstellung von PEDOT-Filmen bei verschiedenen Vorpolarisations- und Abscheidungspotentialen.

in (A): (—) PEDOT(ClO_{4,AN})- und (---) PEDOT(ClO_{4,aq})-Film, $E_{pol}/E_{dep} = 0,0/1,0$ V; in (B) und (C): (—) 0,0/0,9 V, (—) 0,6/0,9 V, (---) 0,0/1,0 V, (—) 0,6/1,0 V, (—) 0,0/1,1 V und (---) 0,6/1,1 V. (---) Filme mit kleinem Schermodul (Niedrig-G-Filme) und (—) großem Schermodul (Hoch-G-Filme).

Der Vergleich zwischen PEDOT(CIO_{4,aq})- und PEDOT(CIO_{4,AN})-Filmen (Abb. 16.A) zeigt, dass das Lösungsmittel die Filmbildungsgeschwindigkeit in ähnlicher Weise beeinflussen kann. Hier wird die Filmbildung durch Löslichkeit und Stabilität der Zwischenprodukte gesteuert.

Die Dämpfung ist ein Maß für die Steifigkeit oder Rauigkeit der Filme. Als Faustregel gilt: je kleiner die Dämpfungsänderung ist, desto starrer oder glatter sind die Schichten. Die Dämpfung (Abb. 16.D-F) steigt bei der Herstellung der PEDOT-Filme leicht an, wobei der Anstieg weitgehend linear mit der Zeit ist. Für PEDOT(CIO_{4,aq})-Filme fällt der Anstieg mit ca. 275 Hz am Geringsten aus, etwas größer sind die Dämpfungsänderungen für PEDOT(PO₄)-Filme mit ca. 1100 Hz. PEDOT(SO₄)-Filme sowie die PEDOT(CIO_{4,AN})-Filme, weisen die größten Dämpfungsänderungen mit ca. 2200 Hz bzw. 2800 Hz auf.

Weiterhin zeigen einige Filme deutlich höhere Dämpfungsänderungen (gestrichelte Linien) und wurden als Niedrig-G-Filme identifiziert (siehe S. 68). Für die PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme weisen diese drei- bis vierfach höhere Werte auf als vergleichbare Hoch-G-Filme ($E_{pol}/E_{dep} = 0,0/1,0$ V). Wie bereits oben geschrieben, werden bei der Filmabscheidung meist die Hoch-G-Filme erhalten, so dass nicht für alle Abscheidungsbedingungen (E_{pol}/E_{dep}) beide Modifikationen gefunden wurden. Für die Charakterisierung der Filme (Abschnitte 5.2 und 5.3) wurde ein einheitliches Abscheidungspotential von 1,0 V ($E_{pol} = 0,0$ V) gewählt, welches eine gute Filmbildung gewährleistet und bei dem noch keine Überoxidation auftritt.^[70] Somit standen für diese Bedingungen genügend Messreihen zur Verfügung, um die Aufteilung in die beiden Modifikationen vorzunehmen. Für andere Abscheidungsbedingungen wurde diese Aufteilung aufgrund von Zeitgründen nicht weiter untersucht. Sie sollten aber auch bei diesen auftreten. Für PEDOT(PO₄)-Filme wurde so nur die Niedrig-G-Form beobachtet (E_{pol}/E_{dep} von 0,6/1,1 V).

Mit dem Wechsel von der Polymerisationslösung zum monomerfreien Elektrolyten für die anschließende Reduktion kann es zu geringen Änderungen der Resonanzfrequenzen und Dämpfungen kommen. Beim Wechsel von Acetonitril zu Wasser hingegen ist eine deutliche Erhöhung der Dämpfung um ca. 2870 Hz zu beobachten. Dieser Sprung resultiert aus den unterschiedlichen Dichten und Viskositäten der beiden Lösungsmittel und ist etwas größer als der theoretische Wert

von 2057 Hz (Gl. 32, S. 26). Dies zeigt, dass die QCM u.a. auch zur Bestimmung von Dichten und Viskositäten von Flüssigkeiten verwendet werden kann.^[47, 80, 81]

5.1.3 Sauerbrey-Korrekturfaktor und Schermodul

Mit der Bestimmung der Schermodule muss der Sauerbrey-Korrekturfaktor, b , bestimmt werden (vgl. Abschnitt 4.2, Gl. 53). Abb. 17 zeigt den Verlauf des b -Faktors während der Polymerisationen. Der Korrekturfaktor ist immer etwas kleiner als eins, was bedeutet, dass die Auswertung nach Sauerbrey die Filmmassen bzw. -dicken überschätzt.

Für die meisten Abscheidungen zeigt b innerhalb der ersten Sekunden starke Schwankungen. In dieser Zeit erfolgt die Bildung löslicher Oligomere, welche sich in der elektrodennahen Elektrolytschicht anreichern, so dass sich deren Viskosität und Dichte ändern kann. Diese Änderungen werden durch die Quarzmikrowaage registriert (siehe Abschnitt 2.4.2.2) und führen bei der Auswertung durch den Auswertalgorithmus zu den genannten Schwankungen (der Algorithmus setzt einen viskoelastischen Film mit endlicher Dicke voraus). Mit der Bildung längererkettigerer Oligomere, welche unlöslich sind und ausfallen, erfolgt dann die lokale Abscheidung des Polymers (Nukleation). Diese Polymerinseln sind in ihrer Zusammensetzung und lateralen Verteilung inhomogen ($0 < \theta < 1$). Der entstehende Polymerfilm ist als sehr rau anzusehen, mit viel eingeschlossenem Elektrolyten. Da die Dichte dieses wasserreichen Films (etwa ρ_l) kleiner ist als die angenommene Filmdichte (ρ_{PEDOT}), liefert der Algorithmus kleine b -Werte. Besonders deutlich zeigt sich dies bei den PEDOT(CIO₄)-Filmen (Abb. 17.A). Mit zunehmendem Bedeckungsgrad werden die viskoelastischen Eigenschaften des aufwachsenden Filmes durch den Polymerfilm bestimmt. Die Rauigkeit nimmt ab, so dass der Anteil an eingeschlossenem Wasser fällt und der b -Faktor steigt.

Mit vollständiger Bedeckung ($\theta = 1$) der Elektrode mit Polymer (bei $E_{dep} = 1,0$ V ca. 10 s, vgl. Abb. 14) werden die viskoelastischen Eigenschaften nun durch das Dickenwachstum des Polymerfilms bestimmt. In dieser Phase des Filmwachstums nimmt b leicht ab. Dies kann auf eine Änderung der Filmzusammensetzung, und damit dessen Dichte deuten, was wiederum die viskoelastischen Eigenschaften des Films beeinflusst.

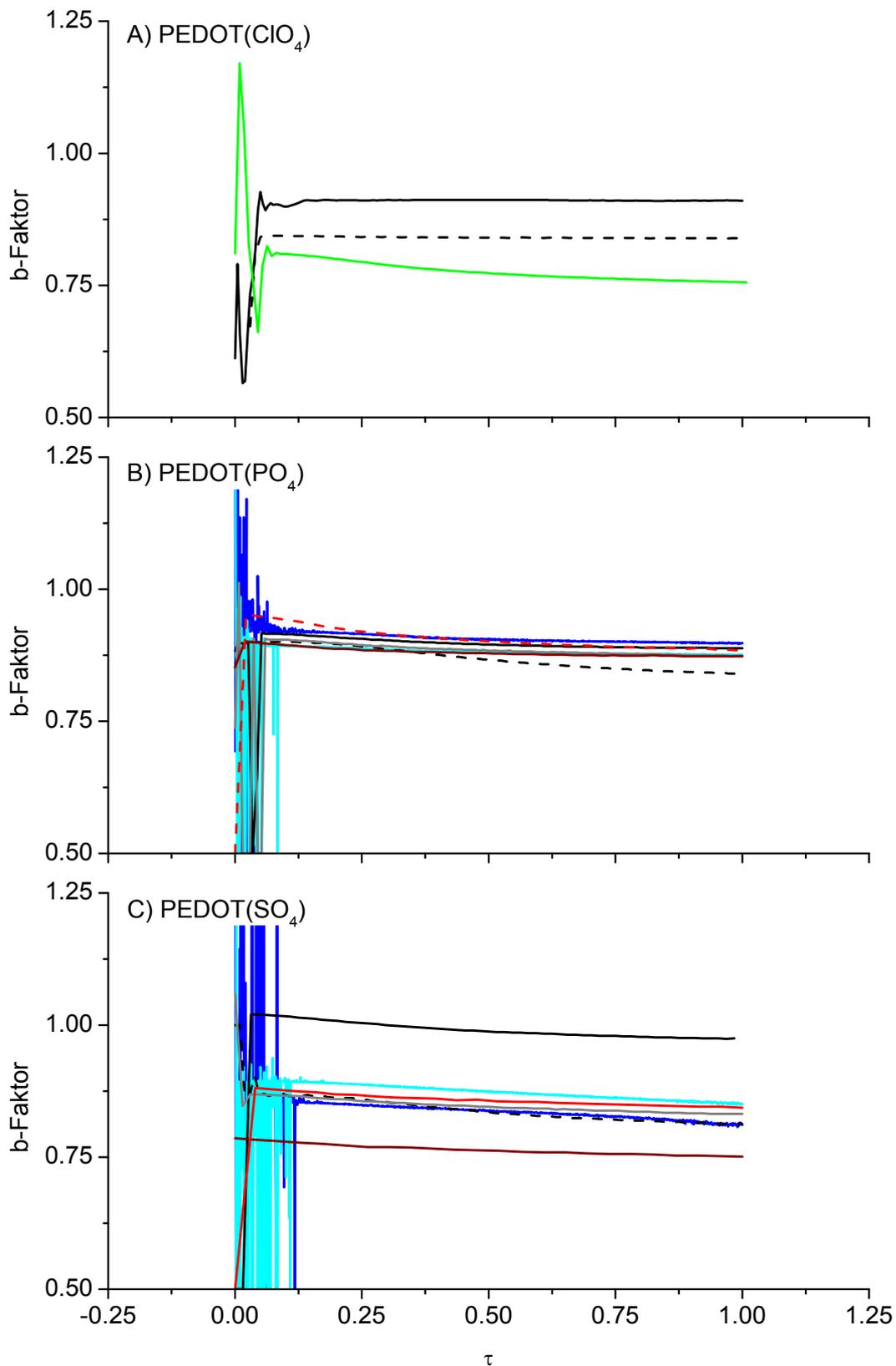


Abb. 17. Verlauf des Korrekturfaktors b während der Herstellung von PEDOT-Filmen bei verschiedenen Vorpolarisations- und Abscheidungspotentialen.

in (A): (—) PEDOT(ClO_{4,AN})- und (---) PEDOT(ClO_{4,aq})-Film, $E_{pol}/E_{dep} = 0,0/1,0$ V; in (B) und (C): (—) 0,0/0,9 V, (—) 0,6/0,9 V, (---) 0,0/1,0 V, (—) 0,6/1,0 V, (—) 0,0/1,1 V und (- -) 0,6/1,1 V. (---) Filme mit kleinem Schermodul (Niedrig-G-Filme) und (—) großem Schermodul (Hoch-G-Filme).

Nur für PEDOT(CIO_{4,aq})-Filme ist dieser Abfall von b so klein, so dass hier von einer zeitlich konstanten Zusammensetzung der Filme ausgegangen werden kann, was für kompakte Filme spricht. Für PEDOT(CIO_{4,AN})-Filme, und PEDOT(PO₄)-Filme wird die Abnahme von b mit zunehmender Polymerisation geringer, so dass für dickere Filme eine konstante Zusammensetzung wahrscheinlich ist. PEDOT(SO₄)-Filme zeigen hingegen eine kontinuierliche Abnahme von b , was auf einen weiteren Einbau von Wasser hindeutet.

Vergleicht man Niedrig-G- und Hoch-G-Filme, so besitzen die Niedrig-G-Filme b -Werte, die ca. 0,1 kleiner sind. Somit ist von einem höheren Wassergehalt dieser Filme auszugehen. Mit höherem Wassergehalt sollten die Filme viskoser und die Schermodule niedriger sein. Dass dem so ist, zeigt bereits die die Bezeichnung „Niedrig-G-Filme“ (vgl. Abb. 18).

Für PEDOT(CIO₄)-Filme ist b bei der Abscheidung aus Acetonitril-Lösungen zu jedem Zeitpunkt der Abscheidung kleiner als bei der Abscheidung aus wässrigen Lösungen. Dies resultiert aus der geringeren Dichte von Acetonitril gegenüber Wasser. Da sich die Dichte des Polymerfilms aus den Dichten der Einzelkomponenten ergibt, sollte die Dichte von PEDOT(CIO_{4,AN})-Filmen kleiner als die der PEDOT(CIO_{4,aq})-Filme sein. Da für beide die gleiche Dichte angenommen wurde, erfolgt die Korrektur anhand niedriger b -Werte.

Die Beträge der Schermoduli (vgl. Gl. 43, S. 30) sind für die Herstellung der PEDOT-Filme als Funktion der Filmdicke in Abb. 18.A-C abgebildet. Abb. 18.D-F zeigt die entsprechenden Dissipationsfaktoren (Verhältnisse von Verlust- und Speichermodul, siehe Abschnitt 2.5, Gl. 44, S. 31).

Bis zu einer Schichtdicke von ca. 50 nm treten Schwankungen in $|G|$ (bzw. G' und G'') auf, welche ihre Ursache in den schlecht definierten Filmeigenschaften haben, wie sie bereits für b diskutiert wurden. Die Dissipationsfaktoren sind nahe null, so dass die Filme als akustisch dünn betrachtet werden können (siehe Kapitel 2.4.2.1 und 2.4.2.3). Somit ist die Anwendung des dem Auswertalgorithmus' zugrunde liegenden Modells physikalisch nicht sinnvoll.

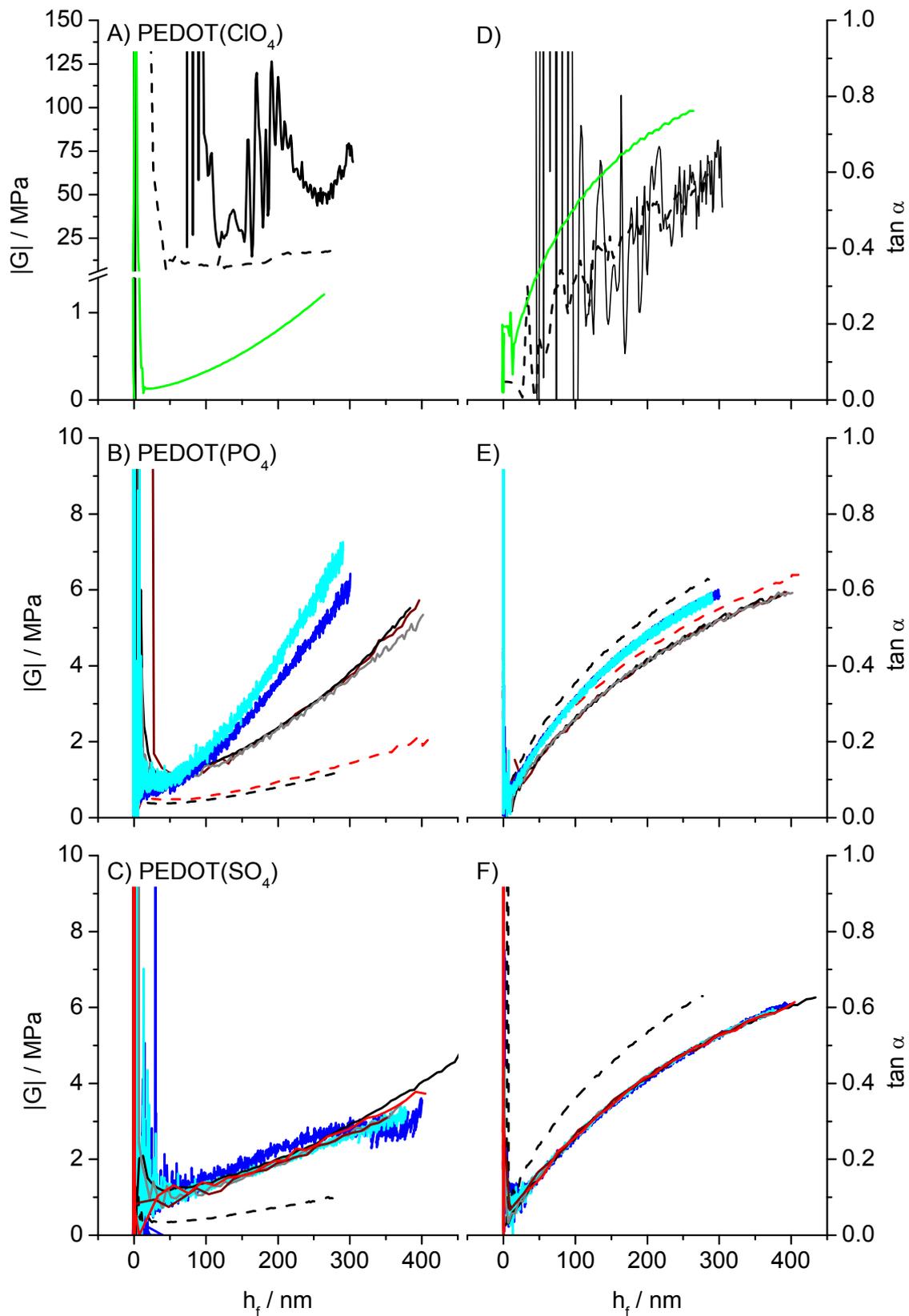


Abb. 18. Verlauf des Betrages des Schermoduls als Funktion der Schichtdicke von verschiedenen PEDOT-Filmen.

in (A): (—) PEDOT(ClO_{4,AN})- und (---) PEDOT(ClO_{4,aq})-Film, $E_{pol}/E_{dep} = 0,0/1,0$ V; in (B) und (C): (—) 0,0/0,9 V, (—) 0,6/0,9 V, (---) 0,0/1,0 V, (—) 0,6/1,0 V, (—) 0,0/1,1 V und (- -) 0,6/1,1 V.
 (- -) Filme mit kleinem Schermodul (Niedrig-G-Filme) und (—) großem Schermodul (Hoch-G-Filme).

Im weiteren Verlauf der Abscheidung steigen die Schermodule mit zunehmender Schichtdicke (bzw. Abscheidungszeit) an. Die Dissipationsfaktoren erreichen Werte zwischen 0,6 und 0,7. Die Filme verhalten sich kautschukelastisch, da Speicher- und Verlustmoduli in derselben Größenordnung liegen und letztere kleiner sind (siehe Abschnitt 2.5). Ein Einfluss des Polarisationspotentials auf die Schermodule ist nicht zu erkennen.

Der Anstieg der Schermodule erfolgt für PEDOT(SO₄)- und Niedrig-G-PEDOT(PO₄)-Filme in etwa linear mit der Filmdicke, während er für Hoch-G-PEDOT(PO₄)- und PEDOT(ClO_{4,AN})-Filme mit fortschreitender Polymerisierung größer wird. Für PEDOT(ClO_{4,aq})-Filme weist $|G|$ größere Schwankungen auf. Ein ähnliches Verhalten haben Köhler *et al.* zu Beginn der Herstellung von PPy(ClO_{4,aq}) beobachtet,^[82] wobei der Schermodul mit 0,6 MPa ca. um eine Größenordnung kleiner ist als für PEDOT-Filme.

Die Schermoduli steigen über den gesamten Abscheidungsverlauf an, d.h., sie zeigen auch bei Filmdicken um 400 nm noch keine Sättigung von $|G|$ (bzw. G' und G''). Eine Sättigung ist für dicke Filme zu erwarten, bei der die Eindringtiefe der Scherwelle, δ_f , kleiner als die Filmdicke, h_f , ist. Demzufolge muss für die hergestellten Filme $\delta_f > h_f$ sein. Dass dem so ist, zeigt eine Abschätzung von δ_f aus den Schermoduli mit Gl. 14 (S. 20). Es ergeben sich Eindringtiefen von einigen Mikrometern (vgl. Abb. 53, Anhang 7.2).

In den vorausgehenden Betrachtungen der Polymerabscheidung wurden bereits zwischen zwei Filmmodifikationen unterschieden, welche als Niedrig-G- und Hoch-G-Filme bezeichnet wurden. Diese Einteilung wurde getroffen, weil sich unter gleichen Polymerisationsbedingungen bei der Auftragung der Schermodule über der Abscheidungszeit bzw. der Filmdicke zwei Kurvenscharen ergaben, die sich deutlich voneinander unterscheiden. Im Falle der PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme waren die Schermodule der Niedrig-G-Modifikationen um ca. 77 % (3,4 MPa) bzw. 72 % (2,3 MPa) kleiner als die der Hoch-G-Modifikationen. Die Aufspaltung in Hoch- und Niedrig-G-Filme zeigt sich bereits durch etwas kleinere Anfangswerte (bei ca. 50 nm) und flachere Anstiege von $|G|$ für die Niedrig-G-Filme.

Die aus wässrigen Lösungen hergestellten Filme weisen höhere Werte für $|G|$ auf als die aus Acetonitril hergestellten Filme. Die höchsten Schermodule erreichen dabei die PEDOT(CIO₄)-Filme mit ca. 18,7 MPa. Der höchste erreichte Wert lag bei ca. 80 MPa (Hoch-G-Modifikation). PEDOT(PO₄)-Filme besitzen mit 4,5 bis 6,7 MPa deutlich kleinere Werte. Diese sind um eine Größenordnung kleiner als für PPy(PO₄)-Filme (aus 0,1 M Phosphorsäure) berichtet wurde (94 MPa).^[83] Etwas kleiner sind die $|G|$ für PEDOT(SO₄)-Filme mit 2,6 bis 4,1 MPa. PEDOT(CIO_{4,AN})-Filme besaßen mit ca. 1,2 MPa die kleinsten Schermodule. Hillman^[84] und Arnau^[85] berichteten Schermodule in der gleichen Größenordnung (0,1 bis 1 MPa) für aus Acetonitril abgeschiedene PEDOT-Filme. Bund und Schneider haben für vergleichbare Filme, die aus trockenem Acetonitril bei etwas höheren Potentialen hergestellt wurden, ca. halb so große Schermodule gefunden.^[66] Unter Verwendung des gleichen Leitsalzes ist somit eine Einstellung des Schermoduls (der viskoelastischen Eigenschaften) des entstehenden Polymerfilmes durch das Mischungsverhältnis zwischen den Lösungsmitteln Wasser und Acetonitril möglich. Dabei steigt das Schermodul mit steigendem Wasseranteil. Ispas *et al.* haben gezeigt, dass bei der Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten PEDOT-Filme mit Schermoduli erhalten werden können, die um den Faktor 100 größer sind.^[86] Ionische Flüssigkeiten stellen Leitsalz und Solvens in einem dar, so dass die Ionen keine Solvathülle besitzen. Die während der Polymerisation eingebauten Anionen können somit stärker mit den oxidierten Zentren des Polymers wechselwirken, was zu den hohen Schermoduli führt.

Abb. 19 zeigt REM-Aufnahmen von PEDOT(CIO₄)-Filmen welche aus Wasser (A) oder Acetonitril (B) abgeschieden wurden, und für die die größten bzw. kleinsten Schermodule gefunden wurden. Die aus Wasser abgeschiedenen Filme weisen eine kompakte Oberfläche auf, die aus kleinen Partikeln besteht. Auf der anderen Seite weisen aus Acetonitril hergestellte Filme eine offenporige, netzartige Struktur auf. Offenporige Filme besitzen eine flexible Struktur, in der einzelne Polymerketten eine große Bewegungsfreiheit besitzen. Damit ist nur eine geringe Kraft nötig, solche Filme zu deformieren, was sich in niedrigeren Schermoduli äußert. Je kompakter die Filme werden, desto eingeschränkter ist die Bewegungsfreiheit einzelner Polymerbereiche oder -ketten, so dass höhere Kräfte für die Deformation nötig sind. Dies spiegelt sich in höheren Schermoduli wieder, wie sie die aus wässrigen Lösungen hergestellten Filme aufweisen. PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme

5 Auswertung

besitzen Filmoberflächen, die denen der PEDOT(ClO₄,AN)-Filme ähnlich sind (siehe Abb. 41.A, S. 113 und Abb. 26, S. 85).

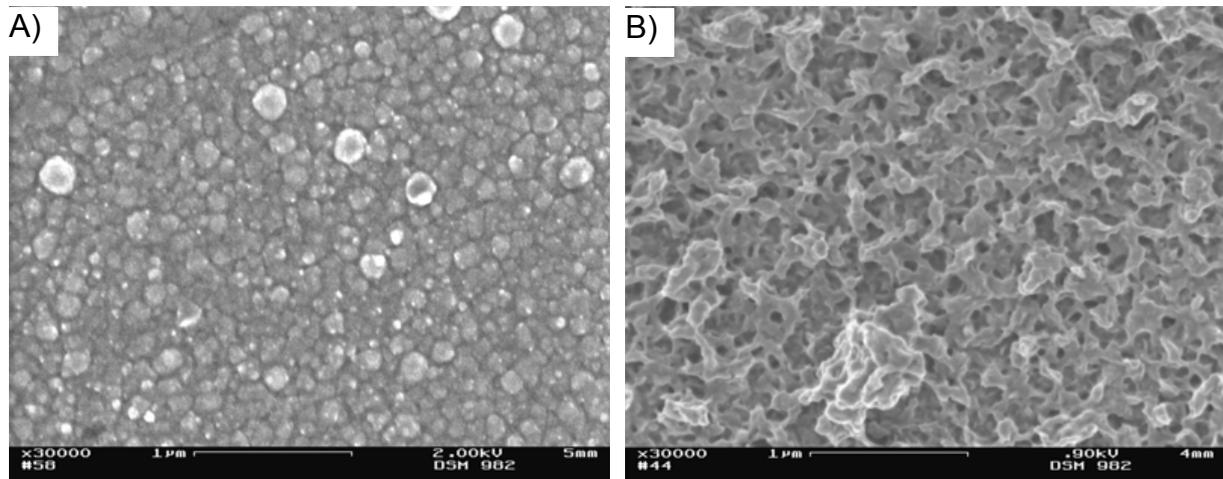


Abb. 19. REM-Aufnahmen von PEDOT(ClO₄)-Filmen hergestellt aus (A) Wasser und (B) Acetonitril.

Das Anion des Leitsalzes, welches bei der Herstellung verwendet wurde, bestimmt ebenfalls die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Filme. Dabei können die Ionen in zwei Gruppen eingeteilt werden. Klasse-I-Anionen, wie ClO₄⁻, BF₄⁻ oder aromatische Anionen wie Tosylat fördern kompakte Filme während Klasse-II-Ionen, wie SO₄²⁻, NO₃⁻ oder Cl⁻ offene Filme erzeugen. [82, 87, 88]

Vergleicht man die Schermoduli von PEDOT-Filmen, die in der Gegenwart unterschiedlicher Leitsalze hergestellt wurden, so nehmen sie in der folgenden Reihenfolge zu: ClO₄⁻(AN) < SO₄²⁺ < H₂PO₄⁻ < ClO₄⁻(aq).

5.1.4 Scheinbar ausgetauschte Molmasse

Abb. 20.A-C zeigt die kombinierten elektrochemischen (Ladung, Q) und QCM-Signale (Filmmasse, m_f) für die Herstellung der verschiedenen PEDOT-Filme. Die m_f - Q -Kurven zeigen alle mit zunehmender Filmabscheidung eine Abweichung vom linearen Verhalten, welches durch die Kombination der Faraday'schen Gesetze mit der Sauerbrey-Gleichung zu erwarten wäre, wobei die Molmasse des abgeschiedenen Stoffes, EDOT, den Anstieg bestimmt (vgl. Gl. 8, S. 16). Die Bestimmung der Filmmasse nach Sauerbrey (Gl. 27, S. 25) ist nach Hillman *et al.* auf den linearen Frequenzabfall nach dem Beginn der Abscheidung beschränkt, bei der der entstehende Polymerfilm noch akustisch dünn ist.^[3] Mit dem weiteren Filmwachstum treten dann durch viskoelastische Effekte Abweichungen auf, die zum Abflachen der m_{fSB} - Q -Kurve führen. Aber auch bei der Verwendung der korrigierten Filmmassen (Abb. 20.A-C) wird kein lineares Verhalten beobachtet.

Eine Ursache des nichtlinearen Verhaltens liegt in der Zusammensetzung des Films. Der Polymerfilm besteht nicht nur aus den verknüpften Monomereinheiten (EDOT), sondern auch aus Anionen und Wasser. Für den Film ergibt sich eine ladungsnormierte scheinbare Molmasse, M_{app}/z , die die Zusammensetzung widerspiegelt. Geht man davon aus, dass sich im Verlauf der Polymerisation die Zusammensetzung ändert, so muss sich auch M_{app}/z ändern. Der normierte zeitliche Verlauf von M_{app}/z ist für die verschiedenen Filme in Abb. 20.D-F wiedergegeben.

Für PEDOT(ClO_4, AN)-Filme (Abb. 20.D) entspricht M_{app}/z zu Beginn der Abscheidung in etwa dem Wert des Monomers (70,1 g/mol, gestrichelte horizontale Linie). Danach steigt der Wert bis zu einem Maximum an und klingt dann auf ca. 83,4 g/mol ab. Dieser Wert ist noch größer als der Wert für einen PEDOT-Film, der zu $1/3$ oxidiert und mit ClO_4^- -Ionen dotiert ist (74,4 g/mol). Wird die Differenz durch den Einbau von Acetonitril verursacht, so ergibt sich für das Maximum ein Solvensanteil von ca. 37 wt% (ca. 7 Acetonitril-Moleküle pro ClO_4^- -Ion), der am Ende auf ca. 11 wt% (ca. 1,5 Acetonitril-Moleküle pro ClO_4^- -Ion) abfällt.

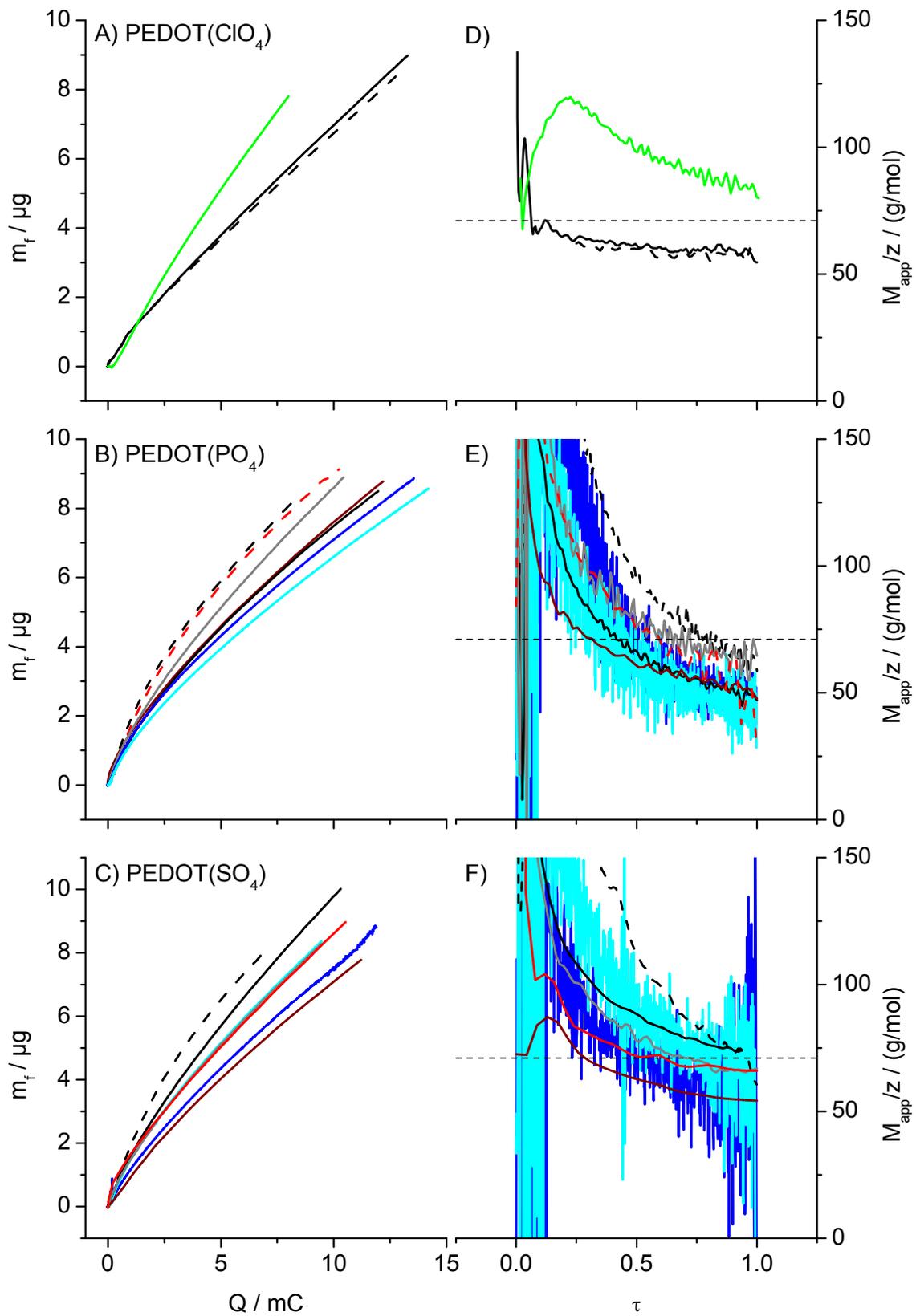


Abb. 20. (A-C) Masse-Ladungs- und (D-F) scheinbar ausgetauschte Molmasse-normierte Zeit-Kurven für die Herstellung von PEDOT-Filmen.

Für Abscheidtparameter siehe Abb. 18. Die horizontalen Linien in (D, E und F) entsprechen der ladungsnormierten Molmasse von EDOT (70,1 g/mol).

Bei PEDOT(ClO_4, aq)-Filmen besitzt M_{app}/z zu Beginn der Abscheidung ein Maximum und fällt steil unter den Wert für reines PEDOT ab und ist während der weiteren Polymerisation annähernd konstant. Legt man wieder einen Oxidationsgrad von 33 % zugrunde, wäre der Solvensanteil zu Beginn der Abscheidung größer als 45 % (mehr als 13 Wassermoleküle pro ClO_4^- -Ion bzw. mehr als 4 pro Monomer). Da M_{app}/z aber unter den Wert für reines PEDOT abfällt, ist eine Aussage über die Zusammensetzung aus diesen Werten nicht mehr möglich. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Stromausbeute kleiner eins ist. Mögliche Ursachen liegen in der Abdiffusion größerer Mengen an Oligomer oder in Nebenreaktionen. Eine der wahrscheinlichsten Nebenreaktionen ist die Zersetzung von Wasser, deren Standardpotential ($E^\circ \approx 1,04 \text{ V}$) sehr nahe dem Polymerisationspotential ($E_{\text{dep}} = 1,0 \text{ V}$) liegt.

Die anderen aus wässrigen Lösungen hergestellten Filme zeigen einen ähnlichen, Abfall von M_{app}/z (Abb. 20.E und F). Zu Beginn der Abscheidung sind die Werte z.T. größer als für den PEDOT(ClO_4, aq)-Film, so dass von noch höheren Wassergehalten auszugehen ist, aber auch hier fallen die Werte unter den eines reinen PEDOT-Films ab. Aus dem Verlauf von M_{app}/z lässt sich somit nur die qualitative Aussage treffen, dass mit zunehmender Abscheidung der Wassergehalt der Filme zurückgeht.

Die PEDOT-Filme wurden nach der Polymerisation reduziert, um sie in einen definierten Zustand (neutral, geringer Anteil an Anionen) zu überführen. Laufen Filmoxidation und -reduktion reversibel ab, kann die geflossene Ladung der Reduktion der der Oxidation gleichgesetzt werden. In Analogie zu potentiodynamischen Messungen von Stromberg *et al.* gilt dann für das Verhältnis der geflossenen Ladungsmengen für Polymerabscheidung, Q_{dep} , und Reduktion, Q_{red} , Gl. 60.^[89]

$$\frac{|Q_{\text{red}}|}{Q_{\text{dep}}} = \frac{Q_{\text{ox}}}{Q_{\text{poly}} + Q_{\text{ox}}} = \frac{\alpha}{z_p + \alpha} \quad (60)$$

Mit $z_p = 2$ ergibt sich der Dotierungsgrad zu:

$$\alpha = 2 \frac{|Q_{\text{red}}|}{Q_{\text{dep}} - |Q_{\text{red}}|} \quad (61)$$

5 Auswertung

Tabelle 2 listet die erhaltenen Dotierungsgrade für die einzelnen Anionen sowie für die verschiedenen Abscheidungspotentiale auf. Die Werte für α liegen im Mittel zwischen 0,1 und 0,25, d.h., dass jede zehnte bis jede vierte Monomereinheit oxidiert vorliegt. Aufgrund der hohen Streuung der Werte ist eine Differenzierung zwischen den Abscheidungsparametern (Gegenion und Abscheidungspotential) schwierig.

PEDOT(CIO_{4,AN})-Filme weisen mit ca. 0,1 die niedrigsten und PEDOT(CLO_{4,aq})-Filme mit 0,28 die höchsten Dotierungsgrade auf. Somit scheint eine hohe Dielektrizitätskonstante höhere Dotierungsgrade zu ermöglichen. Bei aus wässrigen Lösungen hergestellten Filmen steigt der Dotierungsgrad in der Reihenfolge PEDOT(PO₄) (0,17) < PEDOT(SO₄) (0,2) < PEDOT(CIO₄) (0,28). Hier scheint der Dotierungsgrad von Ladung und (hydrodynamischen) Durchmesser der Anionen abzuhängen.

Eine Aussage über die Potentialabhängigkeit des Dotierungsgrades ist aufgrund der Schwankungen nicht möglich.

Tabelle 2. Dotierungsgrade bei der PEDOT-Abscheidung mit verschiedenen Leitelektrolyten.

Potentialregime	ClO ₄ ⁻ (AN)	ClO ₄ ⁻ (aq)	H ₂ PO ₄ ⁻ (aq)	SO ₄ ²⁻ (aq)
0,0/0,9V			0,11 ± 0,01	0,25 ± 0,10
0,0/1,0V	0,09 ± 0,08	0,18 ± 0,06 ^{a)}	0,16 ± 0,08 ^{a)}	0,16 ± 0,09 ^{a)}
		0,38 ± 0,25	0,17 ± 0,06	0,24 ± 0,11
0,0/1,1V			0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01
0,6/0,9V			0,14 ± 0,04	0,14 ± 0,10
0,6/1,0V			0,10 ± 0,01	0,18 ± 0,06
0,6/1,1V			0,15 ± 0,01 ^{a)}	
				0,08 ± 0,08

a) Niedrig-G-Filme

Neben Anionen wird auch Wasser mit in die Schichten eingebaut, entweder als Teil der Hydrathülle der Anionen oder als freies Wasser. Aus den QCM-Messungen kann die Menge an Wasser, die während der Reduktion ausgetauscht wird, abgeschätzt werden. Dazu muss die Differenz der Filmmasse nach der Polymerisierung und der Reduktion, Δm_{QCM} , um die Masse der Anionen korrigiert werden, $m_{A,Q_{red}}$, welche durch Q_{red} gegeben ist.

$$n_{H_2O} = \frac{\Delta m_{QCM} - m_{A,Q_{red}}}{M_{H_2O}} \quad (62)$$

In Abb. 21 sind die Stoffmengenverhältnisse Wassermoleküle zu Anionen, x , als relative Häufigkeiten dargestellt, wobei die Schrittweite zu betragsmäßig größeren Werten größer wird ($|x| < 5,5$: $\Delta = 1$; $|x| < 50,5$: $\Delta = 10$ und $|x| > 50,5$: $\Delta = 50$). Auch hier tritt eine breite Streuung auf. Jedoch kann eine grobe Trennung von Phosphat- und sulfathaltigen Polymerfilmen vorgenommen werden. Für phosphatdotierte Filme ist das Stoffmengenverhältnis negativ (ca. $-3,5 < x < 1,5$), für sulfatdotierte Filme hingegen positiv ($0,5 < x < 10,5$). D.h., bei der Reduktion der PEDOT-Filme wandert Wasser mit den Sulfat-Ionen aus den Filmen ($x > 0$) heraus, wandert aber in den Film, wenn Phosphat ausgebaut wird ($x < 0$).

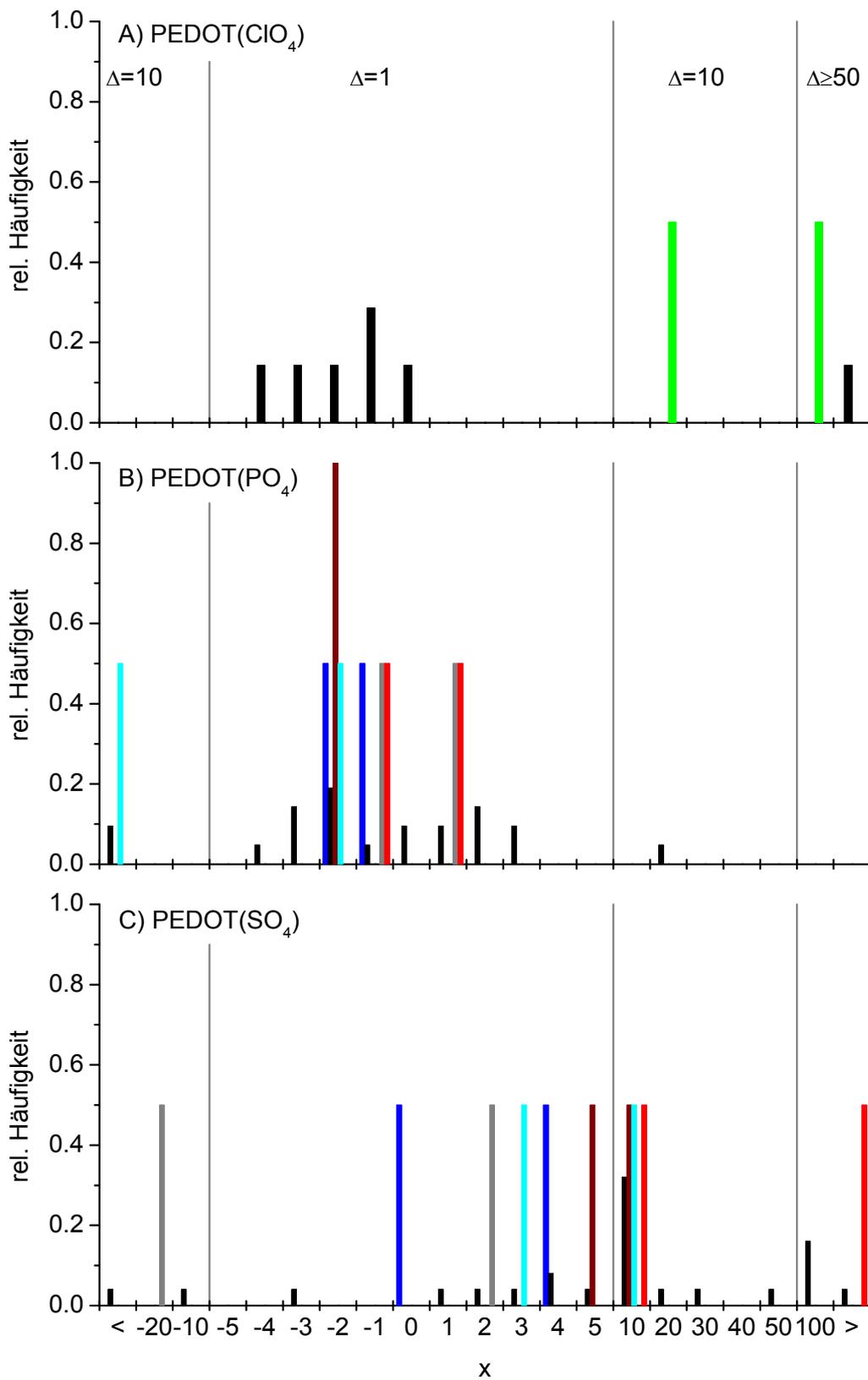


Abb. 21. Relative Häufigkeiten der Stoffmengenverhältnisse Wassermoleküle:Anionen, x .
 in (A): (■) PEDOT(ClO_{4,AN})- und (■) PEDOT(ClO_{4,aq})-Film, $E_{pol}/E_{dep} = 0,0/1,0$ V; in (B) und (C):
 (■) 0,0/0,9 V, (■) 0,6/0,9 V, (■) 0,0/1,0 V, (■) 0,6/1,0 V, (■) 0,0/1,1 V und (■) 0,6/1,1 V.
 Die vertikalen Linien trennen Bereiche unterschiedlicher Schrittweite, Δ (siehe A).

5.2 Filmverhalten in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration

Die Charakterisierung der Filme erfolgte in NaH_2PO_4 - und Na_2SO_4 -Lösungen mit Konzentrationen zwischen 10^{-4} und 10^{-1} M durch cyclovoltammetrische und potentiostatische Experimente. Parallel dazu erfolgten mikrogravimetrische Messungen. Im Wesentlichen verhalten sich die Filme in den beiden Lösungen gleich, so dass hier die Charakterisierung anhand der NaH_2PO_4 -Lösungen erfolgt. Abweichungen im Verhalten in Na_2SO_4 -Lösungen werden an den entsprechenden Stellen diskutiert, ansonsten wird auf die Diagramme im Anhang 7.2 verwiesen.

5.2.1 Cyclovoltammetrie

5.2.1.1 Strom-Potential-Kurven

Abb. 22 und 55 (S. 148) zeigen die Strom-Potential-Kurven für PEDOT-Filme, die in der Gegenwart von (A) Perchlorat (wässrig), (B) Dihydrogenphosphat oder (C) Sulfat hergestellt wurden. Da sich in den Elektrolyten keine elektroaktiven Spezies (für den untersuchten Potentialbereich) befinden, wären Strom-Peaks den Polymerfilmen zuzuordnen. Die CVs zeigen jedoch nur kapazitive Ströme. Aus den CV lassen sich somit keine Rückschlüsse ziehen, ob die Filme oxidiert oder reduziert werden.

Für alle Filme steigt der kapazitive Strom mit zunehmender Elektrolytkonzentration bis zu einer Konzentration von ca. 10^{-2} M an. Für größere Konzentrationen ändert sich der Stromverlauf nicht mehr. Diese Konzentrationsabhängigkeit resultiert aus den unterschiedlichen Leitfähigkeiten verdünnter Elektrolyte.^[90] Es ergeben sich für die Filme differentielle Kapazitäten ($C_{diff} = I/(Av)$) von (PEDOT(ClO_4)) $4,0 \pm 0,1$ mF/cm², (PEDOT(PO_4)) $1,7 \pm 0,1$ mF/cm² und (PEDOT(SO_4)) $1,5 \pm 0,3$ mF/cm² ($v = 10$ mV/s bei $E = 300$ mV und $c = 10^{-2}$ M). Diese sind von den Herstellungsparametern (E_{pol} und E_{dep}) sowie dem verwendeten Elektrolyten unabhängig.

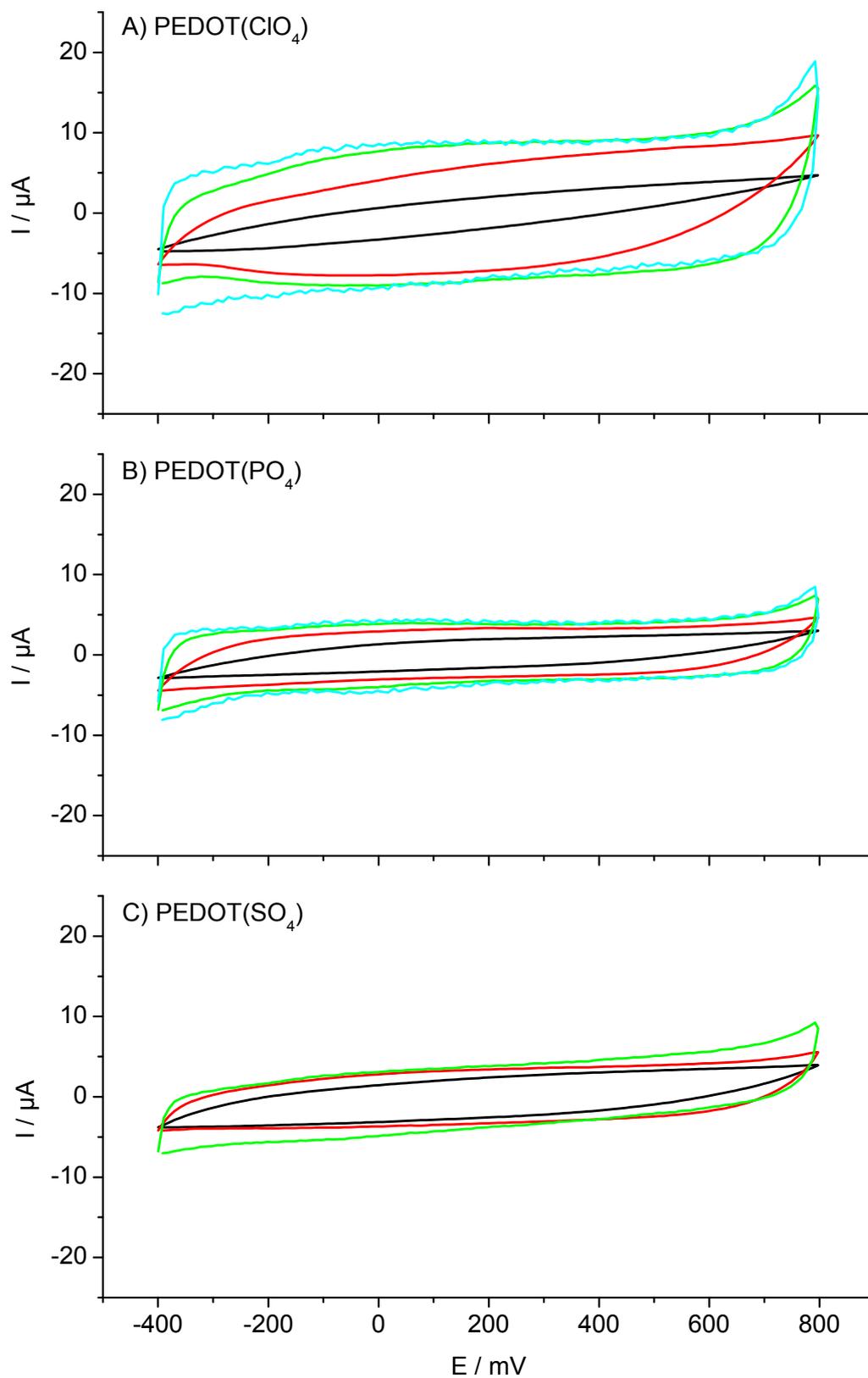


Abb.22. Strom-Potential-Kurven von cyclovoltammetrischen Experimenten verschiedener PEDOT-Filme in NaH₂PO₄-Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) LiClO₄, B) NaH₂PO₄ und C) Na₂SO₄ als Leitsalz verwendet.
NaH₂PO₄-Konzentrationen: (—) 10⁻⁴ M; (—) 10⁻³ M; (—) 10⁻² M; (—) 10⁻¹ M und v=10 mV/s.

5.2.1.2 Resonanzfrequenz und Dämpfung

Abb. 23 und 56 (S. 149) zeigen für die gleichen Experimente die QCM-Daten (Resonanzfrequenz, Δf , und Dämpfung, Δw), wobei diese als Änderung zum ersten Messpunkt des gezeigten Zyklus' angegeben sind.

Für alle Filme zeigt sich im anodischen Lauf ab ca. 0 mV ein Abfall der Resonanzfrequenz, was einer Massenzunahme entspricht (vgl. Abb. 24 bzw. 57) und für die Filme und Elektrolytkonzentrationen in unterschiedlicher Größe erfolgt. Bei der anschließenden Reduktion nimmt die Resonanzfrequenz wieder zu, so dass meist die Ausgangswerte wieder erreicht werden. Eine Besonderheit ist die anfängliche Zunahme der Resonanzfrequenz bei PEDOT(PO₄)-Filmen zu Beginn der Oxidation und der konstante Verlauf zum Ende der Reduktion. Dies deutet darauf hin, dass neben Anionen auch Kationen ein- bzw. ausgebaut werden. Eine genauere Diskussion erfolgt weiter unten an den von Δf und Δw abgeleiteten Größen.

Im Gegensatz zu den CV-Messungen des Stromes kann anhand der QCM-Daten eine Aussage darüber getroffen werden, ob die Filme oxidiert (Frequenzabnahme) oder reduziert (Frequenzzunahme) werden.

Der Verlauf der Dämpfung unterscheidet sich deutlich zwischen den Filmen. Für PEDOT(ClO₄) ändert sich die Dämpfung zwischen reduziertem (-400 mV) und oxidiertem Zustand (800 mV) praktisch nicht ($\Delta w \approx +15 \text{ Hz}$). Auch PEDOT(PO₄)-Filme weisen eine geringe Dämpfungsänderung ($\Delta w \approx +30 \text{ Hz}$) auf, während sie bei PEDOT(SO₄)-Filmen größer ausfällt (bis $\Delta w \approx +80 \text{ Hz}$). In Na₂SO₄-Lösungen sind die Dämpfungsänderungen etwa halb so groß.

Während der Reduktion geht die Dämpfung für PEDOT(ClO₄)-Filme wieder auf die ursprünglichen Werte zurück, während sie für PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme meist weiter ansteigt. Für PEDOT(ClO₄)-Filme sind somit kaum Änderungen der viskoelastischen Eigenschaften zu erwarten, während die anderen Filme weicher werden sollten, was sich in geringeren Schermodulen äußern sollte (siehe Abschnitt 5.2.1.6).

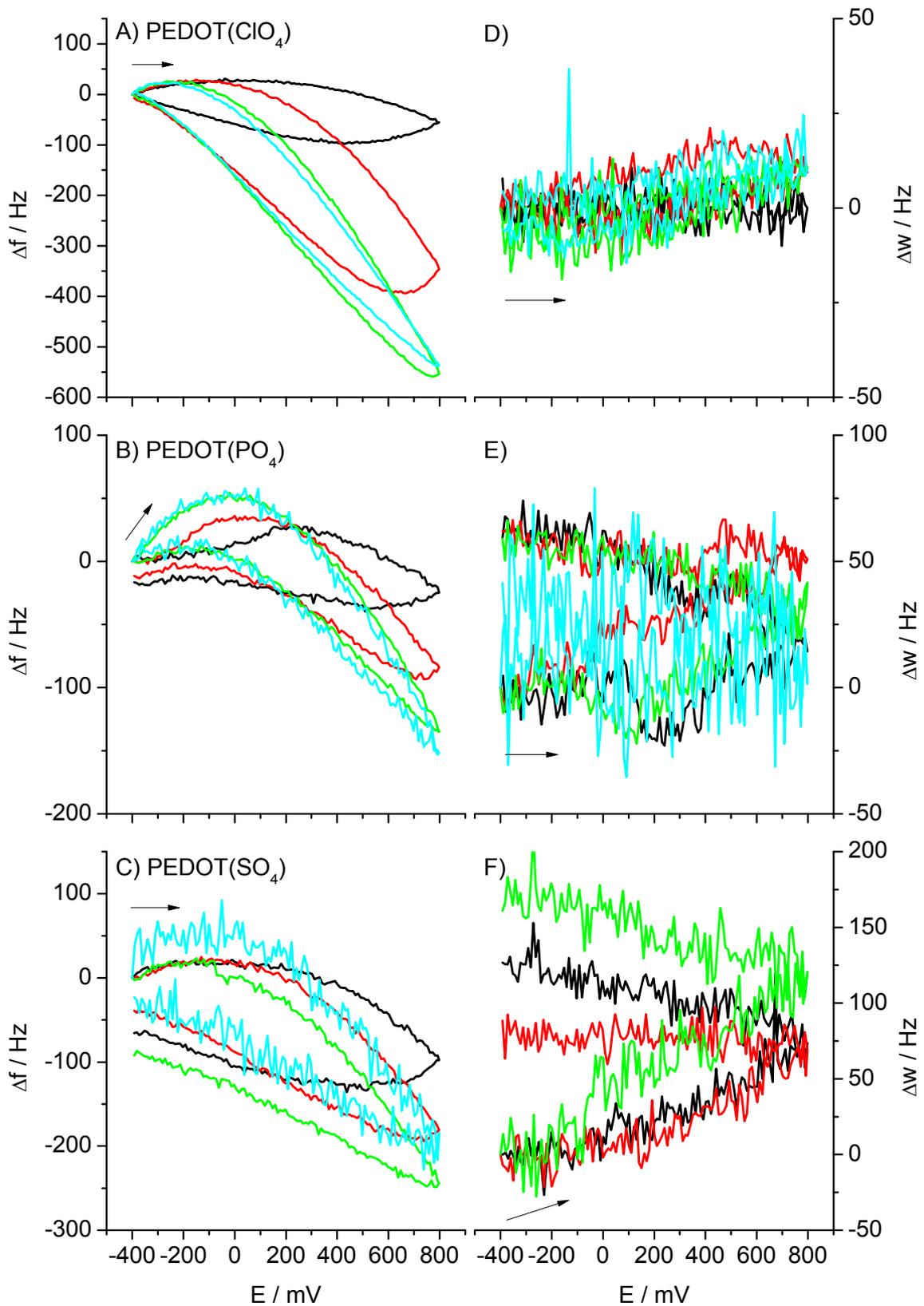


Abb. 23. Verlauf der Resonanzfrequenz- (Δf) und Dämpfungsänderung (Δw) während *cyclovoltammetrischer Experimente* von verschiedenen PEDOT-Filmen in NaH_2PO_4 -Lösungen. NaH_2PO_4 -Konzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s. Der die Pfeile markieren Start und Richtung der Messreihen.

5.2.1.3 Massenänderung der Filme

Die während der cyclovoltammetrischen Experimente auftretenden Massenänderungen sind in Abb. 24 bzw. 57 (S. 150) dargestellt und verlaufen spiegelbildlich zu den Frequenzänderungen (vgl. Sauerbrey-Gleichung, Gl. 27, S. 25). Alle Filme zeigen im anodischen Lauf ab ca. 0 mV eine Massenzunahme, die bis zum Umkehrpotential anhält. Im kathodischen Rücklauf zeigt sich eine Abnahme der Masse. Für verdünnte Elektrolyte wird zu Beginn des Rücklaufs ein weiterer Anstieg der Filmmasse bis zu einem Maximum beobachtet. Dieser wird im Folgenden als anomaler Massenverlauf bezeichnet.

Im anodischen Lauf wird der Film von der Elektrode/Polymer-Grenzfläche aus oxidiert,^[91] so dass positive Ladungszentren entstehen. Diese stoßen einander ab, was zu einer Volumenzunahme, dem so genannten Quellen, führt. Dabei werden die Transportwege (Kanäle ins Innere des Polymers) für die Anionen geöffnet, welche zur Wahrung der Ladungsneutralität von der Polymer/Elektrolyt-Grenzfläche in das Polymer wandern. Durch den Einbau der Anionen kommt es zu einer Zunahme der Masse des Polymerfilms. Je nach Anion kann zusätzlich Wasser mit in den Film eingebracht oder aus diesem verdrängt werden (siehe Abschnitt 5.2.1.4, Wasser-Austauschkoeffizient, S. 90), was ebenfalls einen Einfluss auf die Filmmasse und die viskoelastischen Eigenschaften des Films (Schermodul, siehe Abschnitt 5.2.1.6) hat.^[92] Bei der Reduktion treten die entgegen gesetzten Prozesse auf. D.h., der Film wird von der Elektrode/Polymer-Grenzfläche her reduziert, wobei Anionen aus dem Film wandern und die Filmmasse dementsprechend abnimmt.

Die Zunahme der Filmmasse weist während der Oxidation für die Elektrolyten bis zu einer Konzentration von ca. 10^{-2} M eine Konzentrationsabhängigkeit auf. Ebenso tritt bis zu dieser Konzentration der oben erwähnte anomale Massenverlauf auf, wobei das Maximum mit zunehmender Konzentration in Richtung Umkehrpotential wandert. Dies deutet darauf hin, dass die Kinetik des Ioneneinbaus von deren Konzentration abhängt. Takashima *et al.*^[93] haben ähnliche Effekte für die Deformation von PPy-Filmen in NaCl-Lösungen bei elektromechanischen Experimenten gefunden. Neben der Abnahme der Deformation ging eine kathodische Verschiebung der Redox-Peaks einher, welche sie auf die Konzentrationsabhängigkeit des Redox-Potentials (Nernst-Gleichung) zurückführten. Eine kathodische Verschiebung des Redoxpotentials würde dazu führen, dass Anionen bereits bei niedrigeren

Potentialen eingebaut werden und somit auch die Sättigung eher auftreten müsste. Da dies nicht der Fall ist, kann diese Erklärung ausgeschlossen werden.

Die Konzentration bestimmt aber auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten und somit den Ohm'schen Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Für 10^{-4} M NaH_2PO_4 -Lösungen ist dieser ca. 540 mV ($\kappa = 9,9 \mu\text{S/cm}$, $d = 3$ mm, $I = 4 \mu\text{A}$) und fällt für konzentrierte Lösungen auf vernachlässigbare 8 mV ($c = 10^{-2}$ M, $\kappa = 1,5$ mS/cm) bzw. 2,3 mV ($c = 10^{-1}$ M, $\kappa = 5,4 \mu\text{S/cm}$) ab. Je kleiner die Konzentration ist, desto geringer sind das effektive Potential ($E_{\text{eff}} = E - IR$) und damit die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, die Anzahl der in den Film eingebauten Anionen und somit auch die Massenänderung am Umkehrpotential. Mit der Umkehr der Potentialvorschubrichtung wird zuerst der Ohm'sche Widerstand abgebaut, was zu einem nur langsam abfallenden effektiven Potential führt, so dass auch der Strom nur langsam sinkt (vgl. Abb. 22). In Abb. 25 zeigt sich dies durch einen weiteren Anstieg der Ladung und der Massenzunahme des Films. Mit der Erhöhung der Elektrolytkonzentration verringert sich der Ohm'sche Widerstand und das effektive Potential fällt schneller. Das Maximum wandert in Richtung Umkehrpotential und fällt bei $c \approx 10^{-2}$ M mit diesem zusammen. Für die 10^{-1} M Lösung zeigt Abb. 25, dass die Ladung, bis auf eine kleine Zunahme direkt nach dem Potentialsprung, dem Potentialverlauf folgt. D.h., die Reduktion des Filmes erfolgt praktisch ab dem Umkehrpotential, was durch den Anionenausbau mit einer Massenabnahme einhergeht. Abb. 25 zeigt für den verdünnten Elektrolyten neben dieser Phasenverschiebung auch eine Umwandlung zwischen der Form des Eingangssignals (Dreiecksspannung) und den Antwortsignalen (Masse bzw. Ladung, sinusförmig).

5.2 Filmverhalten in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration

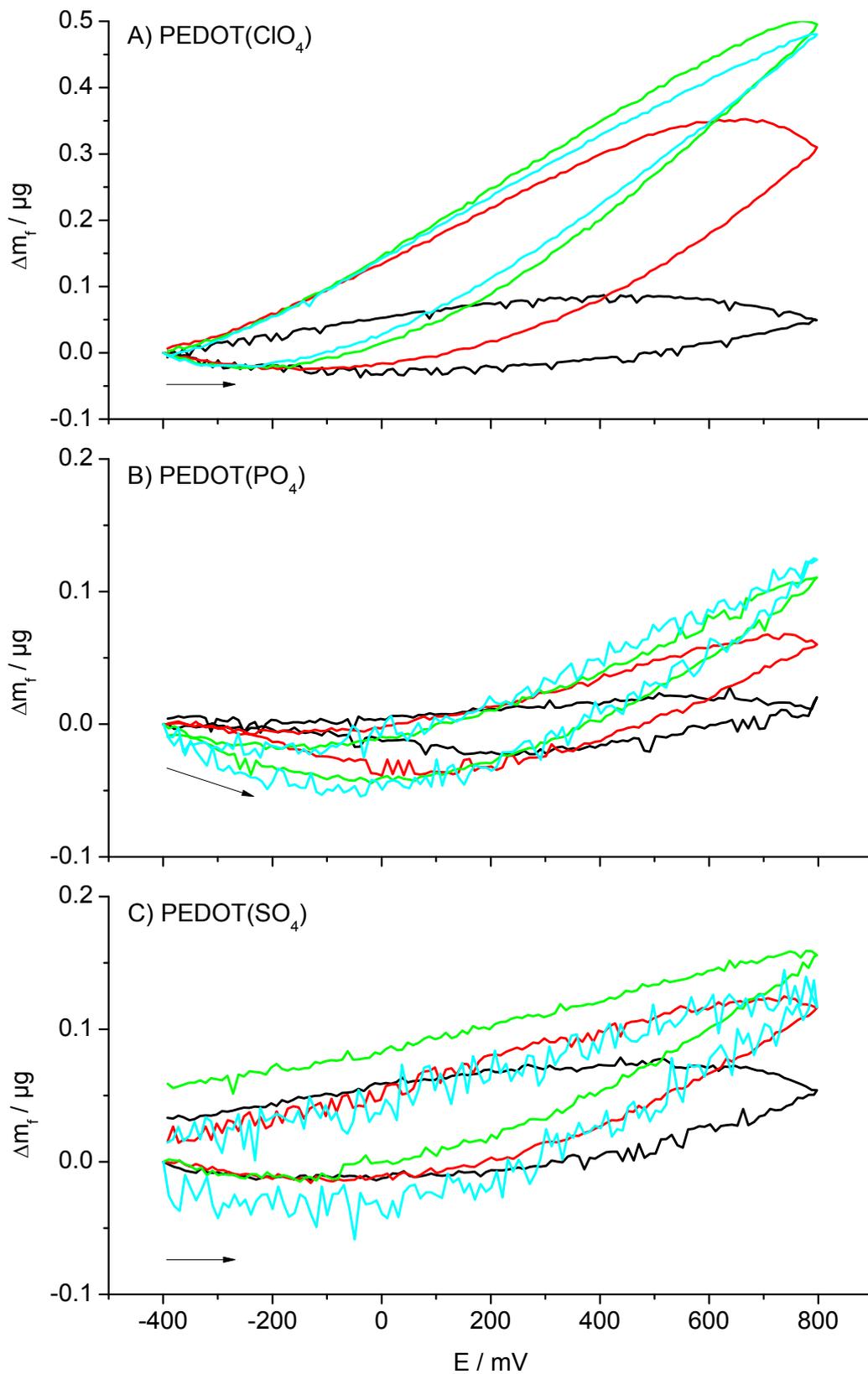


Abb. 24. Verlauf der Änderung der Filmmasse von verschiedenen PEDOT-Filmen während cyclovoltammetrischer Experimente in NaH₂PO₄-Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) LiClO₄, B) NaH₂PO₄ und C) Na₂SO₄ als Leitsalz verwendet.
NaH₂PO₄-Konzentrationen: (—) 10⁻⁴ M; (—) 10⁻³ M; (—) 10⁻² M; (—) 10⁻¹ M und $v=10$ mV/s.

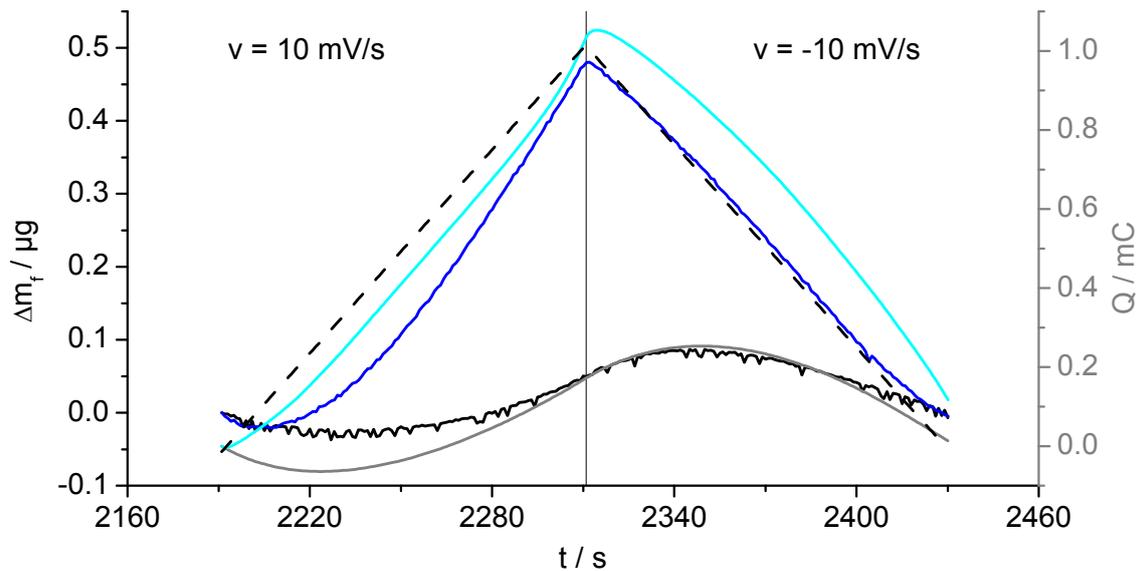


Abb. 25. Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Massenänderung (Δm_f) und der geflossenen Ladung (Q) während eines potentiodynamischen Experiments an einem PEDOT(ClO₄)-Film in NaH₂PO₄-Lösungen unterschiedlicher Konzentration.

(—) bzw. (—) Massen- und (---) bzw. (---) Ladungsverlauf für eine 10⁻⁴ M bzw. 10⁻¹ M NaH₂PO₄-Lösung, $v=10$ mV/s. (- -) Potentialverlauf; Die vertikale Linie kennzeichnet den Wechsel zwischen anodischem Lauf und kathodischem Rücklauf.

Die Änderung der Filmmassen fällt für PEDOT(ClO₄)-Filme am stärksten aus (ca. 21,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$), während sie für PEDOT(PO₄)- (0,56 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) und PEDOT(SO₄)-Filme (0,52 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) deutlich kleiner sind. Die Filmkapazitäten steigen also in der Reihe PEDOT(SO₄) \leq PEDOT(PO₄) \ll PEDOT(ClO₄) an, was sich mit den obigen Aussagen über die differentiellen Filmkapazitäten deckt.

Entsprechend der hohen Filmkapazität von PEDOT(ClO₄)-Filmen ist der anormale Massenverlauf hier am Deutlichsten ausgeprägt. Deutlich geringer fällt er für die PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme aus. Weiterhin zeigen PEDOT(ClO₄)-Filme eine ausgeprägte Hysterese zwischen den Massenverläufen des Hin- und Rücklaufs. Für PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme tritt diese kaum bzw. in deutlich geringerem Umfang auf.

Wie auf Seite 70 beschrieben, zählt Perchlorat zu den Anionen, welche kompakte Schichten erzeugen (Klasse-I-Anionen). Im reduzierten Zustand sind die vorhandenen Kanäle im Polymer geschlossen, so dass das Einwandern der Anionen zu Beginn der Oxidation stark behindert ist. Die Massenzunahme ist dementsprechend gering. Mit fortschreitender Oxidation öffnen sich diese Kanäle und der Anioneneinbau nimmt zu (siehe langsamer Anstieg von Δm_f bis ca. 200 mV

in Abb. 24). Bei der Reduktion schließen sich die Kanäle wieder. Die Anionen aus dem Inneren des Films sind dadurch in diesem gefangen und müssen höhere Kräfte, gegeben durch das angelegte Potential, aufwenden, um die Kanäle temporär zu öffnen und zu passieren. Aus diesen unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten ergibt sich die Hysterese im Massenverlauf.

Sulfat gilt als Klasse-II-Ion und fördert die Bildung poröser Filme (Abb. 26). Daraus resultiert eine große Polymer/Elektrolyt-Grenzfläche und geringere Kanallängen im Vergleich zu den PEDOT(ClO₄)-Filmen. Aufgrund der kürzeren Wege sind die entsprechenden Widerstände beim Ausbau der Ionen geringer.

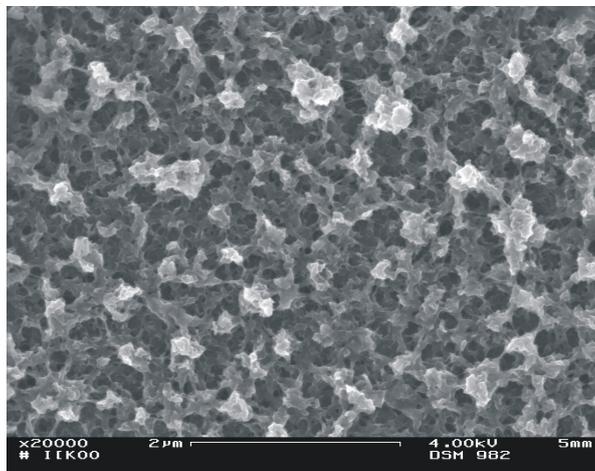


Abb. 26. REM-Aufnahme eines PEDOT(SO₄)-Films.

PEDOT(PO₄)-Filme verhalten sich wie PEDOT(SO₄)-Filme, wobei die Hysterese des Massenverlaufs noch kleiner ist. Das H₂PO₄⁻-Ion kann somit der Klasse II zugeordnet werden. REM-Aufnahmen (siehe Abb. 41.A, S. 113) bestätigen die poröse Struktur.

Im anodischen Lauf zeigen PEDOT(ClO₄)- und PEDOT(PO₄)-Filme zwischen -400 mV und 0 mV eine Massenabnahme, besonders für Elektrolyte mit hoher Konzentration (Abb. 24). Dies kann darauf hindeuten, dass Kationen ausgebaut werden, welche in der zuvor erfolgten Reduktion eingebaut wurden. In Abb. 27 sind deshalb die Masse-Ladungs-Kurven für den PEDOT(PO₄)-Film in Na₂SO₄-Lösungen dargestellt. Für $Q > 0,2$ mC zeigt sich der typische Verlauf der Oxidation mit dem oben diskutierten Anioneneinbau (dicke Linien), während für $Q < 0,1$ mC der entsprechende Verlauf für den Kationeneinbau während der Oxidation zu sehen ist. Für den PEDOT(ClO₄)-Film existiert ein vergleichbarer Kurvenabschnitt nicht (Abb. 54, Anhang 7.2).

PEDOT(SO₄)- und PEDOT(ClO₄)-Filme sind somit permselektiv, da nur ein Anionenein-/ -ausbau während der Oxidation/Reduktion stattfindet. Bei PEDOT(PO₄)-Filmen werden hingegen sowohl Anionen (bei hohen Potentialen) als auch Kationen (bei niedrigen Potentialen) ein- bzw. ausgebaut. Der Kationenaustausch kann in diesem Potentialbereich nicht die Folge der Reduktion des neutralen Polymers sein, da diese erst bei deutlich negativeren Potentialen erfolgt.^[11, 94] Auch das Einschließen der Anionen beim Entquellen des Polymers ist aufgrund der porösen Struktur (Klasse-II-Ion, siehe oben und Schermodul, S. 95) unwahrscheinlich. Dementsprechend muss ein Teil der H₂PO₄⁻-Ionen so fest in den Filmen eingebaut sein, dass sie durch die Reduktion nicht ausgebaut werden können. Ein solches Verhalten wird für große Anionen wie Tosylat oder PSS gefunden, welche bei der Herstellung fest in die Filme eingebaut werden, so dass diese nur ein Kationenaustauschverhalten zeigen.^[95] Das Verhalten von Dihydrogenphosphat liegt somit zwischen dem kleiner Ionen (Anionentauscher) und dem von großen Ionen (Kationentauscher).

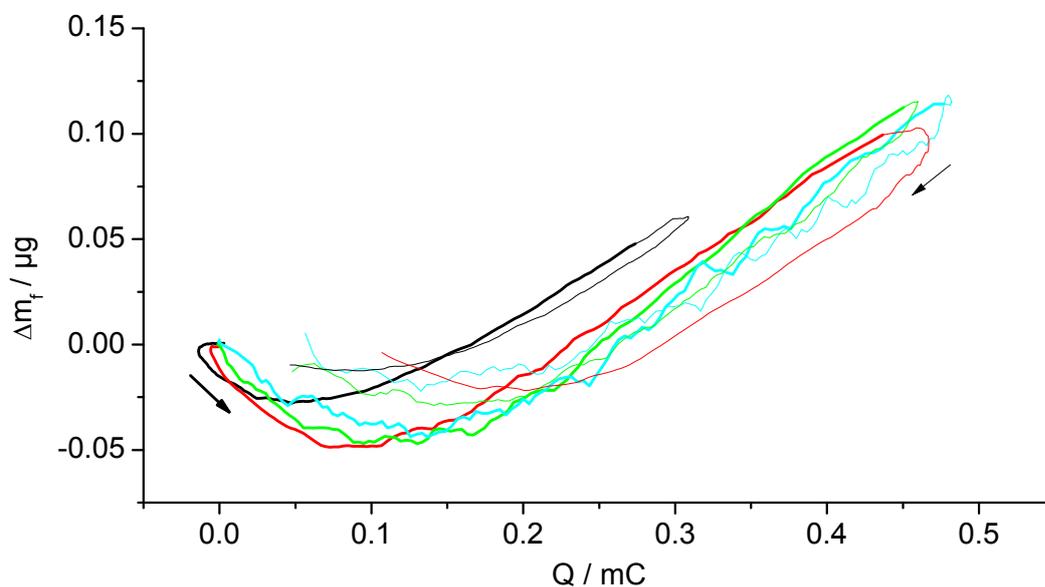


Abb. 27. Masse-Ladungs-Kurve für einen PEDOT(PO₄)-Film während cyclicvoltammetrischer Experimente in Na₂SO₄-Lösungen.

Na₂SO₄-Konzentrationen: (—) 10⁻⁴ M; (—) 10⁻³ M; (—) 10⁻² M; (—) 10⁻¹ M und $v=10$ mV/s. Pfeile zeigen Start und Richtung des anodischen (dicke Linien) und des kathodischen (dünne Linien) Potentialdurchlaufs.

5.2.1.4 Scheinbar ausgetauschte Molmasse

Kombiniert man die elektrochemischen (Strom bzw. Ladung) und die QCM-Daten (Resonanzfrequenzänderung bzw. Masse) erhält man Masse-Ladungs-Kurven, wie sie in Abb. 27 (bzw. 54, Anhang 7.2) abgebildet sind. Diese wurden mittels Savitzky-Golay-Filter^[96] (Kurvenanpassung mittels Polynom zweiten Grades, gleitend über 11 Messpunkte, Grenzen extrapoliert) geglättet. Aus dem Anstieg wurde die ladungsnormierte scheinbar ausgetauschte Molmasse, M_{app}/z , bestimmt (vgl. Gl. 8), welche in Abb. 28 (bzw. 58) für den anodischen und in Abb. 29 (bzw. 59) für den bzw. kathodischen Lauf wiedergegeben sind.

Allen Kurven ist gemein, dass sie größere Schwankungen nach den Umkehrpotentialen aufweisen (-400 mV und höher in Abb. 28 bzw. 800 mV und niedriger in Abb. 29). Neben den Messwertschwankungen kommen diese auch dadurch zustande, dass die Umkehrpunkte in der Δm_f -Q-Kurve Unstetigkeitsstellen darstellen und nicht mit dem Umkehrpotential zusammenfallen (vgl. Abb. 25).

Die Kurven der anodischen Läufe weisen einen Anstieg vom M_{app}/z auf, der für PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme ab ca. 250 mV in einen konstanten Wert übergeht (beide Elektrolyte). Bei PEDOT(ClO₄)-Filmen erreicht M_{app}/z bei ca. 600 mV ein Maximum und nimmt danach leicht ab. Die kathodischen Läufe (Abb. 29 bzw. 59) zeigen über den gesamten Potentialbereich ein fallendes¹³ M_{app}/z für PEDOT(ClO₄)- und PEDOT(PO₄)-Filme sowie einen konstanten Verlauf bei PEDOT(SO₄)-Filmen.

Das ansteigende M_{app}/z zu Beginn der Oxidation lässt darauf schließen, dass die Anionen immer mehr Wasser mit in den Film bringen (vgl. Gl. 9 und 10). Diese Zunahme erklärt sich durch das oben beschriebene Quellen der Filme und dem Öffnen der Kanäle, durch das die Anionen mehr Wasser in das Polymer mitnehmen können und auch mehr Raum zwischen den Polymerketten zur Verfügung steht. Entsprechend führt das Schließen der Kanäle während der Reduktion zu einem verringerten Wasseraustrag durch die Anionen und einem fallenden M_{app}/z (Abb. 29). Bei Potentialen über ca. 400 mV deutet ein konstantes M_{app}/z auf einen ungehinderten Anionen- und Wassertransport.

¹³ gesehen vom Umkehrpotential, 800 mV

5 Auswertung

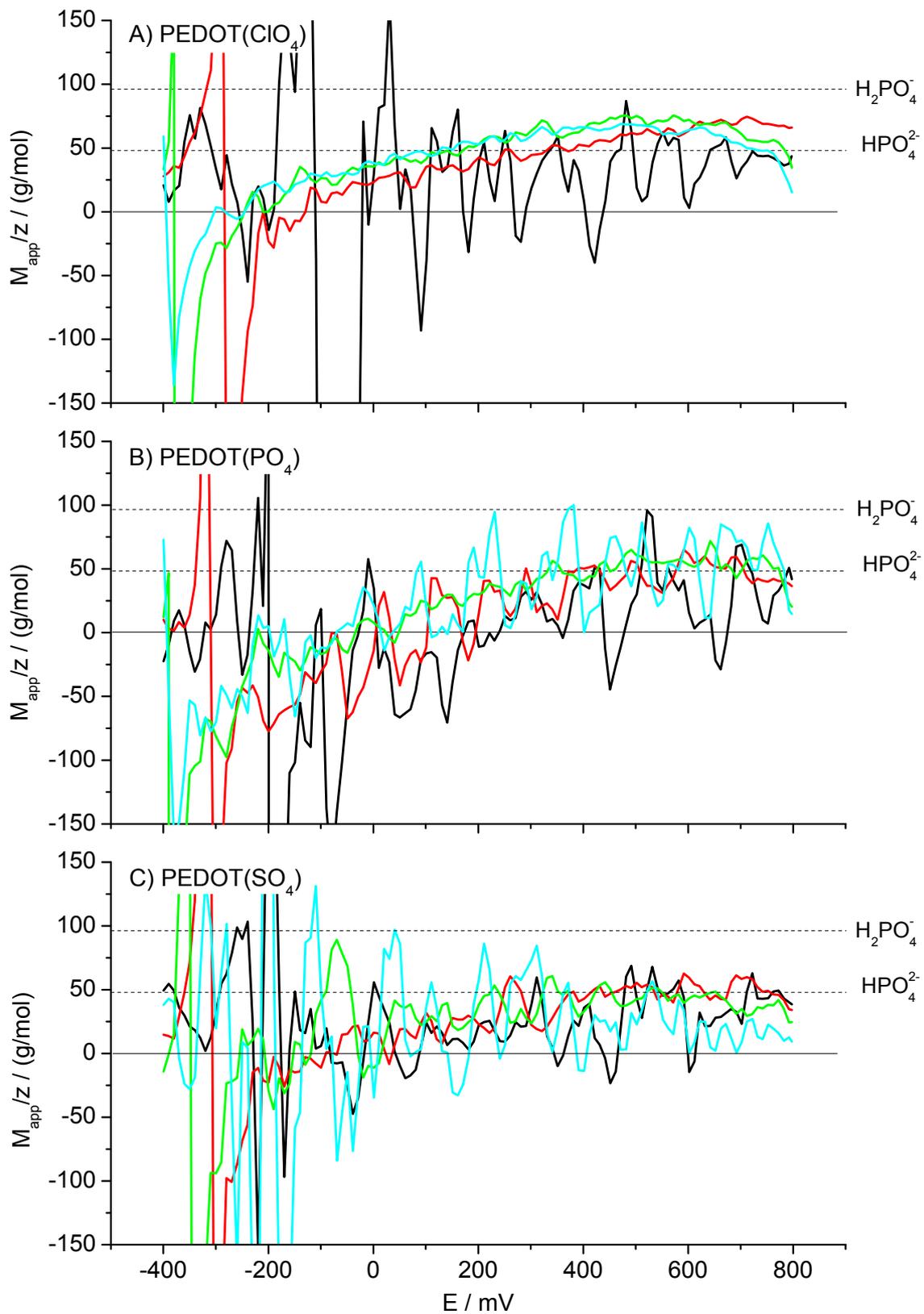


Abb. 28. Verlauf der scheinbar ausgetauschten Molmasse von verschiedenen PEDOT-Filmen während dem anodischen Lauf cyclovoltammetrischer Experimente in NaH_2PO_4 -Lösungen.

Elektrolytkonzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s. Gestrichelte horizontale Linien markieren die ladungsnormierten Molmassen von $H_2PO_4^-$ bzw. HPO_4^{2-} (vgl. Tabelle 3).

5.2 Filmverhalten in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration

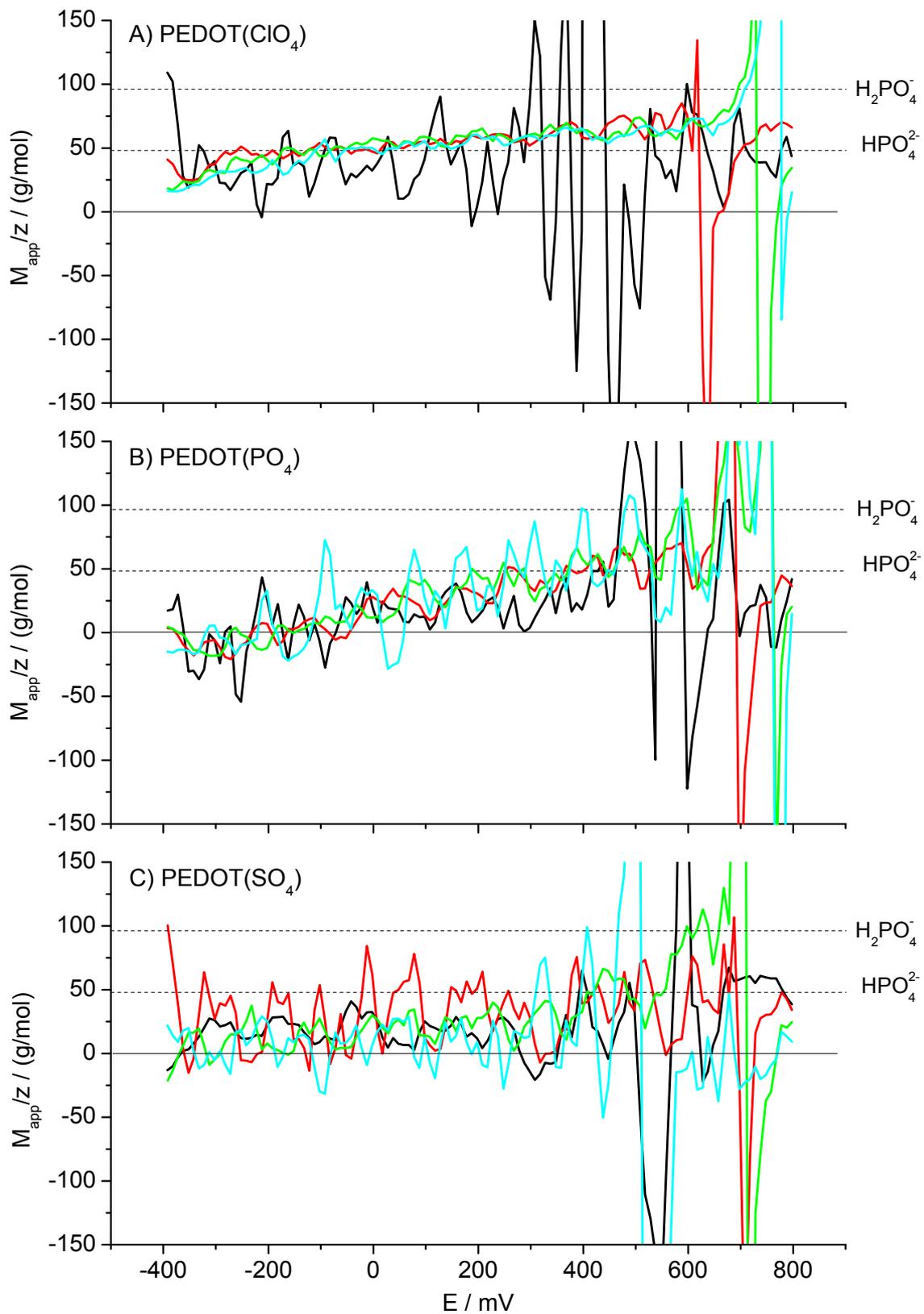


Abb. 29. Verlauf der scheinbar ausgetauschten Molmasse von verschiedenen PEDOT-Filmen während dem kathodischen Lauf cyclovoltammetrischer Experimente in NaH_2PO_4 -Lösungen.

Elektrolytkonzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s. Gestrichelte horizontale Linien markieren die ladungsnormierten Molmassen von H_2PO_4^- bzw. HPO_4^{2-} (vgl. Tabelle 3).

Im Falle der PEDOT(SO₄)-Filme unterscheiden sich die Verläufe von M_{app}/z von anodischem und kathodischem Lauf, welche ansteigend bzw. konstant sind. Die Folge ist eine Zunahme der Filmmasse, was sich in den nicht geschlossenen Δm_f - E -Kurven in Abb. 24.C (57.C) zeigt.

M_{app}/z ist für alle Filme während der Oxidation und Reduktion positiv (für PEDOT(PO₄)-Filme nur für $E > -100$ mV), so dass, wie oben diskutiert, Anionen als primäre mobile Spezies angesehen werden können. Für PEDOT(PO₄)-Filme sind für $E < -100$ mV Kationen die dominierende mobile Spezies.

Die Kurven für verschiedene Elektrolytkonzentrationen zeigen dasselbe Verhalten mit dem Potential und liegen übereinander. Somit kann M_{app}/z als konzentrationsunabhängig angesehen werden. Es wird bei allen Potentialen in etwa die gleiche Anzahl an Wassermolekülen ausgetauscht.

Aus der scheinbar ausgetauschten Molmasse kann der Wasser-Austauschkoeffizient, x , mit Gl. 10 abgeschätzt werden, welcher den Nettostrom pro Anion beschreibt. Für Dihydrogenphosphat-Elektrolyte ($pH = 7,0$, $pK_S = 7,12$) können zwei Anionen als mobile Spezies auftreten. Diese sind H₂PO₄⁻ und HPO₄²⁻. Mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ergeben sich die in Tabelle 3 angegebenen Stoffmengenanteile, χ . Im Sulfat-Elektrolyten ist das Sulfat das dominierende Anion ($pH = 5,6$, $pK_B = 12,08$). Als Kationen kommen im Falle der PEDOT(PO₄)-Filme Natrium und Protonen (Oxonium-Ionen) infrage.

Abb. 30 zeigt exemplarisch den Verlauf des Austauschcoeffizienten für einen PEDOT(ClO₄)-Film für die beiden Phosphat-Spezies. Beide sind, analog zu M_{app}/z , im Potentialbereich von 400 mV bis 700 mV konstant und weisen nur einen geringen Abfall zu kleineren Potentialen auf. Über einen breiten Potentialbereich ist x für den anodischen Hin- und den kathodischen Rücklauf gleich. Nur bei den Umkehrpotentialen unterscheiden sie sich, wobei die gleichen Einschränkungen wie für M_{app}/z gelten (siehe oben). Für die H₂PO₄⁻- und HPO₄²⁻-Ionen ergeben sich im o.g. Potentialbereich Austauschcoeffizienten von ca. -2 und +2. Dies bedeutet, dass während ein H₂PO₄⁻-Ion beim Einbau in den Film ca. zwei Wassermoleküle aus dem Film verdrängt, bringt das HPO₄²⁻-Ion zwei weitere Wassermoleküle mit in den Film.

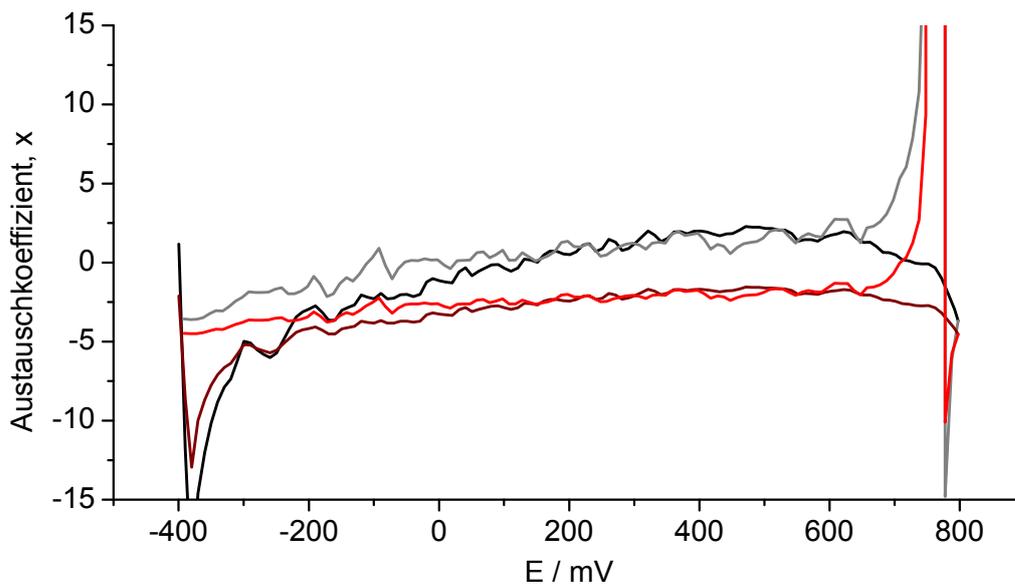


Abb. 30. Verlauf des Austauschkoeffizienten, x , eines PEDOT(ClO₄)-Films während eines cyclovoltammetrischen Experimentes ($v=10$ mV/s) in 10^{-1} M NaH₂PO₄-Lösung.

Referenzion (anodischer/kathodischer Lauf): (—/—) Hydrogenphosphat; (—/—) Dihydrogenphosphat.

Der Austauschkoeffizient ist weitgehend von der Konzentration unabhängig (die Werte weichen für die Elektrolyten mit der geringsten Konzentration etwas ab), so dass für die Anionen die gemittelten Werte im Potentialbereich von 400 mV bis 700 mV in Tabelle 3 angegeben sind. Die nach Konzentrationen aufgeschlüsselten Werte sind im Anhang 7.3, Tabelle 8, zu finden. Plieth *et al.* haben für eine Reihe von Anionen die Transferkoeffizienten bestimmt.^[97] Für die meisten Anionen wurde dabei ein negativer Koeffizient gefunden, wie dies auch für das Dihydrogenphosphat der Fall ist. Für das Sulfat-Ion wurden die positiven Austauschkoeffizienten bestätigt.

Tabelle 3. Mittlerer Wasser-Austauschkoeffizient, x , für Phosphat- und Sulfat-Elektrolyte im Potentialbereich 400-700 mV.

M/z ... ladungsnormierte Molmasse, χ ... Stoffmengenanteil

Anion			PEDOT(ClO ₄)	PEDOT(PO ₄)	PEDOT(SO ₄)
	M/z	χ	x	x	x
HPO ₄ ²⁻	47,99	43,5 %	+2	+1	-1
H ₂ PO ₄ ⁴⁻	96,99	56,5 %	-2	-3	-3
SO ₄ ²⁻	97,07	99,98 %		+1	+5

Vergleicht man die Filme, so zeigen PEDOT(PO₄)-Filme die gleichen Austauschkoeffizienten für die zweiwertigen Ionen ($x = 1$). Bei PEDOT(SO₄)-Filmen tritt ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Ionen auf, der auch einen Vorzeichenwechsel von x beinhaltet. Der Austauschfaktor von PEDOT(SO₄)-Filmen kann somit als Unterscheidungsmerkmal zwischen phosphat- und sulfathaltigen Lösungen dienen. Für einen möglichst großen Unterschied sollte x bei ca. $pH = 5$ bestimmt werden, da hier im Phosphat-Elektrolyten hauptsächlich H₂PO₄⁻ vorliegt, welches einen noch negativeren Austauschkoeffizienten besitzt als HPO₄²⁻ ($x = -3$).

Analog kann der Austauschkoeffizient der Kationen bei PEDOT(PO₄)-Filmen im kathodischen Potentialbereich abgeschätzt werden, wenn der Anionenaustausch vernachlässigt wird. Im Unterschied zu den Austauschkoeffizienten der Anionen ist dieser nicht konstant (Abb. 31). Er fällt von ca. +8 bei -400 mV auf null bei 0 mV ab. Dabei ist der Austauschkoeffizient der Protonen um ca. eins größer als der der Natrium-Ionen, wobei gleiche Austauschkoeffizienten resultieren, wenn man das Oxonium-Ion als mobile Spezies betrachten würde.

Obwohl Protonen ebenso wie andere Ionen eine Hydrathülle besitzen, müssen sie diese, im Gegensatz zu Natrium-Ionen, bei der Bewegung im elektrischen Feld nicht notwendigerweise mitführen. Entsprechend dem Modell für die Extraleitfähigkeit von Protonen in wässrigen Lösungen^[90] erfolgt statt der Bewegung des Protons eine Umlagerung von O-H-Bindungen, so dass am Ende des Leitungs- bzw. Bewegungsvorgangs ein anderes Proton steht. Dieses ist aber ebenso wie das Ausgangsproton hydratisiert, was einem Austauschkoeffizienten von null entspricht. Im Falle der PEDOT(PO₄)-Filme mit einer relativ großen Massenänderung (Abb. 27) ist es somit wahrscheinlicher, dass Natrium-Ionen die dominierende mobile Spezies im Potentialbereich kleiner -100 mV darstellen. Ein gewisser Anteil an Protonenauf- bzw. -einbau kann aber für alle Filme nicht ausgeschlossen werden.

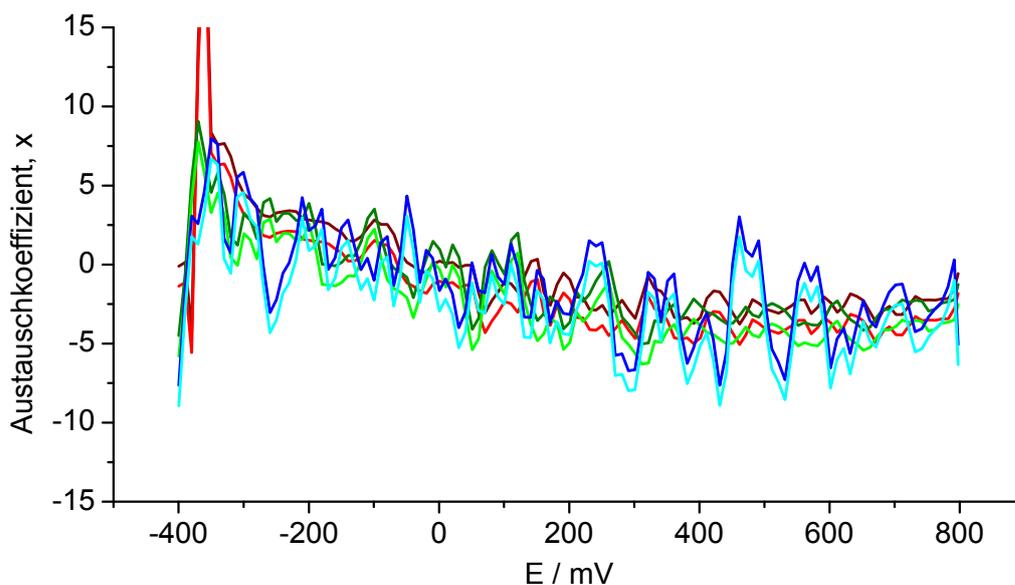


Abb. 31. Verlauf des Austauschfaktors für Protonen und Natrium-Ionen für einen PEDOT(PO_4)-Film während des anodischen Laufs eines cyclovoltammetrischen Experiments ($v=10 \text{ mV/s}$) in Na_2SO_4 -Lösungen.

Na_2SO_4 -Konzentrationen (H^+/Na^+): (—/—) 10^{-3} M ; (—/—) 10^{-2} M ; (—/—) 10^{-1} M .

5.2.1.5 Schichtdickenänderung und Korrekturfaktor

Mit dem Ein- bzw. Ausbau der Anionen ist neben der Massenzu- bzw. -abnahme auch eine Volumenänderung verbunden. Aufgrund der Zellgeometrie kann diese nur vertikal erfolgen, so dass es zu einer Änderung der Filmdicke kommt, welche in Abb. 32 bzw. 60 (S. 153) als Differenz zum ersten Messwert des gezeigten Zyklus' dargestellt ist. PEDOT(ClO_4)-Filme erfahren in NaH_2PO_4 -Lösungen die stärksten Dickenänderungen (16 nm), während sie für PEDOT(PO_4)- (6 nm) und PEDOT(SO_4)-Filme (5 nm) deutlich kleiner ausfallen. In Na_2SO_4 -Lösungen sind die Dickenänderungen ähnlich (6 nm bzw. 4 nm). Diese Dickenänderungen folgen den Massenänderungen (vgl. Seite 77) und somit auch den Filmkapazitäten (vgl. S. 84).

Abb. 32 zeigt ebenfalls den Korrekturfaktor, b (siehe Abschnitt 4.2, Gl. 53, S. 40), welcher für alle Filme konstant und damit potentialunabhängig ist, jedoch von PEDOT(ClO_4)- über die PEDOT(PO_4)- zu den PEDOT(SO_4)-Filmen abnimmt. Während b für PEDOT(ClO_4)-Schichten für alle NaH_2PO_4 -Lösungen praktisch dasselbe ist, zeigt sich für PEDOT(PO_4)- und PEDOT(SO_4)-eine leichte Aufspaltung, mit größerem b für höher konzentrierte Lösungen.

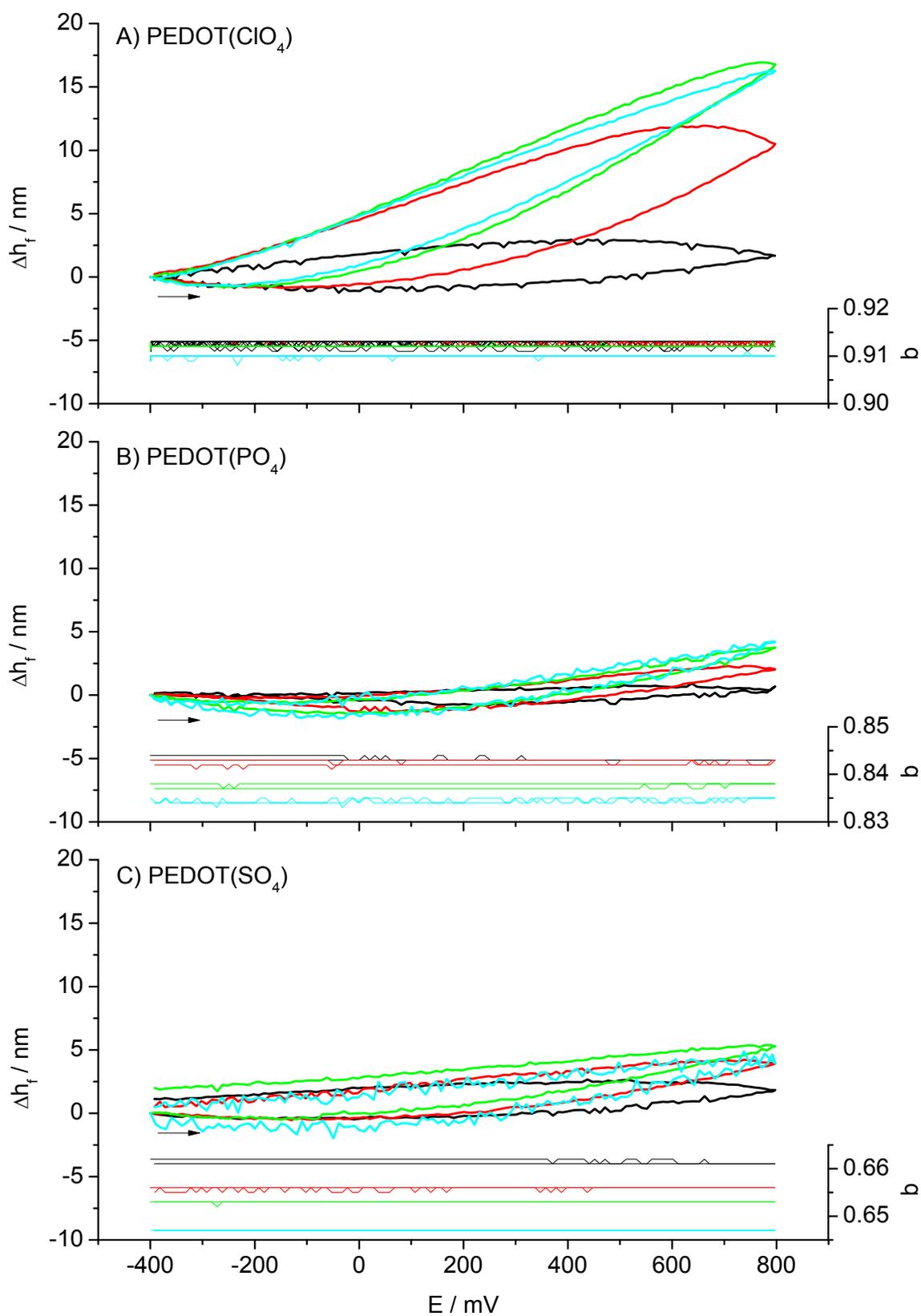


Abb.32. Verlauf der Änderung der Schichtdicke von verschiedenen PEDOT-Filmen während cyclovoltammetrischer Experimente in NaH_2PO_4 -Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) LiClO_4 , B) NaH_2PO_4 und C) Na_2SO_4 als Leitsalz verwendet.
 NaH_2PO_4 -Konzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

Für Na_2SO_4 -Lösungen sind die Werte für b für die PEDOT(PO_4)-Filme (Abb. 60.A) etwas größer ($\Delta b \approx 0,01$) und für PEDOT(SO_4)-Filme deutlich größer ($\Delta b \approx 0,1$). Die in Abb. 60.B für einen PEDOT(SO_4)-Film gezeigten b -Werte von ca. 1,85 werden der rauen Oberfläche des verwendeten Schwingquarzes zugeschrieben. Der Schwingquarz wies mit $w_0 \approx 290$ Hz die dreifache Dämpfung eines Schwingquarzes mit glatter Elektrode auf. Die Folge ist u.A. ein Anstieg der Reaktanz der eingeschlossenen Flüssigkeit X_{tr} um einen Faktor von ca. 200 und von R_1 auf das Drei- bis Vierfache. Diese Werte ändern den konstanten Term in Gl. 48, so dass andere b -Werte resultieren. Auch die Abnahme des b -Wertes mit steigendem Potential wird der rauen Oberfläche des Schwingquarzes zugeschrieben, da weitere Messungen mit dem PEDOT(SO_4)/ Na_2SO_4 -System kleinere, potentialunabhängige b -Werte zeigen.

Für die Filme werden somit die Filmdicken bzw. Filmmassen, welche durch die Sauerbrey-Gleichung bestimmt werden, überschätzt ($b < 1$), bzw. sind die Filmdichten zu groß abgeschätzt worden. Betrachtet man den Korrekturfaktor als Maß der Oberflächenrauigkeit (vgl. Abb. 8, S. 40), so ändert sich diese während der Oxidation und Reduktion nicht. Die Abnahme über die Elektrolytkonzentrationen, bzw. über die Zeit der Messreihe, würde dementsprechend eine leichte Erhöhung der Filmrauigkeit bedeuten (Alterung).

5.2.1.6 Schermodule

Abb. 33 zeigt die Verläufe der Speicher- und Verlustmodule, G' und G'' , in NaH_2PO_4 -Elektrolyten. Die Komponenten des komplexen Schermoduls weisen für die Oxidation und die Reduktion einen annähernd linearen Verlauf mit dem Potential auf. Die Werte von G' und G'' schwanken für PEDOT(ClO_4)-Filme sehr stark. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden deshalb die Kurven für die 10^{-1} M Lösung nicht mit in Abb. 33.A bzw. 33.D dargestellt. Der Ionenein- bzw. -ausbau führt bei diesen Filmen zu großen Volumenänderungen ($\Delta h/h \approx 5,6$ %, siehe auch S. 84), die mit strukturellen Änderungen verbunden sind. Aufgrund der kompakten Struktur (vgl. S. 69) ist es wahrscheinlich, dass sich die Polymerketten gegenseitig blockieren und die konformellen Änderungen nicht parallel zu den elektronischen erfolgen. Es bauen sich somit lokale Spannungen auf, welche erst bei der Überschreitung eines

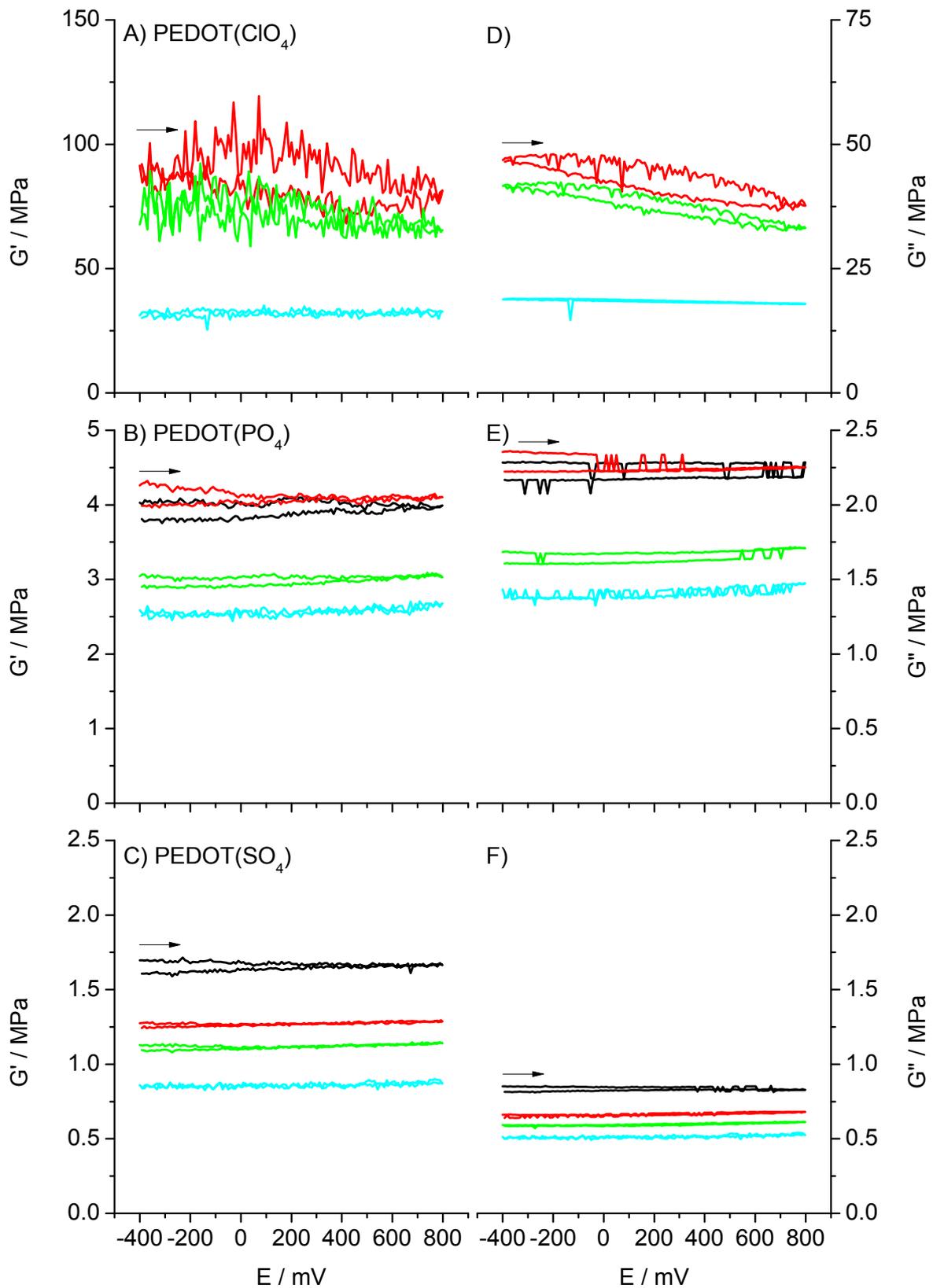


Abb. 33. Verlauf von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') von verschiedenen PEDOT-Filmen während cyclovoltammetrischer Experimente in NaH_2PO_4 -Lösungen.

Elektrolytkonzentrationen: (—) 10^{-4} M, (—) 10^{-3} M, (—) 10^{-2} M, (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

Die Pfeile markieren den Start und die Richtung der Messreihen.

Grenzwertes ruckartig abgebaut werden können. Somit können die starken Schwankungen der Schermoduli eine Folge dieser Relaxationen sein.

Die Werte für G' und G'' nehmen in Abb. 33.A und D während der Oxidation mit dem Potential ab. Somit werden die Filme weicher, viskoser. Bei einem 1:1-Einbau von HPO_4^{2-} - und H_2PO_4^- -Ionen bleibt der Wassergehalt des Filmes konstant (vgl. Tabelle 3, S. 91) und die Änderungen des Schermoduls sind allein die Folge der strukturellen Änderungen in den Filmen. Bei den verwendeten Elektrolyten ist das Verhältnis 1:1,3, so dass von einem leichten Rückgang des Wassergehalts auszugehen ist. Bei der Reduktion wird der Film durch den Ausbau der Anionen wieder kompakter, so dass G' und G'' wieder steigen.

Für die anderen Filme nehmen die Werte für G' und G'' während der Oxidation ebenso ab, bleiben jedoch während der Reduktion konstant (PEDOT(SO_4)) bzw. nehmen weiter leicht ab (PEDOT(PO_4)). Für PEDOT(SO_4) steht dies im Einklang mit den oben gemachten Aussagen, dass diese Filme weniger Wasser abgeben als sie aufnehmen. Der Wassereinbau, der während der Reduktion erfolgt ($x(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = -3$, Tabelle 3), gleicht somit die Änderungen des Entquellens aus.

Für PEDOT(PO_4)-Filme kann die weitere leichte Verringerung der G' - und G'' -Werte während der Reduktion durch den Einbau von Kationen verursacht werden. Der dabei mit negativeren Potentialen zunehmende Wassereinbau begünstigt zusätzlich die Abnahme der Schermoduli (vgl. Abb. 31).

Die Schermodule fallen mit zunehmender Konzentration der NaH_2PO_4 -Elektrolyten, wobei dieser Abfall für PEDOT(ClO_4)-Filme am Größten und für PEDOT(SO_4)-Filme am Kleinsten ist. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist durch den Anioneneinbau begründet. Je mehr Anionen einwandern, desto höher ist der Oxidationsgrad des Filmes und desto stärker ist das Quellen. Weiterhin kann der Wassereinbau zu viskoser Schichten und damit zu niedrigeren Werten von G' und G'' führen.

Die Schermodule der PEDOT(PO_4)- und PEDOT(SO_4)-Filme zeigen in sulfathaltigen Elektrolyten andere Verläufe (Abb. 61, S. 154). Hier sind die Schermodule konstant. Sowohl das Quellen (strukturelle Änderung infolge der Oxidation) als auch der Einbau von Wasser sollten zu einer Verringerung der Werte für G' und G'' führen. SO_4^{2-} - und HPO_4^{2-} -Ionen können zwei oxidierte Zentren der Polymerketten

neutralisieren und somit verknüpfen. Für das Sulfat sollte dieser versteifende Effekt stärker sein, da es kleiner und daher stärker polarisierend wirkt (harte Base nach dem HASB-Konzept^[98]). Im Phosphat-Elektrolyten wird dieser Effekt durch die Anwesenheit von H_2PO_4^- abgeschwächt. Somit überkompensiert nur das Sulfat die mit der Quellung verbundene Abnahme der Schermodule und wirkt versteifend.

5.2.2 Potentialsprungexperimente

5.2.2.1 Strom-Zeit-Kurven

Die Stromverläufe der Potentialsprungexperimente sind in Abb. 34 exemplarisch für die verschiedenen Elektrolytkonzentrationen (Abb. 34.A, NaH_2PO_4) sowie für die verschiedenen Polymerfilme bei konstanter Konzentration (Abb. 34.B, 10^{-2} M NaH_2PO_4) gezeigt. Die Ströme zeigen ein Maximum unmittelbar nach dem Potentialsprung (60 s und 240 s) und klingen mit steigender Konzentration schneller ab.

Die Oxidations- und Reduktionsströme können mittels Gl. 63 beschrieben werden, welche den Strom durch drei Teilströme beschreibt. Der erste Term beschreibt die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht durch einen kapazitiven Strom (I_c). Der zweite Term kennzeichnet den diffusionskontrollierten Oxidations- bzw. Reduktionsstrom (I_d). Der dritte Term berücksichtigt kinetisch kontrollierte Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse (I_n , vgl. Gl. 58, S. 58), welche bei einigen Experimenten als Schultern im Strommaximum oder als konstante Ströme im weiteren Verlauf der Polarisation auftreten.

$$I = I_c + I_d + I_n = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + nFAc_b \sqrt{\frac{D}{\pi t}} + c(1 - e^{-dt^2}) \quad (63)$$

Oxidationen unter kinetischer Kontrolle können bei tiefentladenen, kompaktierten Filmen beobachtet werden und zeichnen sich durch ein Strommaximum im Verlauf der Polarisierung aus. Man beschreibt dabei das Quellen bei der Oxidation als Phasenumwandlung vom neutralen zum oxidierten Polymer. Diese startet an der Elektrode/Polymer-Grenzfläche und wandert durch die Polymerschicht in Richtung Polymer/Elektrolyt-Grenzfläche.^[91,99] Otero *et al.* haben daraus das ESCR-Modell

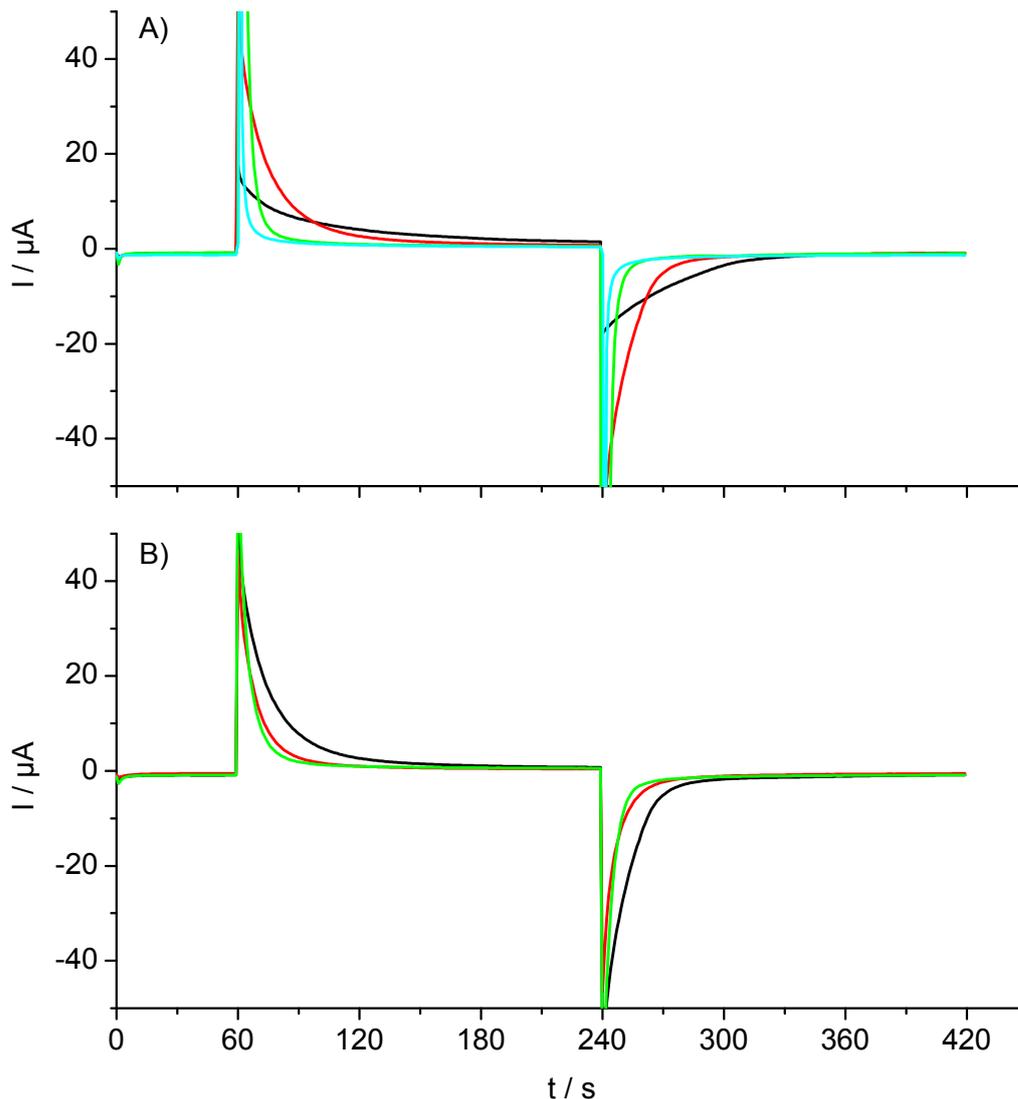


Abb. 34. Stromverlauf während potentiostatischer Sprungexperimente.

A) PEDOT(ClO_4)-Film in : (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M NaH_2PO_4 -Lösung.

B) (—) PEDOT(ClO_4)-; (—) PEDOT(PO_4)- und (—) PEDOT(SO_4)-Film in 10^{-3} M NaH_2PO_4 -Lösung.

(electrochemical stimulated conformational relaxation) entwickelt, welches das Potential als elektrochemischen Stimulus mit der konformellen Relaxation der Polymerketten in Verbindung setzt.^[100, 101]

Die mittels Kurvenanpassung ermittelten Parameter sind im Anhang 7.3, Tabellen 9 bis 11 aufgelistet. Für die Diffusionskoeffizienten ergeben sich die in Abb. 35 gezeigten Verläufe. Bei allen Filmen fallen die Diffusionskoeffizienten der Anionen mit der Konzentration (c_b). Für verdünnte Elektrolyte sind die Diffusionskoeffizienten (ca. 10^{-6} cm^2/s) in der Größenordnung für die Diffusion in Lösungen, somit wird die

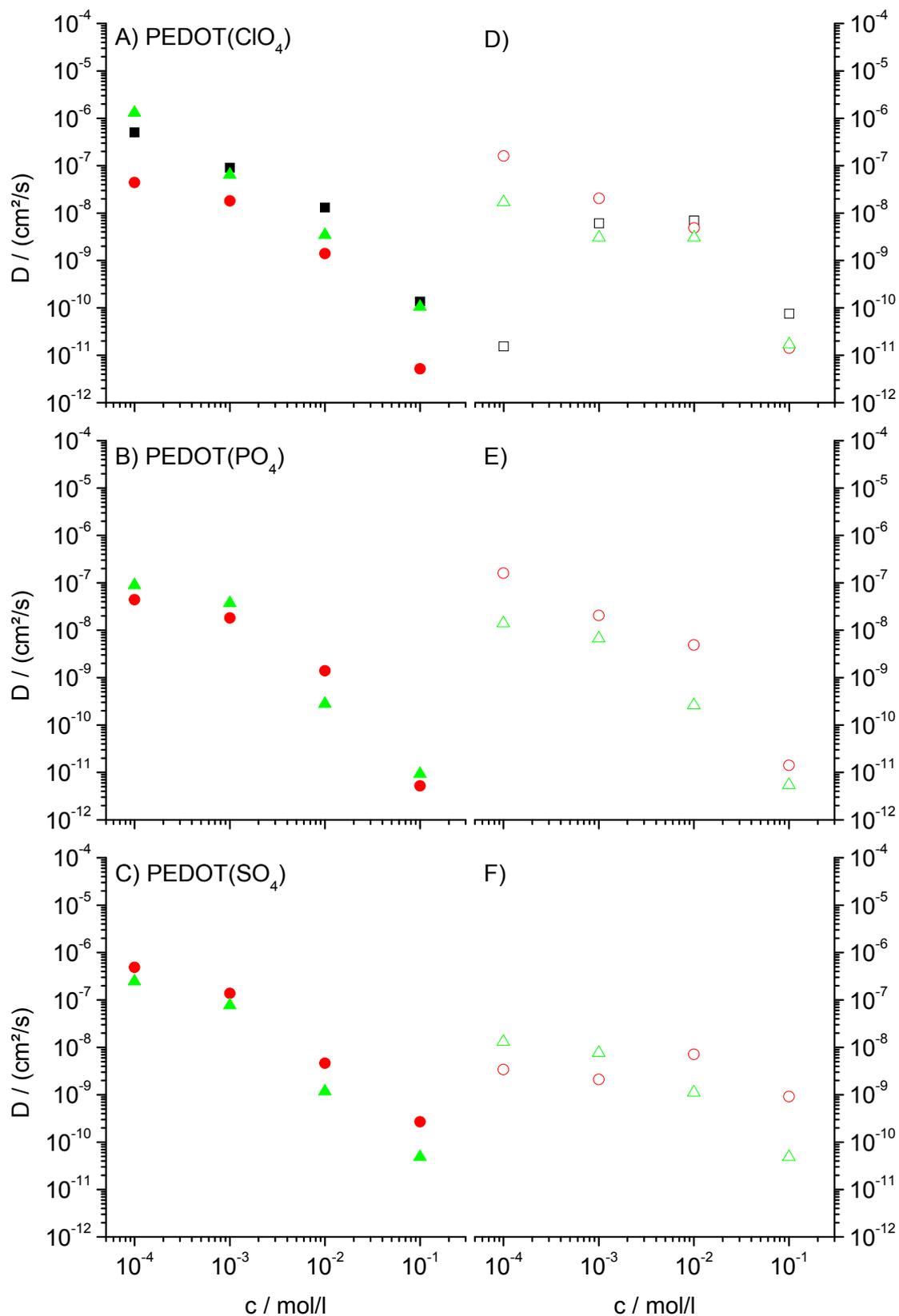


Abb. 35. Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration bei anodischen und kathodischen Potentialsprüngen an PEDOT-Filmen.

(■) anodischer bzw. (□) kathodischer Potentialsprung in ClO₄-Lösungen, (●) bzw. (○) in H₂PO₄-Lösungen und (▲) bzw. (△) in SO₄-Lösungen.

Oxidation der Polymerfilme durch die Diffusion der Anionen zur Polymer/Elektrolyt-Grenzfläche bestimmt. Für konzentrierte Elektrolyte sind die Diffusionskoeffizienten (ca. 10^{-11} cm²/s) hingegen in der Größenordnung der Diffusion in Festkörpern, so dass bei diesen die Diffusion der Anionen im Polymerfilm die Oxidation kontrolliert. Bei der Reduktion der Filme zeigen die Diffusionskoeffizienten das gleiche Verhalten, nur bei den PEDOT(SO₄)-Filmen sind die Diffusionskoeffizienten auch in verdünnten Lösungen deutlich kleiner (10^{-8} cm²/s), so dass hier beide Diffusionsprozesse den Reduktionsprozess bestimmen.

Für den kapazitiven Stromanteil steigen die I_0 -Werte und fallen die Zeitkonstanten mit der Elektrolytkonzentration. Dies ist auf den kleiner werdenden Elektrolytwiderstand zurückzuführen.^[103] Weiterhin sind die Werte für I_0 während der Oxidation meist kleiner als bei der Reduktion. Eine mögliche Ursache dafür kann die kleinere Polymer/Elektrolyt-Grenzfläche der kompakteren reduzierten Filme sein, deren Kapazität somit ebenfalls geringer ist als für die offenen oxidierten Filme.

Die vertikalen Geschwindigkeitskonstanten, k_{32} , liegen für alle Filme und Elektrolyte in der Größenordnung von 10^{-11} bis 10^{-10} mol/(cm² s). Nimmt man wie unter 5.1.1 an, dass die Phasenumwandlung zwischen oxidiertem und reduziertem Polymer in alle Raumrichtungen gleich schnell erfolgt ($k_{32} = k_{31}$), so können die Keimdichten der Phasenumwandlung auf Werte zwischen 10^9 und 10^{25} cm⁻² abgeschätzt werden. Für die verschiedenen Polymerfilme steigen die Keimdichten in der Reihe PEDOT(ClO₄) < PEDOT(PO₄) ≤ PEDOT(SO₄) an. Die Keimdichte ist weiterhin vom Elektrolyten abhängig, in dem die Oxidation oder Reduktion stattfindet. Die Keimdichte nimmt hier in der gleichen Reihenfolge zu wie sie die Leitsalze zeigen (ClO₄⁻ < H₂PO₄⁻ ≤ SO₄²⁺). Dementsprechend zeigen PEDOT(SO₄)-Filme in einem SO₄²⁻-Elektrolyten die höchsten Keimdichten (10^{25} cm⁻²) während PEDOT(ClO₄)-Filme in ClO₄⁻-Elektrolyten die niedrigsten Keimdichten aufweisen (10^9 cm⁻²). Bei den sehr hohen Keimdichten (10^{24} cm⁻² entsprechen 1,6 mol/cm²) bei PEDOT(SO₄)-Filmen kann man davon ausgehen, dass von der Elektrode aus eine große Umwandlungsfront in Richtung Elektrolyt ausgeht, während bei den PEDOT(ClO₄)-Filmen einzelne Umwandlungsfronten durch den Film wandern. Für PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme kann die Oxidation bzw. Reduktion von vielen Keimen aus starten, so dass in einer kurzen Zeitspanne die Phasenumwandlung erfolgen kann. Dementsprechend zeigen sich diffusionskontrollierte Ströme.

5.2.2.2 Massenänderung

Abb. 36 zeigt die Änderung der Filmmassen während der Potentialsprungexperimente. Wie bei den CVs ist auch hier bei PEDOT(ClO₄)-Filmen die Massenänderung am Größten, während die von PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filmen deutlich kleiner sind. Des Weiteren ist die Massenänderung der Filme bei den Potentialsprüngen umso größer, je höher die Elektrolytkonzentration ist. Für 10⁻¹ M Lösungen steigt die Masse innerhalb weniger Sekunden an und wird konstant. Der Film ist gesättigt, d.h., der Oxidationsgrad und die Menge an eingebauten Anionen entsprechen dem angelegten Potential. Für 10⁻⁴ M Filme erfolgt der Masseneinbau deutlich langsamer und es werden weniger Anionen eingebaut als bei den höher konzentrierten Lösungen. Beides resultiert aus den hohen Ohm'schen Widerständen der verdünnten Elektrolyte, wie bereits unter Abschnitt 5.2.1.3, S. 81 diskutiert. Während der Reduktion erfolgt der Ausbau der Anionen in der gleichen Weise.

Bei PEDOT(ClO₄)- und PEDOT(PO₄)-Filmen tritt für kleine Elektrolytkonzentrationen zu Beginn des anodischen Potentialsprungs eine Verringerung der Filmmasse auf. Bei PEDOT(ClO₄)-Filmen ist dieser Abfall gering. Eine mögliche Erklärung wäre ein viskoelastischer Effekt, der durch den Anstieg des Speichermoduls (siehe unten) verursacht wird. Bei PEDOT(PO₄)-Filmen kann der Abfall durch den Ausbau von Kationen hervorgerufen werden.

Die Geschwindigkeiten der Massenänderungen direkt nach dem Potentialsprung sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Es fällt auf, dass die Geschwindigkeiten für die Reduktion größer sind als für die Oxidation. Dies kann durch die geschlossenen bzw. offenen Kanäle erklärt werden. Im oxidierten Zustand sind die Kanäle der Filme geöffnet, so dass in der Anfangsphase der Reduktion der Ionentransport schneller und ungehemmter erfolgen kann als dies für die geschlossenen Filme während der Oxidation der Fall ist. Baker *et al.* haben für Na⁺-Ionen bei PPy:PSS-Filmen ein ähnliches Verhalten beobachtet und führen die gleichen Argumente an.^[102]

5.2 Filmverhalten in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration

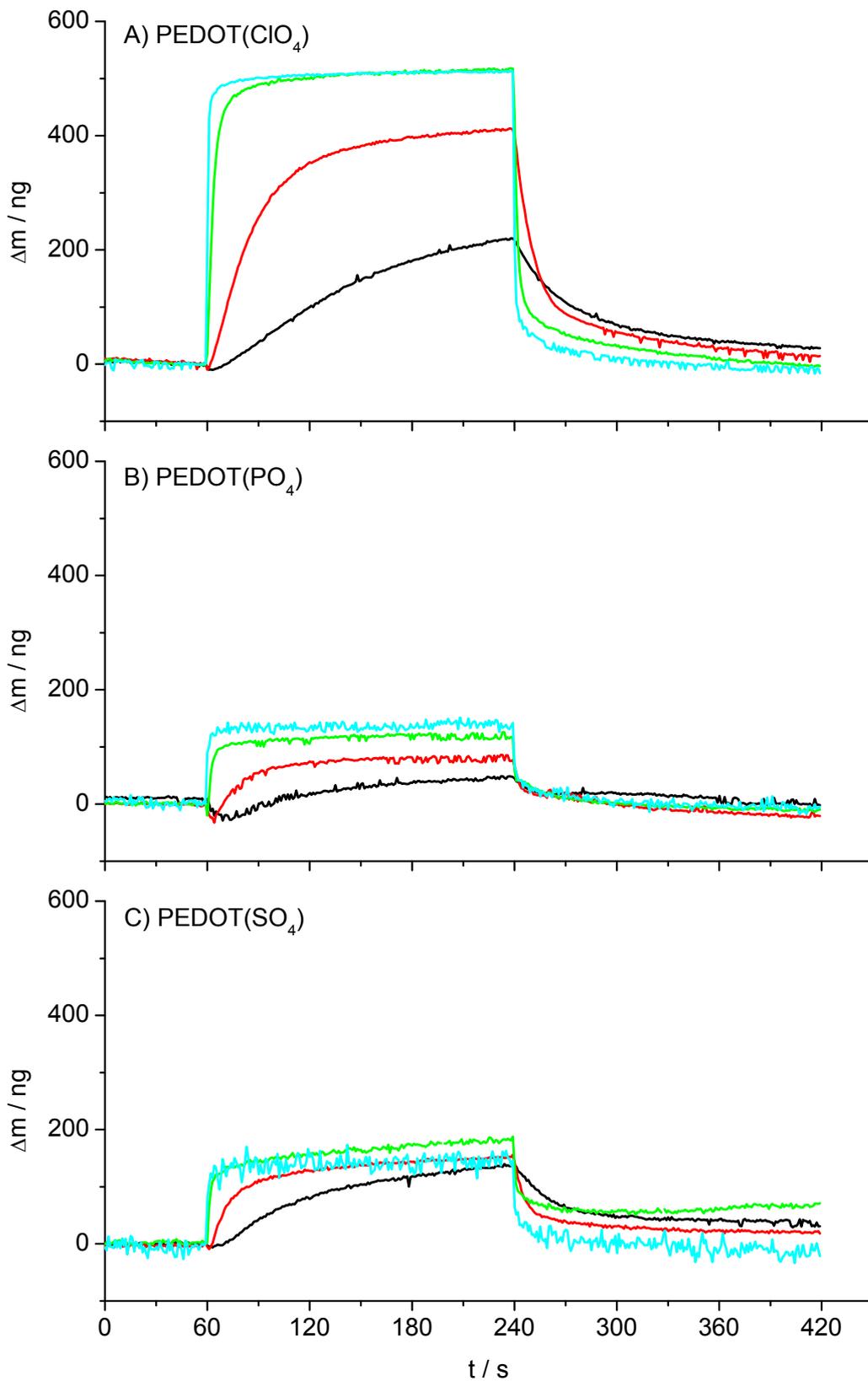


Abb. 36. Massenänderung verschiedener PEDOT-Filme während potentiostatischer Sprungexperimente in NaH_2PO_4 -Lösungen unterschiedlicher Konzentration.

Elektrolytkonzentrationen: (—) 10^{-4} M, (—) 10^{-3} M, (—) 10^{-2} M und (—) 10^{-1} M.

5 Auswertung

Tabelle 4. Geschwindigkeiten der Massenänderung für PEDOT-Filme unmittelbar nach Potentialsprüngen in verschiedenen Elektrolyten verschiedener Konzentration.

c / M	E / V	PEDOT(ClO ₄) $dm/dt / ng/s$	PEDOT(PO ₄) $dm/dt / ng/s$	PEDOT(SO ₄) $dm/dt / ng/s$
NaH₂PO₄				
10 ⁻⁴	0,6	2,0 ±0,1	1 ±0,1	2,0 ±0,4
	-0,4	-5,0 ±0,1	-2 ±0,1	-3,0 ±0,8
10 ⁻³	0,6	11,0 ±0,1	4 ±0,3	8,0 ±0,3
	-0,4	-20,0 ±0,5	-9 ±0,9	-11,0 ±0,5
10 ⁻²	0,6	69 ±4	36 ±1	45 ±8
	-0,4	-106 ±7	-37 ±10	-42 ±5
10 ⁻¹	0,6	215 ±13	51 ±22	83 ±10
	-0,4	-204 ±62	-31 ±11	-47 ±20
Na₂SO₄				
10 ⁻⁴	0,6		3 ±0,1	5,7 ±0,2
	-0,4		-6 ±0,2	-19,5 ±1,1
10 ⁻³	0,6		14 ±0,9	30,2 ±1,8
	-0,4		-26 ±0,8	-58,9 ±1,1
10 ⁻²	0,6		73 ±20	66,0 ±11
	-0,4		-91 ±30	-200,9 ±50
10 ⁻¹	0,6		116 ±50	115,1 ± 50
	-0,4		-29 ± 5	-120,7 ± 64

Weiterhin zeigt sich, dass die Massenänderungen für Sulfat-Elektrolyte größer sind als für die entsprechenden Phosphat-Elektrolyten. Die niedrigeren Geschwindigkeiten bei Phosphat-Elektrolyten können eine Folge des gemischten Ionentransfers sein. Auch zeigt sich mit steigender Konzentration eine Abnahme der Verhältnisse der Geschwindigkeiten zwischen Oxidation und Reduktion. Bei geringen Elektrolytkonzentrationen ist das Verhältnis kleiner als eins, die Reduktion weist höhere Massentransferraten auf, während es bei den höchsten Konzentrationen größer als eins ist. Dies lässt sich durch den steigenden Konzentrationsgradienten zwischen Elektrolyt und Polymerfilm erklären, gegen den die Anionen bei der Reduktion aus dem Polymer ausgebaut werden. Da die Ionen durch den Film diffundieren müssen, kann man als Diffusionsschichtdicke die Filmdicke ansetzen ($\delta \approx h_f \approx 350 \text{ nm}$). Bei einer Elektrolytkonzentration von 10⁻⁴ M entspricht dies einem Gradienten von 2,9 mol/(l cm) und wird für 10⁻¹ M Elektrolyte um den Faktor 10³ größer.

Die PEDOT(CIO₄)- und PEDOT(PO₄)-Filme weisen eine reversible Massenänderung auf (Abb. 36), d.h., nach dem reduktiven Potentialsprung werden die ursprünglichen Filmmassen wieder erreicht. Dies ist bei PEDOT(SO₄)-Filmen nicht der Fall. Für Elektrolyte mit Konzentrationen kleiner 10⁻¹ M sind die Massen nach der Reduktion größer als vor der Oxidation. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der cyclovoltammetrischen Experimente, die für PEDOT(SO₄)-Filme eine Massenzunahme über einen Zyklus gezeigt haben, der aus einem Wassereinbau resultiert.

5.2.2.3 Schermodule

Die mit den Schermodulen bestimmten Korrekturfaktoren sind über die gesamten Potentialsprünge konstant und entsprechen den zuvor in den potentiodynamischen Experimenten ermittelten Werten. Für die Potentialsprungexperimente sind die Verläufe der Schermodule für die PEDOT-Filme in Abb. 37 dargestellt.

Für die PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)- Filme fallen die Schermoduli mit der Zeit. Diese Drift nimmt mit steigender Konzentration ab. Weiterhin tritt im Gegensatz zu den potentiodynamischen Experimenten bei der potentiostatischen Oxidation ein Anstieg der G'- und G"-Werte auf. Dieser folgt der Massezunahme der Filme (vgl. Abb. 36). Für PEDOT(PO₄)-Filme konnte für Konzentrationen kleiner 10⁻² M keine Änderungen der Komponenten der Schermodule festgestellt werden.

Bei der Reduktion der Filme erfolgt eine Abnahme der Speicher- und Verlustmoduli, die mit der vorangegangenen Zunahme vergleichbar ist.

Mit einer Ausnahme zeigen auch PEDOT(CIO₄)-Filme den gleichen Anstieg der Schermodulkomponenten mit der Oxidation und einem entsprechenden Abfall bei der Reduktion, wobei keine Drift der G'- und G"-Werte auftritt. Auch in sulfathaltigen Lösungen wurden dieselben Verläufe der Schermodulkomponenten erhalten.

Für PEDOT(CIO₄)-Filme mit hohen Schermodulen (G' > 60 MPa, frischer Film) wurde ein abweichendes Verhalten gefunden (Abb. 37.A und D), welches dem der potentiodynamischen Experimente ähnlich ist: ein Abfall der Speicher- und Verlustmodule mit der Oxidation. Dabei geht dem Abfall des Speichermoduls jedoch

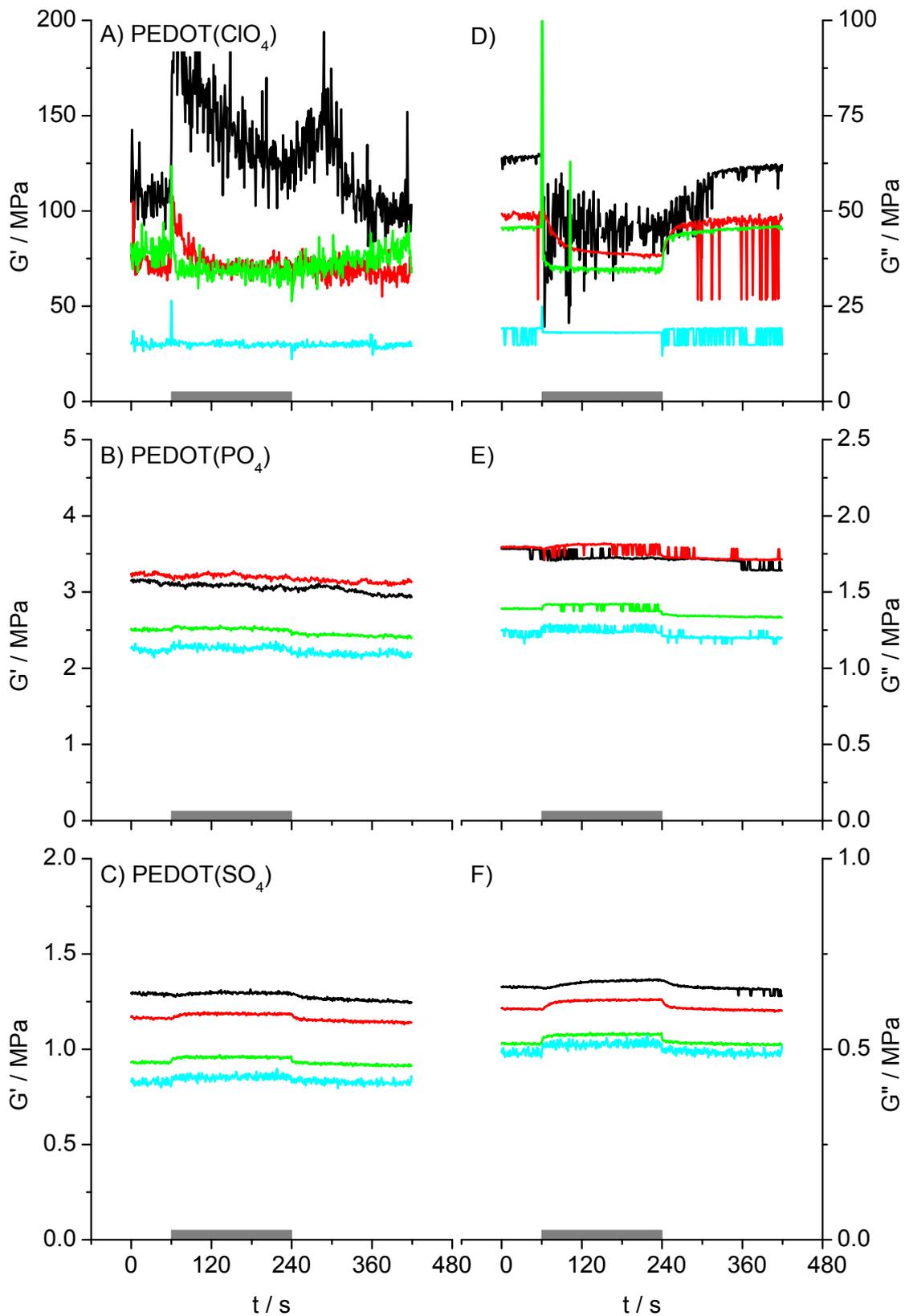


Abb. 37. Verlauf der Speicher- (G') und Verlustmodule (G'') von PEDOT-Filmen während Potentialsprung-Experimenten in NaH_2PO_4 -Lösungen.

Elektrolytkonzentrationen: (—) 10^{-4} M, (—) 10^{-3} M, (—) 10^{-2} M und (—) 10^{-1} M.

Die grauen Balken an der Abszisse kennzeichnen das Zeitfenster mit dem Oxidationspotential von 600 mV, zu den übrigen Zeiten wurde ein Reduktionspotential von -400 mV angelegt.

ein Sprung voraus, der mit zunehmender Elektrolytkonzentration kleiner wird. Beim kathodischen Potentialsprung erfolgt meist nur ein entsprechender Anstieg der Verlustmodule auf Werte vor dem anodischen Potentialsprung. Die Speichermodule sind während der anodischen Polarisierung meist auf die ursprünglichen Werte abgefallen, so dass sie sich mit der Reduktion nicht ändern. Nur für den 10^{-4} M Elektrolyten wurde ein allmählicher Anstieg des Speichermoduls gefunden, der während der kathodischen Polarisierung auch wieder auf die ursprünglichen Werte abfällt.

Allgemein ist somit mit dem anodischen Potentialsprung eine Zunahme des Schermoduls verbunden, welches während der anodischen Polarisierung zeitlich konstant ist. Dies steht im Widerspruch zu den potentiodynamischen Experimenten, die eine Abnahme der Schermodule zeigen. Der Potentialsprung muss somit einen versteifenden Effekt auf die Polymerfilme besitzen, der bei einer potentiodynamischen Polarisierung nicht auftritt.

5.3 Filmverhalten in Abhängigkeit des pH-Wertes

5.3.1 Cyclovoltammetrie

5.3.1.1 Strom-Spannungs-Kurven

Die Cyclovoltammogramme von PEDOT(CIO₄)-, PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filmen zeigen ähnliche kapazitive Ströme für phosphathaltige Lösungen verschiedener pH-Werte wie sie bereits unter Abschnitt 5.2.1.1 für verschiedene Konzentrationen beschrieben wurden. Abb. 38 zeigt die Cyclovoltammogramme für zwei PEDOT(CIO₄)-Filme die nacheinander in 10⁻² M phosphathaltigen Lösungen mit steigenden (Abb. 38.A) und fallenden pH-Werten (Abb. 38.B) aufgenommen wurden. Für die Messreihe mit fallenden pH-Werten sind die Ströme kleiner als für die entsprechenden Experimente bei steigenden pH-Werten. Durch elektrochemische Experimente in basischen Elektrolyten erfolgt somit eine Deaktivierung der Filme.

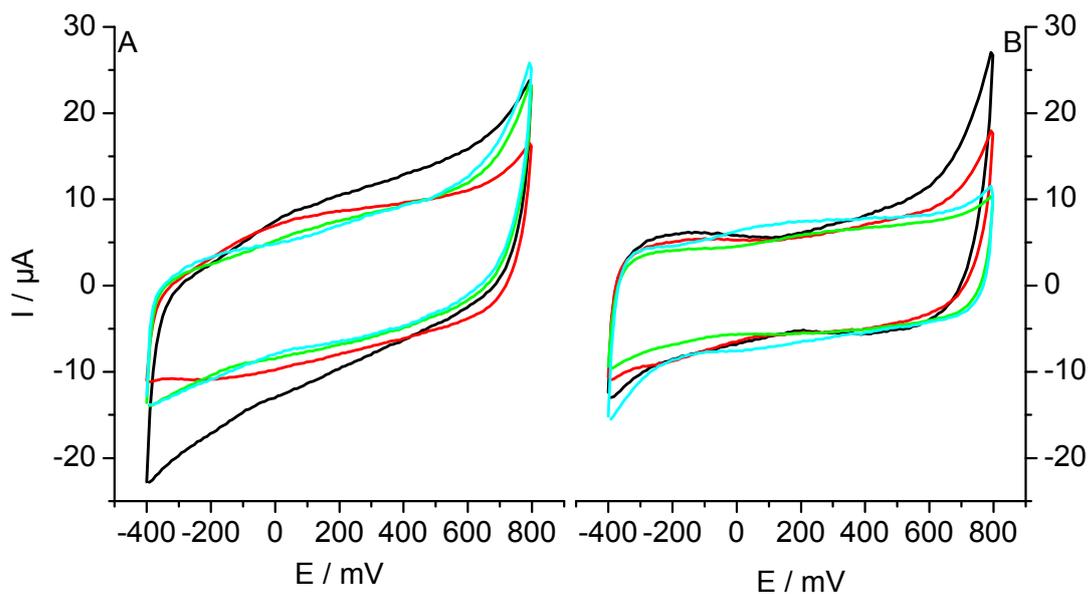


Abb. 38. Strom-Spannungs-Kurven zweier PEDOT(CIO₄)-Schichten während cyclovoltammetrischer Experimente in phosphathaltigen Lösungen (A) steigender und (B) fallender pH-Werte.

(—) pH = 2,7; (—) pH = 4,7; (—) pH = 7,0; (—) pH = 9,0; $c = 10^{-2}$ M und $v = 10$ mV/s.

5.3.1.2 Massenänderungen

Die Massenänderungen während eines Potentialdurchlaufs sind für alle PEDOT-Filme ähnlich. Für die zwei PEDOT(ClO₄)-Filme sind sie in Abb. 39.A für steigende und in Abb. 39.B für fallende pH-Werte wiedergegeben. Je höher der pH-Wert der Elektrolyte wird, desto geringer fällt die Massenänderung am anodischen Umkehrpotential aus und desto größer wird die Massenabnahme zu Beginn des anodischen Potentialdurchlaufs. Weiterhin ist die Massenänderung für frische Filme in sauren Elektrolyten größer als für Filme, die zuvor in basischen Elektrolyten untersucht wurden.

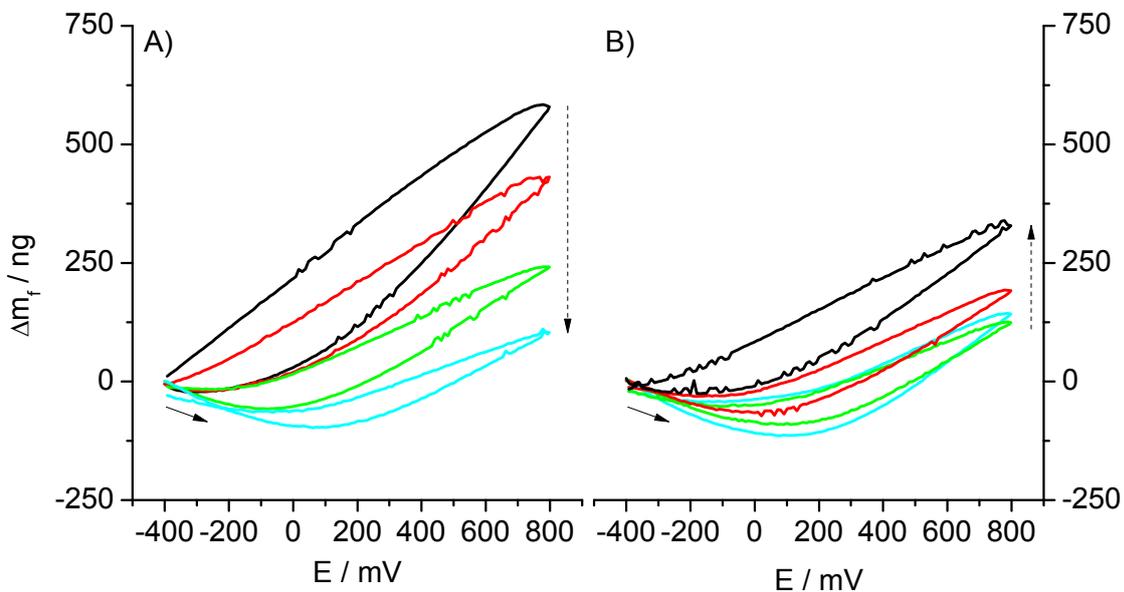


Abb. 39. Änderung der Filmmassen zweier PEDOT(ClO₄)-Schichten während cyclovoltammetrischer Experimente in phosphathaltigen Lösungen (A) steigender und (B) fallender pH-Werte.

(—) pH = 2,7; (—) pH = 4,7; (—) pH = 7,0; (—) pH = 9,0; $c = 10^{-2}$ M und $v = 10$ mV/s. Pfeile markieren den Anfang und die Richtung der Experimente, gestrichelte Pfeile die Reihenfolge der verwendeten Elektrolyte.

Die Massenänderung bei der Oxidation der Filme ($E > 200$ mV) hängt primär mit dem Einbau von Anionen zusammen. Je nach pH-Wert besitzen die Elektrolyten eine andere ionale Zusammensetzung. Bei $pH = 4,7$ dominiert das H₂PO₄⁻-Ion und bei $pH = 9,1$ das HPO₄²⁻-Ion. Ersteres kann nur die Ladung von einem, das zweite die von zwei positiv geladene Zentren der Polymerketten neutralisieren. Somit muss doppelt so viel Dihydrogenphosphat als Hydrogenphosphat in die Filme einwandern, um die gleiche Ladung zu kompensieren. Berücksichtigt man das Massenminimum,

so ist für Messreihen mit steigendem pH-Wert (Abb. 39.A) dieses Verhältnis mit 2,2-2,5:1 (PEDOT(ClO₄) und PEDOT(PO₄)) gut erfüllt. PEDOT(SO₄)-Filme weisen ein etwas höheres Verhältnis auf (6,2:1). Startet man in alkalischen Lösungen (Abb. 39.B), ist das Verhältnis mit 0,9:1 (PEDOT(ClO₄)) bis 1,3:1 (PEDOT(SO₄)) deutlich kleiner. Auf mögliche Gründe wird im weiteren Verlauf eingegangen.

Weiterhin sollten die Massenänderungen für Messungen bei $pH \leq 4,7$ in etwa gleich groß sein, da bei $pH = 2,7$ immer noch das Dihydrogenphosphat das dominierende Anion ist. Die protonierte Phosphorsäure liegt zwar in einer höheren Konzentration vor, kann aber als ungeladenes Molekül nicht aktiv an der Neutralisierung positiver Ladungszentren des Polymerfilms teilnehmen. Die Massenänderungen sind für alle Filme und unabhängig vom Verlauf des pH-Wertes bei $pH = 2,7$ aber größer. In den Masse-Ladungs-Kurven (Abb. 40) zeigt sich, dass in Elektrolyten mit $pH = 2,7$ die geflossenen Ladungsmengen größer sind als für Elektrolyte mit $pH = 4,7$. Damit ist ein höherer Ioneneinbau verbunden, der zu den beobachteten höheren Massenänderungen führt. Ein ähnliches Verhalten haben Winther-Jensen und West bei der Leitfähigkeit von PEDOT-Filmen gefunden.^[104] Sie haben festgestellt, dass die Leitfähigkeit für saure Medien ansteigt und in Medien mit höherem pH-Wert abnimmt. Beide Effekte – Massenzunahme und Leitfähigkeit – werden durch den Oxidationsgrad des Filmes bestimmt, welcher in sauren Medien somit höhere Werte annehmen kann. Winther-Jensen und West erklärten diese höheren Oxidationsgrade durch die höhere oxidative Wirkung des in den Medien gelösten Sauerstoffs bei niedrigen pH-Werten. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde jedoch der Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff entfernt, so dass dieser nicht die Ursache der höheren Oxidationsgrade sein kann. Eine andere mögliche Erklärung ist die Protonierung des Heterozyklus. Dabei werden weitere Ladungsträger (Löcher) in das Polymergerüst eingebracht, so dass die Oxidations- bzw. Dotierungsgrade steigen. Da die Protonierung reversibel ist, können auch die geringeren Massenänderungen bzw. Leitfähigkeiten bei höheren pH-Werten erklärt werden.

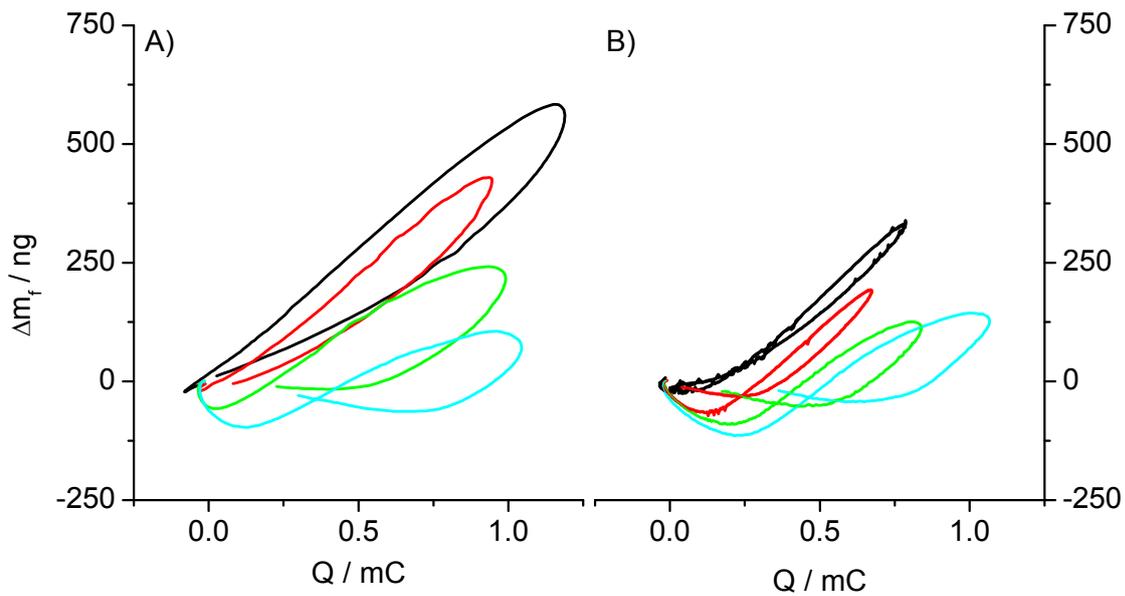


Abb. 40. Masse-Ladungs-Kurven für PEDOT(ClO₄)-Filme während potentiodynamischer Experimente in phosphathaltigen Elektrolyten mit (A) steigenden und (B) fallenden pH-Werten.
 (—) pH = 2,7; (—) pH = 4,7; (—) pH = 7,0; (—) pH = 9,0; c = 10⁻² M und v=10 mV/s.

Für Filme, die zuerst in basischen Elektrolyten untersucht wurden, zeigt sich mit fallendem pH-Wert der Elektrolyte (bis $pH = 4,7$) auch ein Abfall der geflossenen Ladungsmenge (Abb. 40.B). Für PEDOT(ClO₄)-Filme beträgt dieser Rückgang ca. 37 %, während er für die PEDOT(PO₄)- und PEDT(SO₄)-Filme mit ca. 24 % etwas geringer ausfällt. Für Filme, die zuerst in sauren Elektrolyten untersucht wurden (Abb. 40.A), beträgt dieser Unterschied nur zwischen 1 % (PEDOT(PO₄)) und 9 % PEDOT(ClO₄). Dieser Rückgang der geflossenen Ladung mit sinkenden pH-Werten ($pH > 2,7$) führt ebenso zu einem Rückgang des Ioneneinbaus, was die Massenverhältnisse von kleiner 2:1 teilweise erklärt.

Eine weitere Ursache für ein geringeres Massenverhältnis kann der Einbau von Hydroxid-Ionen bei $pH = 9,1$ sein. Dabei müssten diese ca. 17 % der einwandernden Anionen ausmachen, um das Massenverhältnis weiter in Richtung 1:1 zu verschieben. Der Anteil an Hydroxid, der während der Oxidation in das Polymer einwandert, wird aber aufgrund der um den Faktor 10³ geringeren Konzentration im Vergleich zum Hydrogenphosphat kleiner ausfallen.

Die Masse-Ladungs-Kurven der PEDOT-Filme zeigen Abschnitte mit negativem Anstieg. Diese resultieren aus dem Kationenein- bzw. -ausbau, der bei Potentialen kleiner als ca. +100 mV (Abb. 39) erfolgt. Der Kationentransfer in/aus dem Film

nimmt mit steigendem pH-Wert zu und ist reversibel, d.h., er nimmt mit fallenden pH-Werten der Elektrolyte wieder ab (vgl. Abb. 40.A und 40.B). Für $pH = 2,7$ ist der Kationentransfer so gering, dass er mit dem Anionentransfer vergleichbar ist und sich konstante Abschnitte in den Δm_F -E- bzw. Δm_F -Q-Kurven ergeben (Abb. 39.B und 40.B). Bei einem frischen Film erfolgt nur ein Anionenaustausch.

Wie auch Winther-Jensen und West zeigten, sind PEDOT-Filme über einen weiten pH-Bereich stabil (0 bis 14) wobei sie ab ca. $pH = 11$ eine drastische Abnahme der Leitfähigkeit feststellten.^[104] Somit sollten die PEDOT-Filme bei diesen pH-Werten stabil sein und auch die Morphologie der Schichten sollte sich dementsprechend nicht oder nur kaum ändern. Abb. 41 zeigt REM-Aufnahmen von PEDOT(PO_4)-Filmen. In Abb. 41.A ist die Oberfläche eines frischen Filmes PEDOT(PO_4)-Films gezeigt. Er weist eine poröse Struktur mit vereinzelt Polymerclustern auf. Abb. 41.B wurde aus REM-Aufnahmen von zwei Filmen zusammengesetzt, welche in Elektrolyten mit $pH = 2,7$ (links) und $pH = 9,1$ (rechts) untersucht wurden. Beide weisen vergleichbare Oberflächenstrukturen auf, wie sie auch beim frischen Film zu finden sind. Auch die Oberflächen von Filmen, die nacheinander in Elektrolyten mit $pH = 4,7$ und $pH = 9,1$ (Abb. 41.C) bzw. umgekehrt (Abb. 41.D) untersucht wurden, zeigen keine großen Veränderungen.

Vergleicht man die Filme, so wirkt der frische Film geschlossener, kompakter. Mit den elektrochemischen Experimenten werden die Filme oxidiert und reduziert, so dass sich die Poren und Kanäle öffnen und schließen. Während der ersten Öffnungs- und Schließzyklen kommt es zu einem Aufbrechen der Polymerstruktur, d.h., innere Verspannungen, die während der Polymerisation entstanden sind, werden durch eine Umordnung von Polymerketten abgebaut. Dabei kann es zum Aufräumen der Oberfläche kommen.

Die Oberflächen von Filmen, die zuletzt in sauren Elektrolyten untersucht wurden (Abb. 41.B, links und 41.D), weisen eine feinere Oberflächenstruktur auf als die von Filmen, die zuletzt mit basischen Elektrolyten in Kontakt kamen (Abb. 41.B, rechts und 41.C). Korreliert diese Oberflächenstruktur mit der Porendichte der Filme, so besitzen letztere eine geschlosseneren Oberfläche und damit eine geringere Polymer/Elektrolyt, was zu kleineren Filmkapazitäten führt.

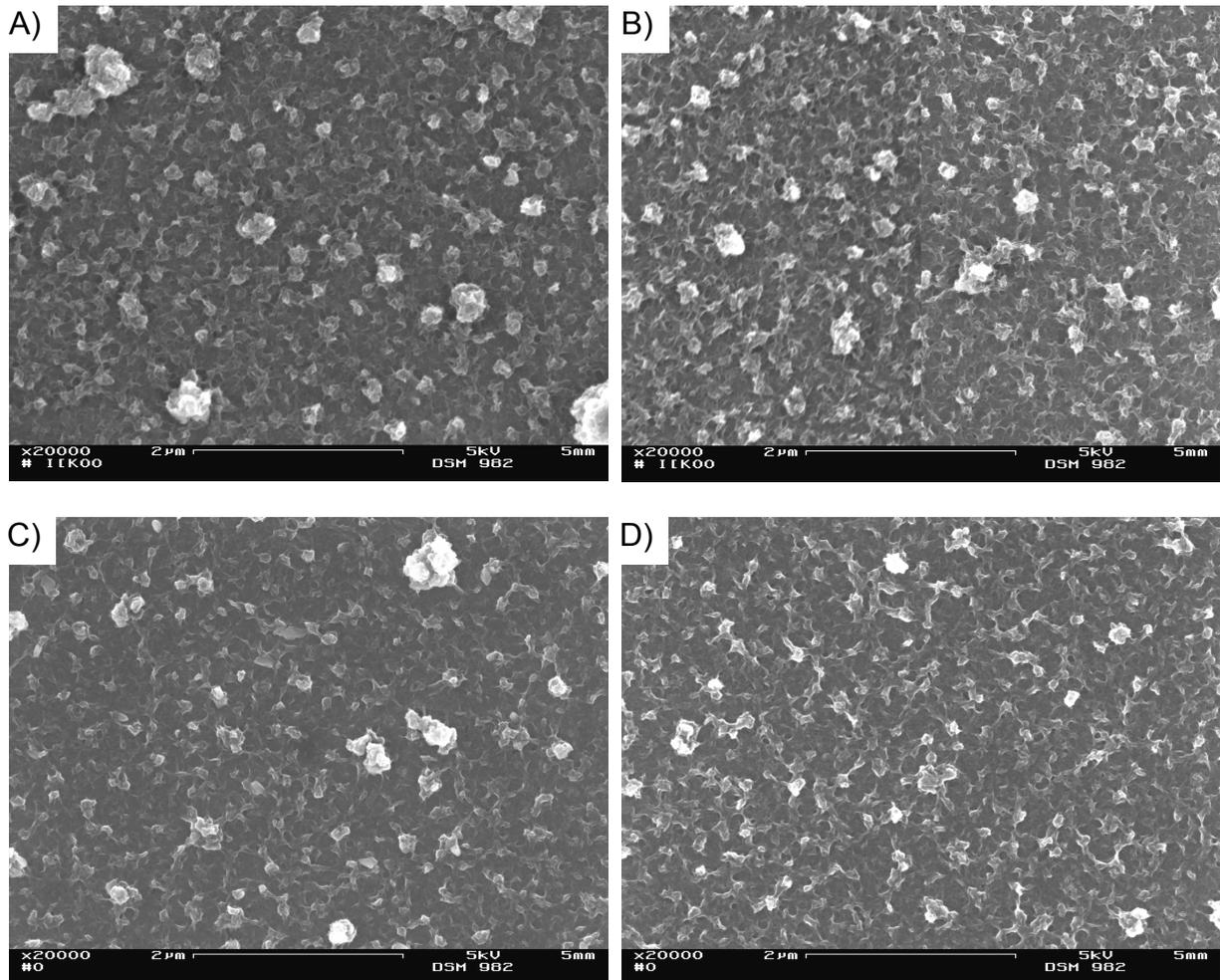


Abb. 41. REM-Aufnahmen von PEDOT(PO_4)-Filmen.

(A) nach Abscheidung, (B) nach potentiodynamischen und –statischen Experimenten in 10^{-2} M Phosphat-Lösungen mit (linke Seite) pH = 2,7 oder (rechte Seite) pH = 9,1. (C) nach Experimenten in Lösungen mit pH = 4,7 und 9,1 und (D) nach Experimenten in Lösungen mit pH = 9,1 und 4,7.

Auch PEDOT(ClO_4)-Filme zeigen nach den Untersuchungen in den Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten (Abb. 42) ähnliche Oberflächen wie frische Filme (vgl. Abb. 19.A, S. 70). Auch nach den Untersuchungen sind die Filme kompakt und einzelne Polymercluster sind zu erkennen. Bei Filmen, die zuletzt mit dem basischen Elektrolyten in Kontakt kamen (Abb. 42.A), weisen die Cluster ringförmige Öffnungen auf. Filme, die zuletzt in einem sauren Elektrolyten untersucht wurden (Abb. 42.B) weisen diese Poren nicht auf.

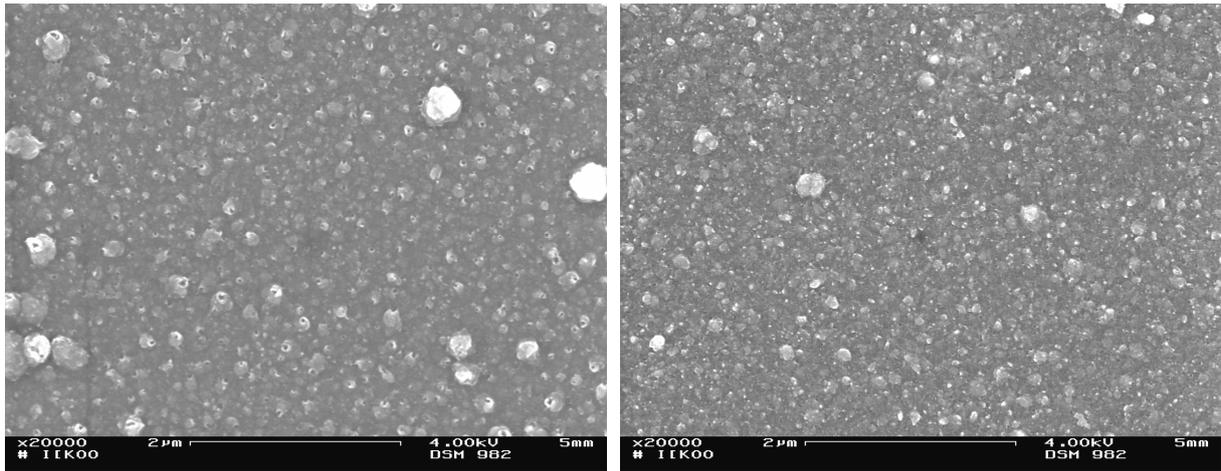


Abb. 42. REM-Aufnahmen von PEDOT(ClO₄)-Filmen.

Nach kompletten Messreihen in Phosphat-Elektrolyten (A) von pH = 2,7 bis pH = 9,1 und (B) von pH = 9,1 bis pH = 2,7.

5.3.1.3 Wasseraustauschkoeffizienten

Aus den Anstiegen der Δm_F -Q-Kurven wurden die Wasser-Austauschkoeffizienten bestimmt. Für den Anionentransfer sind diese in Tabelle 5 zusammengefasst. Der Austauschkoefizient liegt für alle Filme und pH-Werte zwischen -2 und -3. Nur frische Filme zeigen im basischen Elektrolyten geringere Koeffizienten (-1 bis -2), was aus dem parallelen Einbau von Hydroxid-Ionen resultieren kann.

Tabelle 5. Mittlere Wasser-Austauschkoeffizienten von PEDOT-Filmen in phosphathaltigen Lösungen (a) steigender und (b) fallender pH-Werte, im Potentialbereich von 400 mV bis 700 mV.

pH	z	pH-Verlauf	PEDOT(ClO ₄)	PEDOT(PO ₄)	PEDOT(SO ₄)
			x	x	x
2,7	-1	a	-2,5 ± 0,2	-2,1 ± 0,4	-2,6 ± 1,9
		b	-2,1 ± 0,3		--
4,7	-1	a	-2,4 ± 0,6	-2,4 ± 0,8	-1,9 ± 1,6
		b	-2,4 ± 0,3		-3,1 ± 0,2
7,0	-1,65*	a	-1,7 ± 1,0	-1,0 ± 2,9	-2,8 ± 2,2
		b	-1,4 ± 0,4		-1,7 ± 0,3
9,1	-2	a	-2,2 ± 0,6	-2,0 ± 1,6	-2,7 ± 1,7
		b	-0,7 ± 0,6		-1,5 ± 1,6

* es wird ein H₂PO₄⁻:HPO₄²⁻-Verhältnis von 1,3:1 im Elektrolyten angenommen

In Abb. 43 sind die Austauschkoeffizienten von Na-Ionen für PEDOT(ClO₄)-Filme wiedergegeben. Für Filme in Elektrolyten mit steigenden pH-Werten (Abb. 43.A) ist der Koeffizient in neutralen oder basischen Elektrolyten für Potentiale kleiner -300 mV größer als 10 und sinkt im Potentialbereich von -300 mV bis 0 mV von ca. +8 auf etwa null ab. Das gleiche Verhalten wurde bereits bei den konzentrationsabhängigen Messungen gefunden. Für saure Elektrolyte, bei denen kein Kationentransfer beobachtet wird (vgl. 40.A), zeigt sich ein konstanter Verlauf von x. Die Kurven sind zum Vergleich mit abgebildet.

Auch bei der Messreihe mit fallenden pH-Werten ist ein Abfall von x von mehr als 10 bis null im gleichen Potentialbereich zu beobachten (Abb. 43.B). Der Abfall ist im Bereich von -350 mV bis ca. -300 mV deutlich steiler, von 8 auf 2,5, als in der Messreihe mit steigenden pH-Werten. Für den frischen Film ist dieser Abfall im basischen Elektrolyten besonders stark (auf 1,7). Die Austauschkoeffizienten sind für die Messreihe mit fallendem pH-Wert bis ca. -200 mV somit kleiner als für die mit steigenden pH-Werten. Dies lässt auf kompaktere bzw. geschlosseneren Schichten in basischen Elektrolyten schließen.

PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme zeigen das gleiche Verhalten der Austauschkoeffizienten.

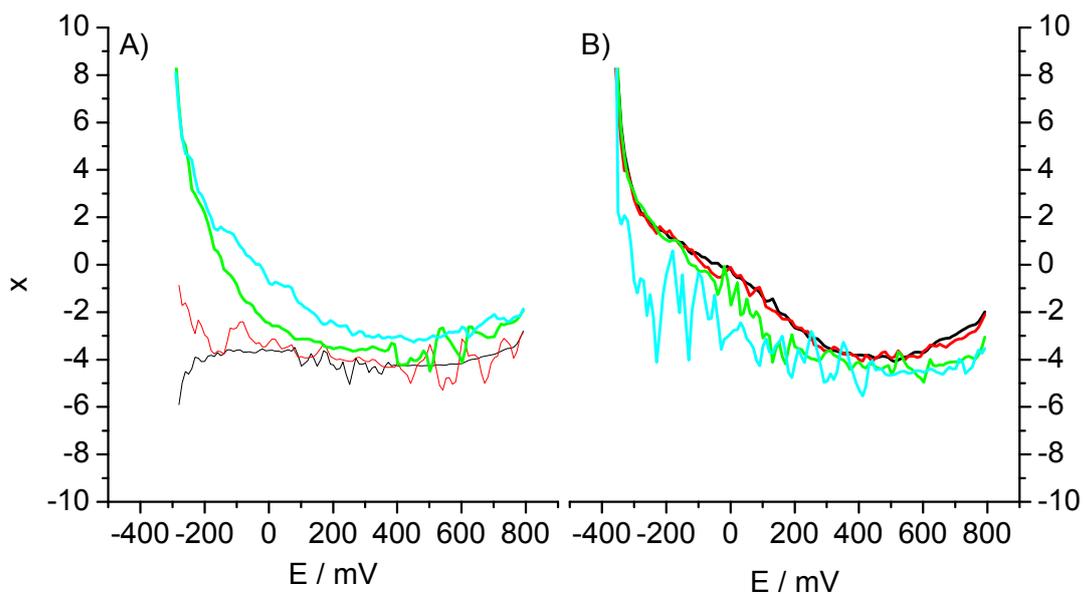


Abb. 43. Verlauf des Na-Wasser-Austauschkoeffizienten zweier PEDOT(ClO₄)-Filme in phosphathaltigen Lösungen mit (A) steigenden und (B) fallenden pH-Werten im anodischen Potentialdurchlauf. (—) pH = 2,7; (—) pH = 4,7; (—) pH = 7,0; (—) pH = 9,0; c = 10⁻² M und v = 10 mV/s.

5.3.1.4 Sauerbrey-Korrekturfaktor und Schermodul

Wie bei den konzentrationsabhängigen Messungen (Abschnitt 5.2.1.5) ist auch in Elektrolyten unterschiedlichen pH-Wertes der Korrekturfaktoren unabhängig vom angelegten Potential.

Für PEDOT(CIO₄)-Filme, die in Elektrolyten mit steigenden pH-Werten untersucht wurden, sind die Speichermodule für alle pH-Werte gleich und steigen im untersuchten Potentialbereich um ca. 1 MPa (Abb. 44.A). Die Verlustmodule sind ca. 5 MPa kleiner. PEDOT(CIO₄)-Filme, die in Elektrolyten mit fallenden pH-Werten untersucht wurden, weisen deutlich höhere Speichermodule auf (Abb. 44.B). Für Elektrolyte mit pH = 9,1 sind sie um den Faktor 20, für pH = 2,7 noch um den Faktor 2-3 größer.

Bei den konzentrationsabhängigen Messungen wurde für den 10⁻² M Elektrolyten (pH = 7,0) Speichermodule von ca. 75 MPa gefunden (siehe Abb. 33.A, S. 96). Für frische Filme ist der Wert in sauren Elektrolyten kleiner (15 MPa) und in basischen Elektrolyten größer (320 MPa). Basische Elektrolyte führen somit zu einer starken Versteifung der Filme, während saure Elektrolyte die Filme weicher werden lassen.

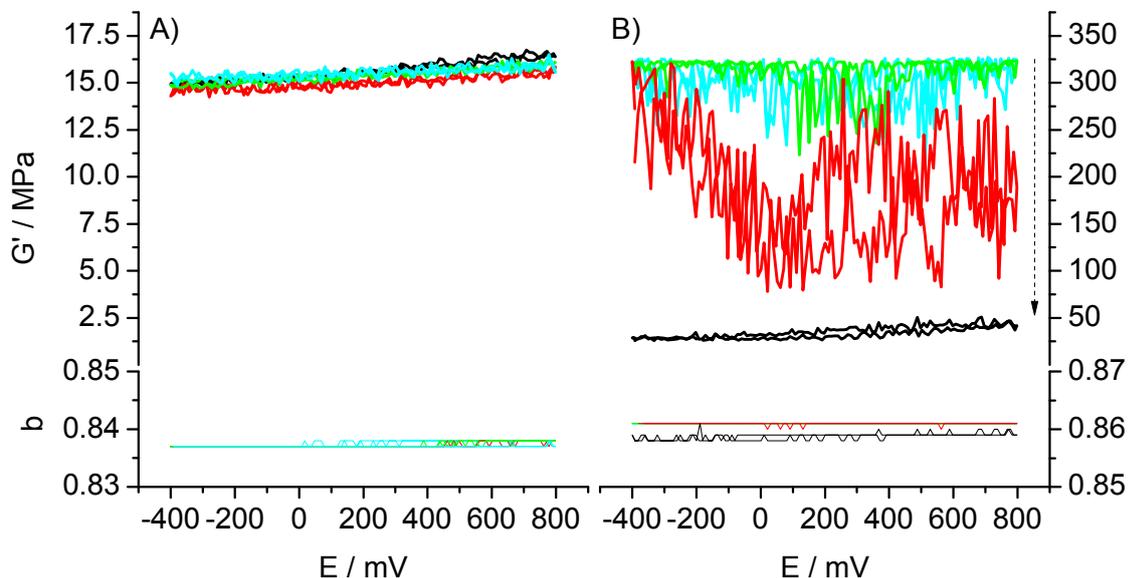


Abb. 44. Verlauf des Speichermoduls (G') und des Sauerbrey-Korrekturfaktors (b) von PEDOT(CIO₄)-Schichten während cyclovoltammetrischer Experimente in phosphathaltigen Lösungen mit (A) steigenden und (B) fallenden pH-Werten.

(—) pH=2,7; (—) pH=4,7; (—) pH=7,0; (—) pH=9,0, $c = 10^{-2}$ M und $v=10$ mV/s.

Für PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme wurde das gleiche Verhalten zwischen den Messreihen mit steigenden bzw. fallenden pH-Werten gefunden. Der Unterschied der Schermoduli (G') ist mit dem Faktor 10 etwas kleiner. Für PEDOT(SO₄)-Filme sind die Speichermoduli in Abb. 45 gezeigt.

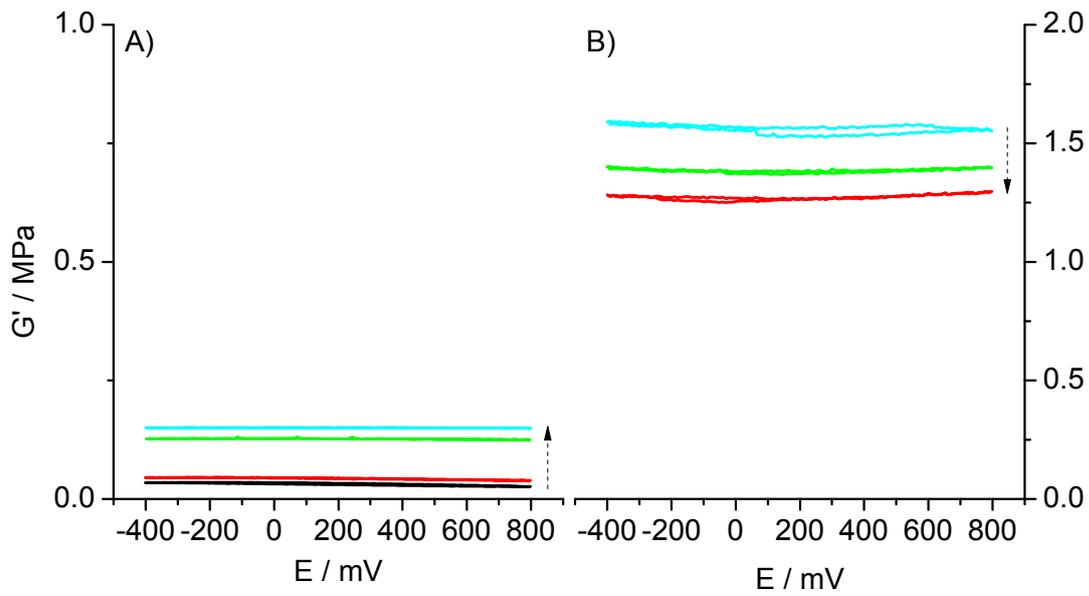


Abb. 45. Verlauf des Speichermoduls (G') von PEDOT(SO₄)-Schichten während cyclovoltammetrischen Experimente in phosphathaltigen Lösungen mit (A) steigenden und (B) fallenden pH-Werten.

(—) pH=2,7; (—) pH=4,7; (—) pH=7,0; (—) pH=9,0, $c = 10^{-2}$ M und $v=10$ mV/s.

5.3.2 Potentialsprungexperimente

5.3.2.1 Strom-Zeit-Kurven

Die Stromverläufe (Abb. 46) folgen den für konzentrationsabhängige Messungen gefundenen Verlauf, wobei die Unterschiede zwischen unterschiedlichen pH-Werten deutlich geringer ausfallen als für unterschiedliche Konzentrationen.

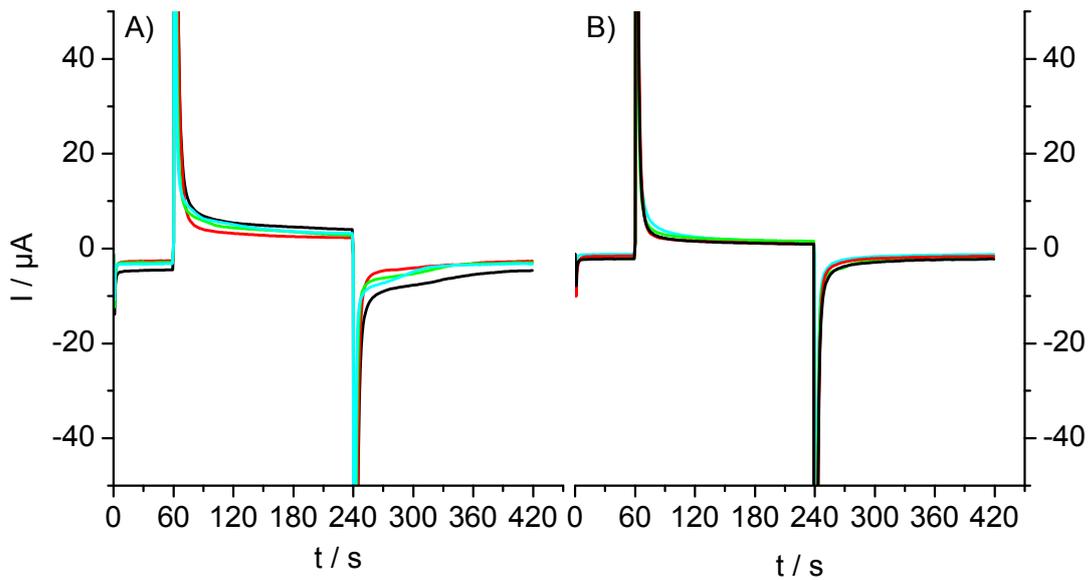


Abb. 46. Stromverlauf während potentiostatischer Sprungexperimente an einem PEDOT(ClO₄)-Film in phosphathaltigen Elektrolyten mit (A) steigenden und (B) fallenden pH-Werten.

(—) pH=2,7; (—) pH=4,7; (—) pH=7,0; (—) pH=9,0, $c = 10^{-2}$ M.

Auch für diese Experimente wurden aus den Strömen mittels Kurvenanpassung für Gl. 63 (S. 98) die kinetischen Parameter bestimmt, welche im Anhang 7.3, Tabellen 12 und 13, aufgeführt sind.

Die dabei bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 47 dargestellt und zeigen für PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme einen Abfall mit steigendem pH-Wert, welcher kleiner ist als bei den konzentrationsabhängigen Messungen. Für die Oxidation beträgt dieser Abfall eine (Abb. 47.B und C) und bei der Reduktion etwa zwei Größenordnungen (Abb. 47.E und F). Für PEDOT(ClO₄)-Filme steigen die Diffusionskoeffizienten für anodische Potentialsprünge um ca. eine Größenordnung während sie bei kathodischen Potentialsprüngen in etwa konstant sind. H₂PO₄⁻-Ionen scheinen somit schneller durch die Polymerfilme diffundieren zu können als HPO₄²⁻-Ionen. Dies kann einerseits der höheren Ladung des Hydrogenphosphats geschuldet sein, andererseits auch den kompakteren Filmen in basischen Elektrolyten.

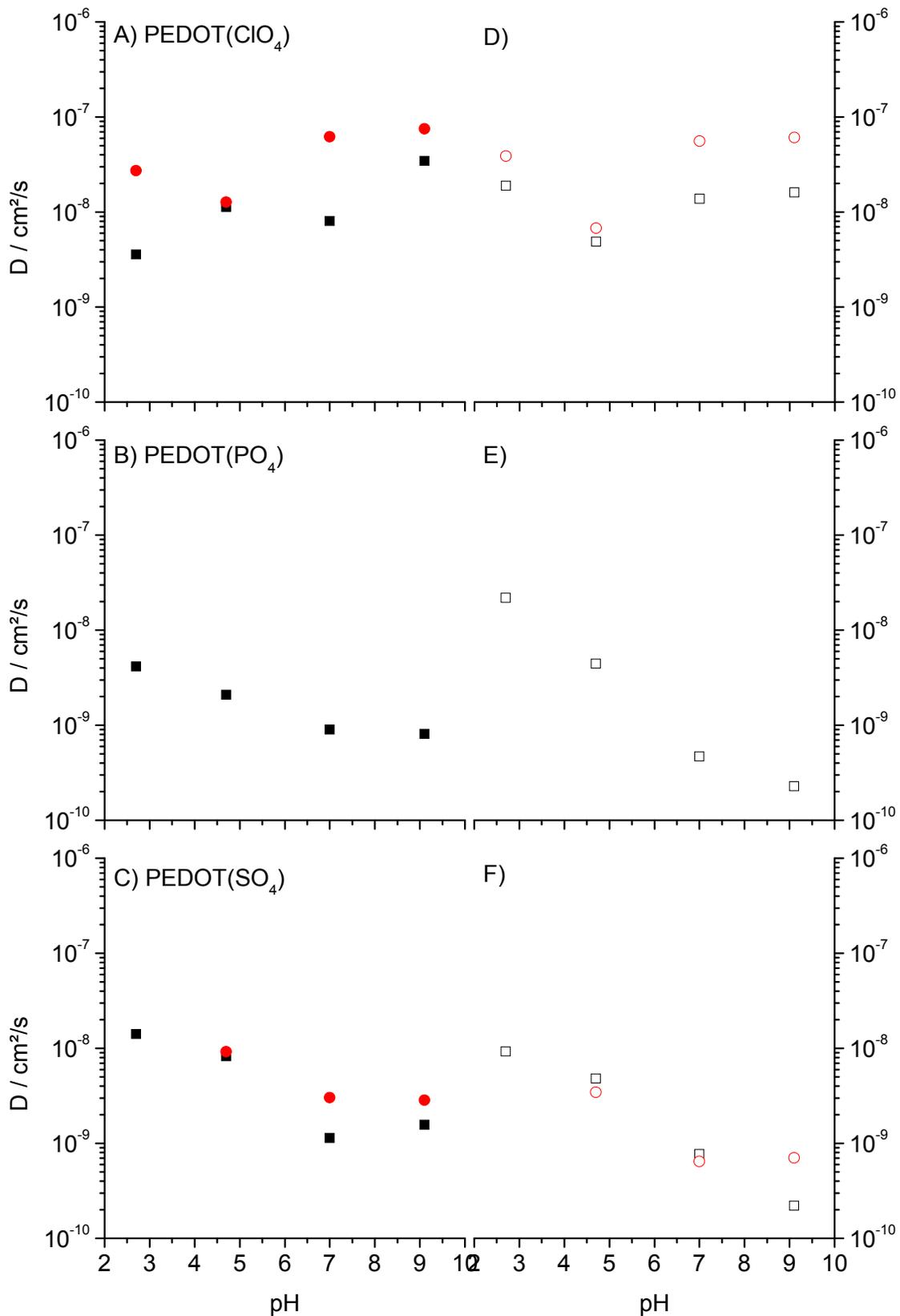


Abb. 47. Verlauf der Diffusionskoeffizienten mit dem pH-Wert phosphathaltiger Lösungen für verschiedene PEDOT-Filme.

(■) anodischer bzw. (□) kathodischer Potentialsprung in Elektrolyten mit steigenden pH-Werten und (●) bzw. (○) mit fallenden pH-Werten.

Die Parameter der kapazitiven Ströme (I_0 und τ) sind über den untersuchten pH-Bereich relativ konstant. Es zeigen sich keine Unterschiede zwischen den anodischen und kathodischen Potentialsprüngen. Auch ist keine Abhängigkeit vom pH-Wert festzustellen.

Außer für PEDOT(ClO₄)-Filme in Elektrolyten mit fallenden pH-Werten wurde meist kein kinetisch kontrollierter Stromanteil gefunden. Bei diesen Filmen wurden für die Potentialsprungexperimente vertikale Geschwindigkeitskonstanten, k_{32} , in der Größenordnung von 10^{-11} mol/(cm² s) gefunden, mit höheren Werten für die Reduktion. Bei gleichen Wachstumsgeschwindigkeiten in alle Raumrichtungen ($k_{31} = k_{32}$, vgl. Gl. 63 sowie 59.c und d) liegen die Keimdichten bei ca. 3 bis 30×10^{12} cm⁻² für die Oxidation und ca. 20 bis 100×10^{12} cm⁻² für die Reduktion, wobei bei pH = 9,1 die kleinsten und bei pH = 7,0 die größten Keimdichten auftreten.

Die höheren Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion können an der Gleichrichtung von Ionenstrom und Ausbreitungsrichtung der Phasengrenze oxidiertes/reduziertes Polymer liegen. Bei der Reduktion läuft die Phasengrenze von der Metall/Polymer-Grenzfläche in Richtung Polymer/Elektrolyt-Grenzfläche. Die dabei frei werdenden Anionen diffundieren ebenfalls in Richtung Elektrolyt. Sie bewegen sich also vor oder in der Umwandlungsfront. Während der Oxidation läuft die Phasengrenze reduziertes/oxidiertes Polymer ebenfalls von der Elektrode in Richtung Elektrolyt. Die Anionen wandern aber in die entgegengesetzte Richtung, müssen also durch die reduzierte, kompakte Phase diffundieren. Gleiches gilt für die konzentrationsabhängigen Messungen.

Das Fehlen der kinetisch kontrollierten Stromanteile für PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme ist in ihrer offenen Struktur begründet. Die strukturellen Änderungen können schnell erfolgen, so dass die Massentransportprozesse die Oxidation oder Reduktion bestimmen. Bei den kompakteren PEDOT(ClO₄)-Filmen sind die Polymerketten dichter gepackt, so dass sich diese während der konformellen Änderungen behindern. Filme, die zunächst in basischen Elektrolyten untersucht wurden, besitzen höhere Schermodule, sind somit steifer und zeigen eher kinetisch kontrollierte Stromanteile.

5.3.2.2 Massenänderungen

Die Massenänderungen der Filme während der Potentialsprungexperimente sind für steigende pH-Werte in Abb. 48.A-B (für PEDOT(PO_4) siehe Anhang 7.2, Abb. 63.A, S. 156) und für fallende pH-Werte in Abb. 48.C-D dargestellt. Wie bei den potentiodynamischen Experimenten nimmt auch hier die Änderung der Filmmassen mit steigendem pH-Wert ab, unabhängig vom pH-Verlauf innerhalb der Messreihe. Ebenso werden für Filme, die zuerst in basischen Elektrolyten untersucht wurden, kleinere Massenänderungen gefunden als für Filme, die zuerst mit sauren Elektrolyten in Kontakt kamen.

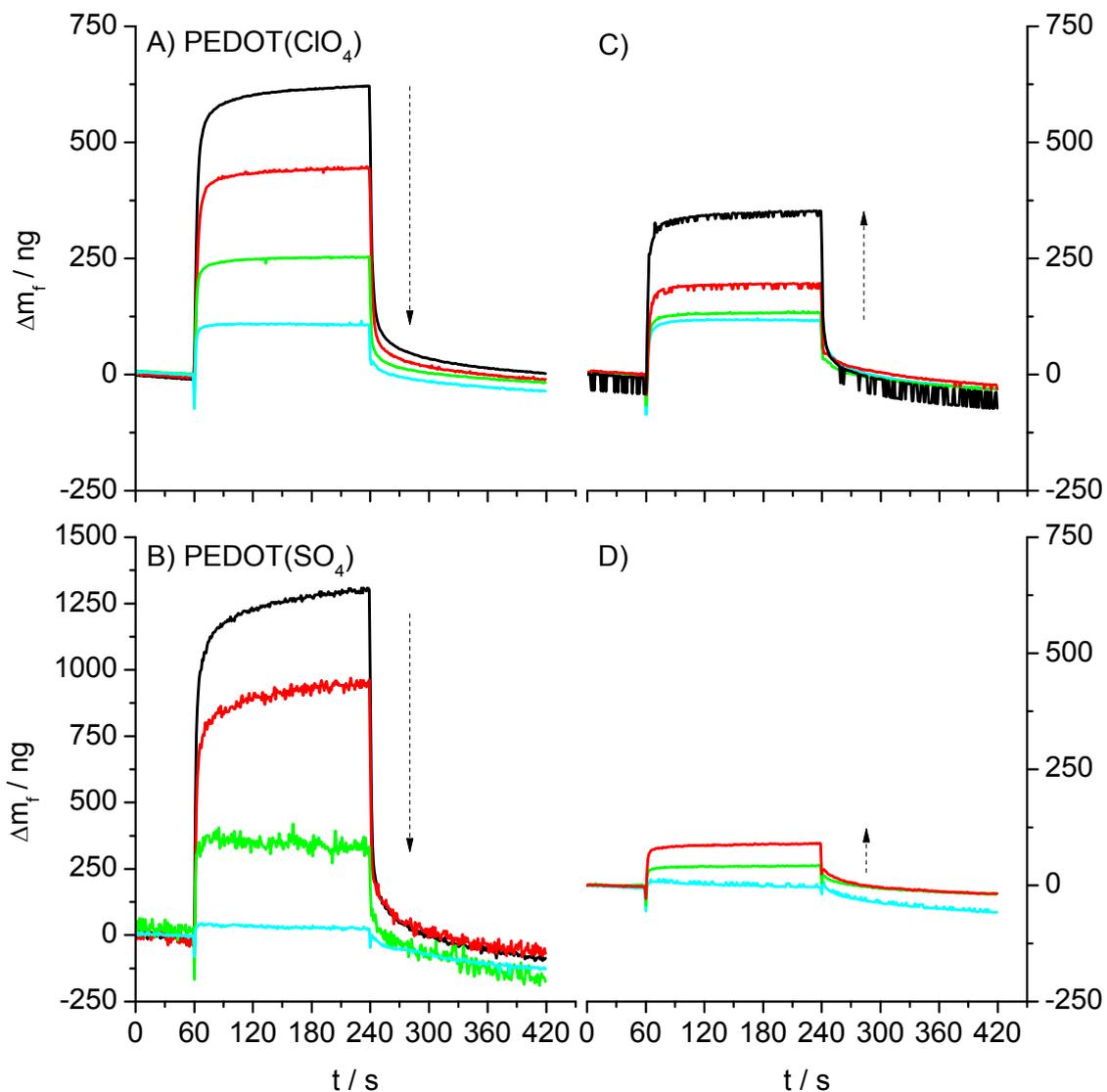


Abb. 48. Verlauf der Massenänderung während potentiostatischer Sprungexperimente in phosphathaltigen Elektrolyten mit (A-B) steigenden und (C-D) fallenden pH-Werten.

(—) pH=2,7; (—) pH=4,7; (—) pH=7,0; (—) pH=9,0, $c = 10^{-2}$ M. Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen den pH-Verlauf innerhalb der Messreihen.

5 Auswertung

In Tabelle 6 sind die initialen Geschwindigkeiten der Massenänderungen angegeben. Für PEDOT(ClO₄)-Filme steigen diese bei oxidativen Potentialsprüngen mit dem pH-Wert der Lösungen, während sie bei kathodischen Potentialsprüngen fallen, unabhängig ob die pH-Werte innerhalb der Messreihe ansteigen oder abfallen.

Bei PEDOT(PO₄)-Filmen fallen die Geschwindigkeiten für den oxidativen Potentialsprung und steigen beim reduktiven Potentialsprung für die Messreihe mit steigenden pH-Werten. Auch bei PEDOT(SO₄)-Filmen fallen die Geschwindigkeiten mit steigenden pH-Werten bei anodischen Potentialsprüngen, wobei der Abfall in der Messreihe mit fallenden pH-Werten sehr gering ausfällt. Für reduktive Potentialsprünge lässt sich keine Tendenz angeben. Die Filme zeigen somit gegensätzliche Änderungen der Geschwindigkeiten für anodische und kathodische Potentialsprünge, welche sich wie die Diffusionskoeffizienten verhalten, welche aus den Stromverläufen berechnet wurden (vgl. Abb. 47).

Tabelle 6. Geschwindigkeiten der Massenänderung für PEDOT-Filme unmittelbar nach Potentialsprüngen in phosphathaltigen Lösungen mit steigenden oder fallenden pH-Werten.

<i>pH</i>	<i>E / V</i>	PEDOT(ClO ₄) <i>dm/dt / ng/s</i>	PEDOT(PO ₄) <i>dm/dt / ng/s</i>	PEDOT(SO ₄) <i>dm/dt / ng/s</i>
steigende pH-Werte				
2,7	0,6	79 ±6	34 ±5	203 ±34
	-0,4	-89 ±9	-51 ±10	-268 ±45
4,7	0,6	51 ±5	21 ±3	147 ±27
	-0,4	-81 ±7	-49 ±9	-326 ±34
7,0	0,6	60 ±10	20 ±67	153 ±58
	-0,4	-65 ±12	-72 ±10	-131 ±8
9,1	0,6	72 ±16	--	56 ±25
	-0,4	-32 ±9	--	--
fallende pH-Werte				
9,1	0,6	52 ±6		14 ±6
	-0,4	-61 ±10		--
7,0	0,6	42 ±6		23 ±9
	-0,4	-33 ±11		-4 ±8
4,7	0,6	39 ±4		32 ±6
	-0,4	-52 ±9		-16 ±12
2,7	0,6	76 ±123		
	-0,4	-51 ±7		

5.3.2.3 Schermoduli

Die Verläufe der Speichermoduli sind in Abb. 49 gezeigt (für PEDOT(PO_4)-Filme siehe Anhang 7.2, Abb. 63.B, S. 156). Die Verlustmoduli zeigen das gleiche Verhalten bei kleineren Werten.

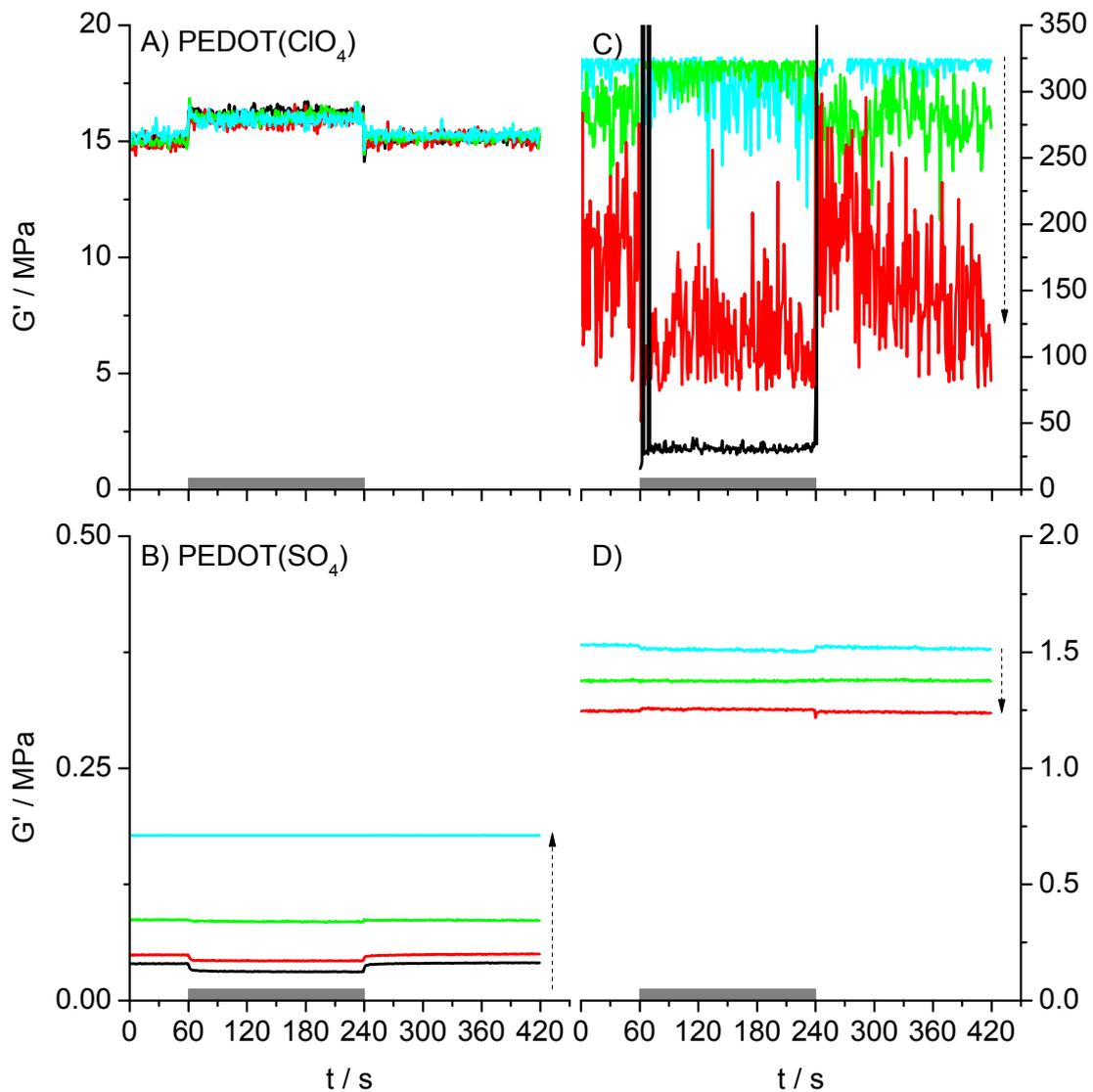


Abb. 49. Verlauf des Speichermoduls von PEDOT-Filmen während potentiostatischer Sprungexperimente in phosphathaltigen Elektrolyten mit (A-B) steigenden und (C-D) fallenden pH-Werten.

(—) pH=2,7; (—) pH=4,7; (—) pH=7,0; (—) pH=9,0, $c = 10^{-2}$ M. Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen den pH-Verlauf innerhalb der Messreihen. Die grauen Balken an der Abszisse kennzeichnen das Zeitfenster mit dem Oxidationspotential von 600 mV, zu den übrigen Zeiten wurde ein Reduktionspotential von -400 mV angelegt.

PEDOT(ClO_4)-Filme zeigen für steigende pH-Werte (Abb. 49.A) das bereits für konzentrationsabhängige Potentialsprungexperimente gezeigte Verhalten. Der Anstieg des Speichermoduls mit dem anodischen Potentialsprung ist dabei

unabhängig vom pH-Wert der Elektrolyte. Für fallende pH-Werte (Abb. 49.C) fällt der Speichermodul mit dem anodischen Potentialsprung und steigt wieder mit dem kathodischen Potentialsprung an. Ein ähnlicher Verlauf wurde für den PEDOT(CIO₄)-Film mit hohem Schermodul in verschiedenen konzentrierten Elektrolyten gefunden, wobei der Abfall des Schermoduls erst nach einem Sprung zu höheren Werten auftrat.

Auch PEDOT(PO₄)-Filme zeigen den in konzentrationsabhängigen Messungen gefundenen Anstieg des Speichermoduls mit dem anodischen Potentialsprung. Jedoch nimmt dieser Anstieg mit steigendem pH-Wert ab (Abb. 63.B, S. 156), so dass sich für basische Elektrolyte eine Verringerung des Speichermoduls zeigt.

PEDOT(SO₄)-Filme zeigen den umgekehrten Verlauf in Elektrolyten mit steigenden pH-Werten. Hier nimmt das Speichermodul mit dem anodischen Potentialsprung ab und steigt beim reduktiven Potentialsprung wieder an (Abb. 49.B). Bei der Messreihe mit steigenden pH-Werten dreht sich dieses Verhalten bei $pH = 7,0$ wieder um (Abb. 49.D).

Für konzentrationsabhängige Messungen wurde die Änderung der Schermodule der plötzlichen Änderung des Potentials zugeschrieben. Diese ist dabei unabhängig vom Elektrolyten und führt bei einem anodischen Potentialsprung zu einer Erhöhung und bei einem kathodischen Potentialsprung zu einer Verringerung des Schermoduls.

Für die Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten scheint hingegen auch der Elektrolyt einen Einfluss darauf zu haben, ob das Schermodul mit einem Potentialsprung steigt oder fällt, wie die PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme zeigen, bei denen das Vorzeichen der Änderung des Schermoduls mit dem pH-Wert wechselt (Abb. 63.B und 49.D).

Innerhalb der Messreihen unterscheiden sich die Schermodule zwischen den Elektrolyte mit verschiedenen pH-Werten. Für PEDOT(SO₄)- und PEDOT(PO₄)-Filme nehmen sie mit steigendem pH-Wert zu. Gleiches gilt für PEDOT(CIO₄)-Filme bei fallenden pH-Werten innerhalb der Messreihe (Abb. 49.C), während sie bei steigenden pH-Werten pH-unabhängig sind (Abb. 49.A). Mit steigenden pH-Werten der Elektrolyte kommt es somit zu einer Versteifung der Filme. Die Versteifung kann dabei die Folge der Verknüpfung von zwei positiven Zentren der Polymerketten

durch das zweifach geladene HPO_4^{2-} -Ion sein (siehe Versteifung bei Sulfat-Elektrolyten, S. 97).

Für den PEDOT(ClO_4)-Film, welcher zuletzt im basischen Elektrolyten untersucht wurde, wurden sehr hohe Werte für den Speichermodul gefunden ($5\text{-}10 \times 10^6$ MPa). Diese sind im Vergleich zu den anderen Messungen untypisch und können derzeit nicht erklärt werden.

5.4 PEDOT-Magnetit-Hybridfilme

Bei den zuvor beschriebenen Filmen wurden die Filmeigenschaften durch die Polymerisationsbedingungen (vor allem Elektrolyt und Leitsalz) festgelegt, welche sich während der Verwendung nur noch leicht ändern.

Durch den Einbau von Metall-, Halbleiter- oder Keramikpartikeln können die Eigenschaften der dabei entstehenden Kompositschichten gezielt eingestellt werden.^[105] So können durch den Einbau von Hartpartikeln die viskoelastischen Eigenschaften modifiziert werden.^[106] Eine weitere Möglichkeit ist der Einbau von magnetischen Partikeln wie Magnetit (Fe_3O_4). Hier können die viskoelastischen Eigenschaften des Filmes gezielt durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes geschaltet werden.

Abb. 50.A zeigt die Strom-Potential-Kurven eines PEDOT($\text{SO}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4$)-Films in 0,1 M KCl-Lösung, wenn er sich in einem Magnetfeld von 0 T oder 0,7 T befindet. Unter beiden Bedingungen zeigt der Film dasselbe Verhalten, welches dem der reinen PEDOT-Filme ähnelt (vgl. Abschnitt 5.2.1.1, S. 77, und 5.3.1.1, S. 108). Auch wenn die Ströme bei einem angelegten Magnetfeld etwas kleiner sind, wird das elektrochemische Verhalten nicht durch dieses beeinflusst.

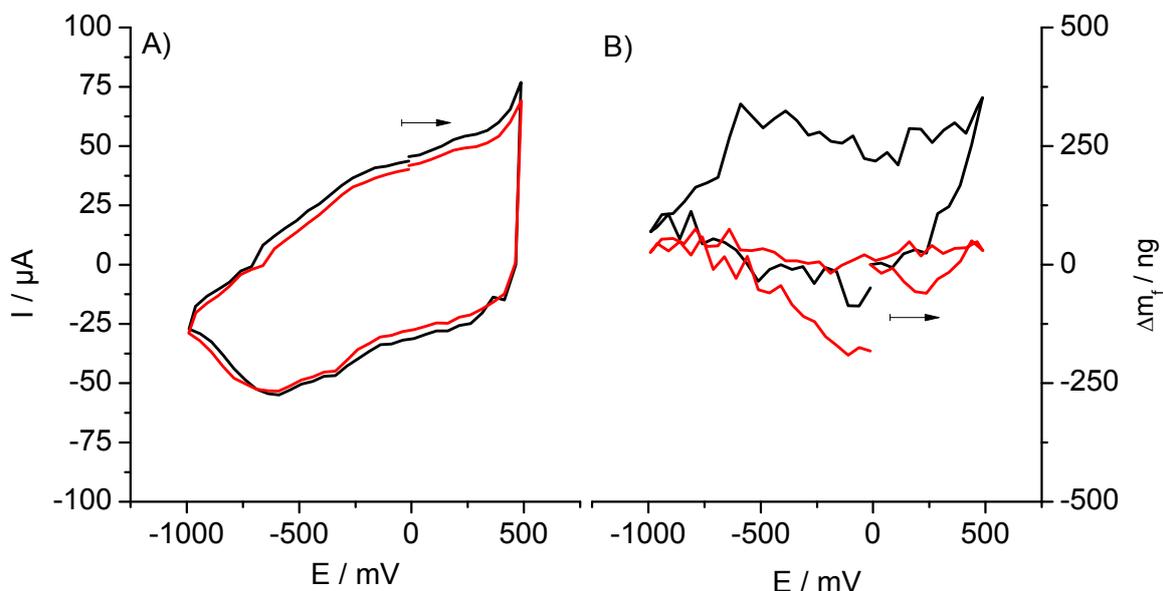


Abb. 50. Stromverlauf (A) und Massenänderung (B) eines PEDOT($\text{SO}_4, \text{Fe}_3\text{O}_4$)-Films während eines cyclovoltammetrischen Experiments in 0,1 M KCl in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes.
 (—) $B = 0$ T, (—) $B = 0,7$ T, $v = 50$ mV/s, Magnetitgehalt (trocken, EDX): 11,6 wt%, Pfeile kennzeichnen Start und Richtung des Kurvenverlaufs.

Ein anderes Bild zeigt sich, wenn man den Massentransport, Abb. 50.B, betrachtet. Wie die reinen PEDOT(SO₄)-Filme sind auch die Hybridfilme Anionenaustauscher, jedoch ändert sich die Filmmasse mit dem Potential nicht kontinuierlich (vgl. 24.C, S. 83) sondern eher schlagartig. Ohne äußeres Magnetfeld erfolgt die Massenzunahme während der Oxidation erst ab ca. 250 mV und die Massenabnahme bei der Reduktion erst ab ca. -600 mV. Vor diesen Potentialen ist die Filmmasse konstant, es findet kein Ionenaustausch statt. Überlagert man ein Magnetfeld, so tritt über den gesamten Potentialbereich keine Massenänderung auf. Es erfolgt kein Ionenaustausch.

Abb. 51 zeigt die Verläufe der Speicher- und Verlustmoduli. Ohne angelegtes Magnetfeld verhalten sich die Hybridfilme wie die reinen Filme, mit dem Ioneneinbau (Massenzunahme) steigen die Schermoduli während sie mit dem Ionenausbau fallen. Wird ein Magnetfeld überlagert, so werden G' und G'' zum einen größer und zum Anderen nehmen sie mit steigendem Potential nur leicht ab. D.h., die Filme werden steifer und ändern ihre viskoelastischen Eigenschaften während des Potentialdurchlaufs kaum.

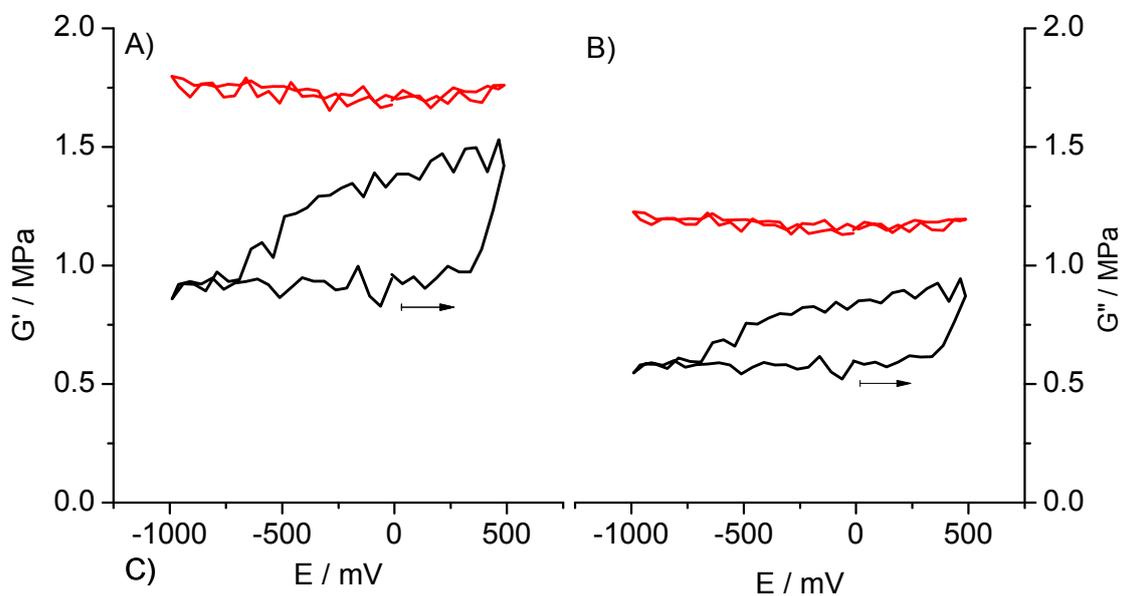


Abb. 51. Verlauf des Speicher- (A) und Verlustmoduls (B) eines PEDOT(SO₄,Fe₃O₄)-Films während eines cyclovoltammetrischen Experiments in 0,1 M KCl in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes. (—) $B = 0$ T, (—) $B = 0,7$ T, $v = 50$ mV/s, Magnetitgehalt: 11,6 wt% (EDX), Pfeile kennzeichnen Start und Richtung des Kurvenverlaufs.

Die Ursache, warum die PEDOT-Magnetit-Hybridfilme in einem Magnetfeld kein Ionenaustauschverhalten zeigen, muss auf die Wechselwirkung des Magnetfelds mit den Magnetit-Partikeln zurückzuführen sein. Befindet sich ein Hybridfilm in einem Magnetfeld, so werden die Magnetit-Partikel in diesem magnetisiert. Sie ziehen einander an, so dass die Filme kompakter werden. Die Beweglichkeit der Filme wird verringert und die Schermoduli steigen.

Bei der Oxidation eines Polymerfilms kommt es zum Quellen durch die Abstoßung der positiv geladenen Zentren innerhalb der Polymerketten. Bei den Hybridfilmen im Magnetfeld stehen dieser Volumenexpansion die magnetischen Anziehungskräfte der Magnetit-Partikel gegenüber. Während sich die Filmdicke ohne Magnetfeld um ca. 3,3 % ändert, bleibt sie bei eingeschaltetem Magnetfeld konstant (0,03 %). Die magnetischen Kräfte unterbinden somit die Volumenexpansion und es kann kein Ionenaustausch in den Polymerfilmen erfolgen. Somit bleiben auch die Schermoduli annähernd konstant.

Abb. 52 zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche des Hybridfilms. Das Polymer besteht aus blumenkohlartigen Clustern. Zwischen dem Polymer befinden sich die Magnetit-Partikel. Sie scheinen durch die Experimente miteinander verschmolzen zu sein. Auch dies kann zu den höheren Schermoduli führen.

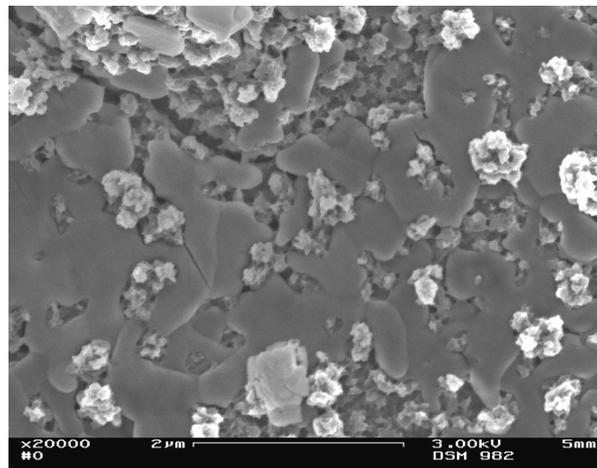


Abb. 52. REM-Aufnahme eines PEDOT(SO₄,Fe₃O₄)-Films.

Magnetitgehalt: 11,6 wt% (EDX).

Das Ionenaustauschverhalten von Polymerfilmen wird somit durch die Beweglichkeit der Ionen im Polymer bestimmt. Je leichter die bei der Oxidation oder Reduktion auftretenden konformellen Änderungen der Polymerketten ablaufen können, desto besser kann der Ionenaustausch erfolgen. Ein Maß dafür stellt der Schermodul der Filme dar. Ist die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt, so besitzen die Filme höhere Schermoduli und der Ionenaustausch wird behindert.

Die Steifigkeit eines Polymers wird durch die Herstellungsbedingungen vorgegeben. Lösungsmittel, Leitsalz und z.T. auch die Herstellungsmethode^[95] bestimmen die Morphologie der erhaltenen Filme. Durch das Einbringen von Partikeln in die Filme können die (viskoelastischen) Eigenschaften der Filme gezielt beeinflusst werden. Im Falle der Magnetit-Partikel kann die Steifigkeit und somit der Ionenaustausch durch ein von Außen angelegtes Magnetfeld gesteuert werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten erfolgreich Filme aus wässrigen (aq) und Acetonitril-Lösungen (AN) hergestellt werden. Es wurden vier verschiedene Filme erhalten, deren Eigenschaften durch das Lösungsmittel und das Leitsalz bestimmt werden: PEDOT(CIO_{4,AN}), PEDOT(CIO_{4,aq}), PEDOT(PO₄) und PEDOT(SO₄). Weiterhin konnten durch Zugabe von Magnetit (Fe₃O₄) während der Polymerisation Hybridfilme (PEDOT(SO₄,Fe₃O₄) hergestellt werden.

Es wurde eine Auswerterroutine entwickelt, die es ermöglicht, aus in situ Messdaten der (elektrochemischen) Quarzmikrowaage die Schermoduli sowie die Masse und Filmdicke der Filme abzuschätzen.

Die folgenden Ergebnisse können für die Herstellung der Filme festgehalten werden:

1. Die Filme sind viskoelastisch. Es wurde ein Korrekturfaktor zum Sauerbrey-Verhalten zwischen 0,8 und 0,9 bestimmt.
2. Die Schermodule der PEDOT-Schichten liegen zwischen 1 MPa und 80 MPa. Sie steigen in der Reihenfolge PEDOT(CIO_{4,AN}) < PEDOT(SO₄) < PEDOT(PO₄) < PEDOT(CIO_{4,aq}).
3. Die Größe der Schermodule korreliert mit der Morphologie der Filme. REM-Aufnahmen starrer Filme zeigen kompakte Filme, während für weiche Filme poröse, netzartige Oberflächen gefunden wurden.
4. Unter gleichen Polymerisationsbedingungen wurden zwei Modifikationen von PEDOT-Filmen gefunden, die sich durch die Größe der Schermoduli unterscheiden. Der Unterschied betrug bis zu 77 %. Die Modifikation mit höherem Schermodul tritt häufiger auf und die Polymerisation erfolgt mit höheren Abscheideströmen (aus wässriger Lösung).
5. Vorpolarisations- und Abscheidepotential haben keinen Einfluss auf den Schermodul der resultierenden Filme.

Aus den konzentrationsabhängigen Messungen ergeben sich die folgenden Thesen:

6. Das Ionenaustauschverhalten ist für Konzentrationen kleiner 0,1 M konzentrationsabhängig. Ursache dafür ist die Leitfähigkeit des Elektrolyten.
7. PEDOT(CIO_{4,aq})-Filme weisen höhere Filmkapazitäten und eine höhere Ionenaustauschkapazität auf als PEDOT(PO₄)- und PEDOT(SO₄)-Filme.

8. Der Ionenaustausch erfolgt unter diffusionskontrollierten Bedingungen. In verdünnten Lösungen ist die Diffusion im Elektrolyten entscheidend, für höhere Konzentrationen die im Polymerfilm.
9. PEDOT(ClO_{4,aq})- und PEDOT(SO₄)-Filme sind Anionenaustauscher. Sie sind permselektiv. PEDOT(PO₄)-Filme bauen bei hohen Potentialen Anionen ein bzw. aus und bei negativen Potentialen Kationen.
10. In potentiodynamischen Experimenten fallen die Schermoduli bei der Oxidation der Filme in phosphathaltigen Lösungen. Der Verlauf der Schermoduli bei der Reduktion ist vom Leitsalz während der Herstellung abhängig.
In Sulfatelektrolyten ändern sich die Schermoduli während der Potentialdurchläufe nicht.
11. Bei potentiostatischen Experimenten steigen die Schermoduli aller Filme mit der Oxidation und fallen bei der Reduktion. Der schnelle Potentialsprung scheint entscheidend zu sein.

Aus den pH-abhängigen Experimenten folgt:

12. Die Massenänderung der Filme nimmt mit steigendem pH-Wert der Elektrolyte ab. Das Verhalten ist reversibel.
13. Mit steigendem pH-Wert der Elektrolyte zeigt sich ein zunehmender Kationenaustausch. Das Verhalten ist reversibel.
14. Die Schermodule der PEDOT-Filme steigen im anodischen Ast potentiodynamischer Experimente und fallen entsprechend im kathodischen Ast.
15. Bei potentiostatischen Experimenten kommt es zu einem Sprung der Schermoduli mit dem Potentialsprung. Die Richtung ist vom Polymerfilm abhängig und kann sich zwischen Elektrolyten verschiedener pH-Werte ändern. Unabhängig von den elektrochemischen Experimenten steigen die Schermoduli der Filme mit steigendem pH-Wert der Elektrolyte.

Schlussfolgerungen aus Experimenten mit Hybridfilmen:

16. Durch den Einbau von Magnetit-Partikeln kann das Ionenaustauschverhalten der resultierenden Hybridschichten gesteuert werden. In einem Magnetfeld von 0,7 T zeigen die Filme kein Ionenaustauschverhalten mehr, die Schermoduli sind größer und ändern sich bei potentiodynamischen Schaltvorgängen kaum.

Es zeigte sich, dass die Reihenfolge der Experimente einen Einfluss auf die Eigenschaften und somit das Verhalten der Filme hat. So sind die Massenänderungen eines frischen Films in sauren Elektrolyten größer als bei einem Film der zuvor in basischen Elektrolyten verwendet wurde.

Das Auftreten von Filmmodifikationen mit hohen oder niedrigen Schermoduli, bei ansonsten gleichen Abscheidungsbedingungen, sollte Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

Ebenfalls sollte in weiteren Experimenten das unterschiedliche Verhalten der Schermoduli zwischen potentiodynamischen und potentiostatischen Experimenten näher untersucht werden. Dies kann durch eine systematische Änderung der Potentialvorschubgeschwindigkeit von mittleren Geschwindigkeiten ($v = 10 \text{ mV/s}$) bis zu hohen Geschwindigkeiten (bis einige 100 V/s) erfolgen.

Der Auswertalgorithmus bietet weitere Verbesserungsmöglichkeiten. Er sollte durch weitere Modelle ergänzt werden, welche die Rauigkeiten und Porositäten der Filme stärker berücksichtigen.

Es hat sich gezeigt, dass durch die Verwendung von Kompositschichten die Eigenschaften der Komponenten in erster Näherung additiv in das Komposit eingehen. Daher sollten auch die viskoelastischen Eigenschaften solcher Filme untersucht werden.

7 Anhang

7.1 Script des Algorithmus zur Berechnung der Schermodule

Nachfolgend ist das Mathematica[®]-Notebook wiedergegeben. Die Code-Syntax ist ähnlich der meisten Programmiersprachen. Abweichend davon erfolgt die (mehrzeilige) Kommentierung durch „(* comment *)“ und Anweisungen werden nur mit einem Semikolon („;“) beendet, wenn ihre Ausgabe unterdrückt werden soll. Built-in Mathematica-Befehle haben die Form „Befehl[argument,...]“. Das Multiplikationszeichen („*“) wird meist weggelassen, da jedes Leerzeichen zwischen Variablen als solches interpretiert wird.

Weitere gebrauchte Notationen sind:

- „(* ARRAY *)“ Kommentar zur Kennzeichnung einer Liste bzw.
- „(* SKALAR *)“ einer Zahl
- „array={ }“ Erstellen eines leeren Arrays (Liste)
- „array[[i]]“ Zugriff auf das i-te Element eines Arrays
- „a===b“ Prüfung auf Gleichheit
- „expr_including_param /. param→1“ oder „expr_including_param /. param_set“
temporäres Ersetzen eines Parameters durch eine Zahl ohne feste
Zuweisung des Wertes
- „fn[x_] :=expr“ Definition der Funktion *fn* mit der Variablen *x*

```

1  (* start from scratch *)
2  Remove["Global`*"];
3
4  (* CONSTANTS *)
5  ρq=2.648; (* g/cm3 *)
6  μq=2.957×1011; (* g/cms2 *)
7  Zq=√ρq μq; (* g/cm2s *)
8  K2=0.00774; (* 1 *)
9  L1=8.898659×10-3; (* Vs/A = H *)
10 A=0.22135; (* cm2 *)
11 F=96485.3; (*As/mol *)
12
13 (* you may need to change the following parameters *)
14 η1=0.01; (* Acetonitrile=0.00306, Water=0.01 g/cms *)
15 ρ1=1.0; (* Acetonitrile=0.7845, Water=1 g/cm3 *)
16 ρf=1.334; (* PPy=1, PEDOT=1.334 g/cm3 *)
17
18 (* DATA FILES *)
19 wav=Import["C:\\WINDOWS\\Media\\notify.wav"];
20 SetDirectory["Directory\\To\\Datafiles\\"];
21 fileIn0="060321a0.dat"; (* AIR DATA *)

```

7 Anhang

```
22 fileIn1="060321a1.dat"; (* LIQ/DEP DATA *)
23 fileIn2="060321a2.dat"; (* CHAR. DATA *)
24 (* fileIn3 and fileIn4 are defined online *)
25
26 (* YOU MAY NEED TO CHANGE THE DEP START CRITERIA AND b-FACTOR RANGE IN
   THE SECTIONS BELOW !!! *)
27 dims=-1 (* output dimensions for G: 0→dyn/cm2 (calc.),
   -1→Pa, -5→N/cm2 *);
28
29 If[dims===0, Gs="G' / dyn/cm2";G1="G\" / dyn/cm2"];
30 If[dims===-1,Gs="G' / Pa";G1="G\" / Pa"];
31 If[dims===-5,Gs="G' / N/cm2";G1="G\" / N/cm2"];
32
33 (* 0. AIR DATA CALCULATIONS *)
34 dataIn0=Import[fileIn0];
35 (* get first data row *)
36 j=1; While[j≤Length[dataIn0],
37   isComment=StringMatchQ[dataIn0[[j,1]],"time"];
38   j++;
39   If[isComment===True,Break[;]; ]
40
41 (* dataAir = { t/s, f/Hz, w/Hz}_n *)
42 (* ARRAY *) datat0=Table[dataIn0[[i,1]],{i,j,Length[dataIn0]};
43 (* ARRAY *) dataf0=Table[dataIn0[[i,5]],{i,j,Length[dataIn0]};
44 (* ARRAY *) dataw0=Table[dataIn0[[i,6]],{i,j,Length[dataIn0]};
45
46 (* check for outliers *)
47 fInt=SetPrecision[Sort[{Median[dataf0]-5 MedianDeviation[dataf0],
   Median[dataf0]+5 MedianDeviation[dataf0]}],10];
48 wInt=Sort[{Median[dataw0]-5 MedianDeviation[dataw0],
   Median[dataw0]+5 MedianDeviation[dataw0]}];
49 For[i=1,i≤Length[datat0],i++,
50   If[fInt[[1]]≤dataf0[[i]]≤fInt[[2]] ||
   wInt[[1]]≤dataw0[[i]]≤wInt[[2]],(* do nothing *),
51   datat0=Delete[datat0,i];
52   dataf0=Delete[dataf0,i];
53   dataw0=Delete[dataw0,i];
54   i--; ]; ]
55
56 (* SKALAR *) f0=SetPrecision[Mean[dataf0],10];
57 (* SKALAR *) w0=Mean[dataw0];
58 {f0,w0}
59 (* SKALAR *) R1=2 π L1 w0 (* sH = sV/sA = Ω *)
60
61 (* GRAPHS *)
62 gfx01=ListPlot[Partition[Riffle[datat0,dataf0-dataf0[[1]]],2],
   PlotStyle→Blue,PlotRange→All];
63 gfx02=ListPlot[Partition[Riffle[dataw0-dataw0[[1]]],2],
   PlotStyle→Red];
64 Show[gfx01,gfx02, PlotRange→All, ImageSize→Small]
65
66 (* some clean up *)
67 ClearAll[j,i, isComment];
68 Remove[dataIn0,dataAir,"gfx0@"];

69 (* 1.a DEP DATA - LIQUID *)
70 dataIn1=Import[fileIn1];
71 (* get first data row *)
72 j=1; While[j≤ Length[dataIn1],
73   isComment=StringMatchQ[dataIn1[[j,1]],"time"];
74   j++;
75   If[isComment===True,Break[;]; ]
```

7.1 Script des Algorithmus zur Berechnung der Schermodule

```

76
77 (* ARRAY *) datat1=Table[dataIn1[[i,1]],{i,j,Length[dataIn1]};
78 (* ARRAY *) dataE1=Table[dataIn1[[i,3]],{i,j,Length[dataIn1]};
79 (* ARRAY *) dataf1=Table[dataIn1[[i,5]],{i,j,Length[dataIn1]};
80 (* ARRAY *) dataw1=Table[dataIn1[[i,6]],{i,j,Length[dataIn1]};
81
82 (* get first data point of electrochemistry, n - you may need to
      change the criteria *)
83 E0=0.6; (* V *)
84 n=1; While[Abs[dataE1[[n]]-E0]≤0.1,n++]; n--;
85
86 (* SKALAR *) R2s(* =Rs-R1 *) = 2 π L1 dataw1[[n]]-R1 (* Ω *)
87 (* SKALAR *) C0= $\frac{\sqrt{\rho l \eta l \pi}}{f_0} \frac{1}{8 Z_q K_2 R_2 s}$  (*  $\sqrt{\frac{g^2 s}{cm^4 s} \frac{cm^2 s AF}{gV}} = F$  *)
88 (* SKALAR *) M= $\frac{N_h}{8 K_2 f_0 C_0}$  /.Nh→1 (* sV/As = Ω *)
89 (* SKALAR *) X1= $\sqrt{2 \pi f_0 \rho l \eta l}$  (*  $\sqrt{1/s \text{ g/cm}^3 \text{ g/cms}} = \text{g/cm}^2 \text{ s}$  *)
90
91 ClearAll[j,isComment];
92 Remove[dataIn1,Nh];

93 (* 1.b DEP DATA - FILM *)
94 (* ARRAY *) df0=dataf1-f0; (* 1/s *)
95 (* SKALAR *) fs=dataf1[[n]];
96 (* SKALAR *) ws=dataw1[[n]];
97 (* ARRAY *) dfs=dataf1-fs; (* 1/s *)
98 (* ARRAY *) dws=dataw1-ws; (* 1/s *)
99
100 (* ARRAY *) hfSB1=-(dfs/ρf) Zq/(2 f02); (* cm *)
101 (* ARRAY *) Zfm=2 π f0 ρf hfSB1; (* 1/s g/cm3 cm = g/cm2s *)
102 (* ARRAY *) X2 (* =ω0L2 *)=-4 π L1 df0; (* H/s = Vs/As = Ω *)
103 (* ARRAY *) R2 (* =R-R1 *) = 2 π L1 dataw1-R1; (* Ω *)
104 (* SKALAR *) Xtr=Zq/M (-4 π L1 df0[[n]]-R2s) (* g/cm2s *)
105 (* ARRAY *) RE=Zq/M R2/X1; (* Ω/Ω(g/cm2s)/(g/cm2s) = 1 *)
106 (* ARRAY *) IM=(Zq/M X2/X1-Xtr/X1); (* Ω/Ω-(g/cm2s)/(g/cm2s) = 1 *)
107
108 (* GRAPHS *)
109 gfx1b1=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,dfs],2],
  AxesLabel→"df, dw",PlotStyle→Red,ImageSize→Small,AxesOrigin→{0,0}];
110 gfx1b2=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,dws],2],
  AxesLabel→"dw",PlotStyle→Blue,ImageSize→Small,AxesOrigin→{0,0}];
111 gfx1b3=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,Zfm],2],
  AxesLabel→"Zfm",PlotStyle→Black,ImageSize→Small,AxesOrigin→{0,0}];
112 gfx1b4=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,R2],2],
  AxesLabel→"R2, X2",PlotStyle→Red,ImageSize→Small,AxesOrigin→{0,0}];
113 gfx1b5=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,X2],2],
  AxesLabel→"X2",PlotStyle→Blue,ImageSize→Small,AxesOrigin→{0,0}];
114 gfx1b6=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,RE],2],
  AxesLabel→"RE, IM",PlotStyle→Red,ImageSize→Small,AxesOrigin→{0,0}];
115 gfx1b7=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,IM],2],
  AxesLabel→"IM",PlotStyle→Blue,ImageSize→Small,AxesOrigin→{0,0}];
116 GraphicsRow[{Show[gfx1b1,gfx1b2,PlotRange→All],gfx1b3,
  Show[gfx1b4,gfx1b5,PlotRange→All],Show[gfx1b6,gfx1b7,PlotRange→All]}]

117 (* 1.c REVERSE SERIES FIT - b-MAXIMIZE *)
118 (* ARRAY *) dataG1={}; (* g/cms2 = dyn/cm2 = 105 N/cm2 *)
119 (* ARRAY *) datab={}; (* b, stretch factor of hfSB, [b] = 1 *)
120 (* ARRAY *) bb={0.5,1.5}; (* range of b *)
121

```

7 Anhang

```

122 Clear[dataGp]; dataGp={}; (* debug *)
123
124 (* SKALAR *) gs1=2800+400 i; (* start value for FindRoot[] *)
125 fn1[g_]:=

$$\frac{\sqrt{i} + \frac{g}{X1} \operatorname{Tan}\left[i \frac{b \operatorname{Zfm}[[n]]}{g}\right]}{1 + \sqrt{i} \frac{X1}{g} \operatorname{Tan}\left[i \frac{b \operatorname{Zfm}[[n]]}{g}\right]} - (\operatorname{RE}[[j]] + i \operatorname{IM}[[j]])$$

126
127 j=Length[datat1];While[j>1,
128
129   run=1;While[run<=2,
130     (* Set b range *)
131     ClearAll[databb]; databb={}; (* helper array *)
132     If[run===1,
133       databb=Table[b,{b,bb[[1]],bb[[2]],0.05}],
134       databb=Table[b,{b,b1,b2,0.001}]; ];
135
136     (* Calculate g(b)-values *)
137     ClearAll[datagb];datagb={}; (* helper array *)
138     For[i=1,i<=Length[databb],i++,
139       rg1=Quiet[FindRoot[fn1[g] /.b->databb[[i]],{g,gs1}]];
140       AppendTo[datagb,g /.rg1]; ];
141
142     (* check for negatives and outliers *)
143     Glist=datagb^2/ρf;
144     (* For[i=1,i<=Length[databb],i++, (* remove negatives in pre-run only
145       ... *)
146     If[run===1 && Re[Glist[[i]]]<0, (* this may result in empty lists
147       ... *)
148     databb=Delete[databb,i]; (* b1,b2 will then be the ones used
149       previously *)
150     datagb=Delete[datagb,i];
151     Glist=Delete[Glist,i];
152     i--; ]; ]; *)
153
154     GInt=Quiet[Sort[{Median[Re[Glist]]-5 MedianDeviation[Re[Glist]],
155       Median[Re[Glist]]+5 MedianDeviation[Re[Glist]]}]];
156     (* For[i=1,i<=Length[databb],i++,
157     If[GInt[[1]]<Re[Glist[[i]]]<GInt[[2]] ,(* do nothing *) ,
158     databb=Delete[databb,i];
159     datagb=Delete[datagb,i];
160     Glist=Delete[Glist,i];
161     i--; ]; ]; *)
162
163     (* Check for max G' (b) value *)
164     ClearAll[maxGp];
165     maxGp=Quiet[First[First[Position[Re[Glist],Max[Re[Glist]]]]]]; (*
166       returns an index *)
167     (* gs1=datagb[[maxGp]]; ** results in scatter for fine run / start
168       value issue *)
169     If[run===1,
170       AppendTo[dataGp,{maxGp,databb[[maxGp],Length[Glist]}}];
171       Which[bb[[1]]+0.1<databb[[maxGp]]<bb[[2]]-0.1,
172         b1=databb[[maxGp]]-0.1;b2=databb[[maxGp]]+0.1,
173         databb[[maxGp]]<=bb[[1]]+0.1,b1=bb[[1]];b2=bb[[1]]+0.2;,
174         databb[[maxGp]]>=bb[[2]]-0.1,b1=bb[[2]]-0.2;b2=bb[[2]];];
175       i++;,
176       (* else *)
177       G=Glist[[maxGp]];(* = gs1^2/ρf; ** see maxGp above *)
178       If[Re[G]>0 && Im[G]>0,AppendTo[dataG1,G];,AppendTo[dataG1,0]];
179       AppendTo[datab,databb[[maxGp]]];];

```

7.1 Script des Algorithmus zur Berechnung der Schermodule

```

173
174   run++;];
175
176   (* store first and last g(b)-set for display *)
177   If[j===Length[datat1],databb2=databb;datagb2=datagb];
178   If[j===1,databb1=databb;datagb1=datagb];
179
180   j--;];
181
182   (* Fiting was done from end to start, thus: *)
183   dataG1=10dims Reverse[dataG1];
184   datab=Reverse[datab];
185
186   (* get film properties *)
187   hf1=hfSB1 datab;
188   mf=A pf hf1;
189
190   (* GRAPHS *)
191   gfx1c1=ListLinePlot[Partition[Riffle[databb1,Re[datagb12/pf]],2],
     AxesLabel->"G' (b)",PlotStyle->Green,ImageSize->Small,
     AxesOrigin->{bb[[1]],0}];
192   gfx1c2=ListLinePlot[Partition[Riffle[databb2,Re[datagb22/pf]],2],
     PlotStyle->Red,ImageSize->Small];
193   gfx1c3=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,datab],2],AxesLabel->"b",
     PlotStyle->Black,ImageSize->Small];
194   gfx1c4=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,Re[dataG1]],2],
     AxesLabel->"G', G\"",PlotStyle->Red,ImageSize->Small];
195   gfx1c5=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat1,Im[dataG1]],2],
     AxesLabel->"G\"",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small];
196   GraphicsRow[{Show[gfx1c1,gfx1c2,
     PlotRange->{{bb[[1]],bb[[2]]},{-5 106,Automatic}},gfx1c3,
     Show[gfx1c4,gfx1c5,PlotRange->{Automatic,{0,3*106}}]}]
197   ClearAll[j,i,run,(**)E0,n,(**)Zfm,X2,R2,RE,IM,(**)gs1,rg1,maxGp,b,data
     bb,databb1,databb2,datagb,datagb1,datagb2,G,Glist,GInt,b1,b2];
198   Remove[dataE1,dataf1,dataw1,(**)df0,hfSB1,"gfx1@"];
199   EmitSound[wav]

200   (* 1.d EXPORT RESULTS OF FITTING *)
201   fileOut=StringSplit[fileIn0,"."];
202   fileOut=fileOut[[1]]<>"_inf."<>fileOut[[2]];
203   tableOut={{{"η1",η1},{ "ρ1",ρ1},{ "pf",pf},
204     {"f0",f0},{ "w0",w0},
205     {"C0",C0},{ "R1",R1},{ "R2s",R2s},{ "X1",X1},{ "Xtr",Xtr},
206     {"fs",fs},{ "ws",ws},{ "b",bb}};
207   Export[fileOut,tableOut];
208   Remove[fileOut,tableOut];
209
210   fileOut=StringSplit[fileIn1,"."];
211   fileOut=fileOut[[1]]<>"_fit."<>fileOut[[2]];
212   tableHead={"df","dw","hf / m","b","mf / g",Gs,G1};
213   tableOut=Table[{dfs[[i]],dws[[i]],hf1[[i]]/100,datab[[i]],mf[[i]],
     Re[dataG1[[i]]],Im[dataG1[[i]]]},{i,1,Length[datat1]};
214   tableOut=Prepend[tableOut,tableHead];
215   Export[fileOut,tableOut];
216   ClearAll[dfs,dws,hf1,mf,datab,dataG1];
217   Remove[fileOut,tableHead,tableOut,datat1];

218   (* memory: *){ρq,μq,Zq,K2,L1,A,η1,ρ1,pf,dims,(**) R2s,C0,M,X1,Xtr,(**)
     fs,ws,(**)fn1,(**) Gs,G1};
219   ?Global`*

```

```

220 (* 2.a REDuction DATA of fresh film *)
221 (* !!! TROUBLE IN PARADISE if solvent (e.g.  $\rho f$  and  $\eta f$ ) changes !!! *)
222 (* fileIn2="070130a02.dat"; *)
222 dataIn2=Import[fileIn2];
223
224 (* get first data row *)
225 j=1; While[j<Length[dataIn2],
226   isComment=StringMatchQ[dataIn2[[j,1]],"time"];
227   j++;
228   If[isComment===True,Break[[]];]; ]
229
230 (* ARRAY *) datat2=Table[dataIn2[[i,1]],{i,j,Length[dataIn2]};
231 (* ARRAY *) dataE2=Table[dataIn2[[i,3]],{i,j,Length[dataIn2]};
232 (* ARRAY *) dataf2=Table[dataIn2[[i,5]],{i,j,Length[dataIn2]};
233 (* ARRAY *) dataw2=Table[dataIn2[[i,6]],{i,j,Length[dataIn2]};
234
235 (* start evaluation right from the beginning - no n specification
   needed here *)
236 (* ARRAY *) dff0=dataf2-f0; (* 1/s *)
237 (* ARRAY *) dffs=dataf2-fs; (* 1/s *)
238 (* ARRAY *) dwfs=dataw2-ws ;(* 1/s *)
239
240 (* ARRAY *) hfSB2=- (dffs/ $\rho f$ ) Zq/(2 f02); (* cm *)
241 (* ARRAY *) Zfm=2  $\pi$  f0  $\rho f$  hfSB2 ;(* 1/s g/cm3 cm = g/cm2s *)
242 (* ARRAY *) X2 (* = $\omega$ 0L2 *)=-4  $\pi$  L1 dff0 ;(* H/s = Vs/As =  $\Omega$  *)
243
244 (* ARRAY *) R2 (* =R-R1 *) = 2  $\pi$  L1 dataw2-R1; (*  $\Omega$  *)
245 (* ARRAY *) RE=Zq/M R2/X1; (*  $\Omega/\Omega$ (g/cm2s) / (g/cm2s)=1 *)
246 (* ARRAY *) IM=(Zq/M 1/X1 (X2-Xtr)); (*  $\Omega/\Omega$ -(g/cm2s) / (g/cm2s) = 1 *)
247
248 (* GRAPHS *)
249 gfx2a1=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,dffs],2],
  AxesLabel->"df, dw",PlotStyle->Red,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
250 gfx2a2=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,dwfs],2],
  AxesLabel->"dw",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
251 gfx2a3=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,Zfm],2],
  AxesLabel->"Zfm",PlotStyle->Black,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
252 gfx2a4=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,R2],2],
  AxesLabel->"R2, X2",PlotStyle->Red,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
253 gfx2a5=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,X2],2],
  AxesLabel->"X2",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
254 gfx2a6=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,RE],2],
  AxesLabel->"RE, IM",PlotStyle->Red,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
255 gfx2a7=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,IM],2],
  AxesLabel->"IM",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
256 GraphicsGrid[{{Show[gfx2a1,gfx2a2,PlotRange->All],gfx2a3,
  Show[gfx2a4,gfx2a5,PlotRange->All],Show[gfx2a6,gfx2a7,PlotRange->All]}}]
257 ClearAll[j,isComment];
258 Remove[dataIn2];

259 (* 2.b REVERSE SERIES FIT - b-MAXIMIZE *)
260 (* ARRAY *) dataG1={};
261 (* ARRAY *) datab={};
262 (* ARRAY *) (* bb={0.5,1.5}; *) (* range of b *)
263
264 (* SKALAR *) gs1=2400+800 i; (* start value for FindRoot[] *)
265
266 j=Length[datat2];While[j>=1,
267   run=1;While[run<=2,
268     (* Set b range *)

```

7.1 Script des Algorithmus zur Berechnung der Schermodule

```

269 ClearAll[databb];
270 If[run===1,
271   databb=Table[b,{b,bb[[1]],bb[[2]],0.025}],
272   databb=Table[b,{b,b1,b2,0.001}]; ];
273
274 (* Calculate g(b)-values *)
275 ClearAll[datagb];datagb={};
276 For[i=1,i<Length[databb],i++,
277   rg1=Quiet[FindRoot[fn1[g] /.b->databb[[i]],{g,gs1}]];
278   AppendTo[datagb,g /.rg1]; ];
279
280 (* check for outliers *)
281 Glist=datagb2/ρf;
282 (* GInt=Sort[{Median[Re[Glist]]-5 MedianDeviation[Re[Glist]],
283   Median[Re[Glist]]+5 MedianDeviation[Re[Glist]]}];
283 For[i=1,i<Length[databb],i++,
284   If[GInt[[1]]≤Re[Glist[[i]]≤GInt[[2]],(* do nothing *),
285   databb=Delete[databb,i];
286   datagb=Delete[datagb,i];
287   Glist=Delete[Glist,i];
288   i--; ]; ]; *)
289
290 (* Check for max G'(b) value *)
291 maxGp=First[First[Position[Re[Glist],Max[Re[Glist]]]]; (* returns
292   an index *)
293 (* gs1=datagb[[maxGp]]; ** results in scatter for fine run / start
294   value issue *)
295
296 If[run===1,
297   Which[bb[[1]]+0.1<databb[[maxGp]]<bb[[2]]-0.1,
298     b1=databb[[maxGp]]-0.1;b2=databb[[maxGp]]+0.1,
299     databb[[maxGp]]≤bb[[1]]+0.1,b1=bb[[1]];b2=bb[[1]]+0.2;;
300     databb[[maxGp]]≥bb[[2]]-0.1,b1=bb[[2]]-0.2;b2=bb[[2]];];
301   i++;,
302   (* else *)
303   G=Glist[[maxGp]];(* = gs12/ρf; ** see maxGp above *)
304   If[Re[G]>0&&Im[G]>0,AppendTo[dataG1,G];,AppendTo[dataG1,0]];
305   AppendTo[datagb,databb[[maxGp]];];
306
307 run++;];
308
309 (* store first and last g(b)-set for display *)
310 If[j===Length[datat2],databb2=databb;datagb2=datagb];
311 If[j===1,databb1=databb;datagb1=datagb];
312
313 j--;];
314
315 (* Fiting was done from end to start, thus: *)
316 dataG1=10dims Reverse[dataG1];
317 datab=Reverse[datab];
318
319 (* mass loss of the film [dopant mass] *)
320 hf2=hfSB2 datab;
321 mf=A ρf hfSB2*datab;
322
323 (* GRAPHS *)
324 gfx2b1=ListLinePlot[Partition[Riffle[databb1,Re[datagb12/ρf]],2],
325   AxesLabel->"G'(b)",PlotStyle->Green,ImageSize->Small];
326 gfx2b2=ListLinePlot[Partition[Riffle[databb2,Re[datagb22/ρf]],2],
327   PlotStyle->Red,ImageSize->Small];
328 gfx2b3=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,datab],2],AxesLabel->"b",
329   PlotRange->{Automatic,{bb[[1]],bb[[2]]}},ImageSize->Small];

```

```

324 gfx2b4=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,Re[dataG1]],2],
  AxesLabel->"G', G\"",PlotStyle->Red,ImageSize->Small];
325 gfx2b5=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat2,Im[dataG1]],2],
  AxesLabel->"G\"",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small];
326 GraphicsRow[{Show[gfx2b1,gfx2b2,PlotRange->All],gfx2b3,
  Show[gfx2b4,gfx2b5,PlotRange->Automatic]}]
327 ClearAll[j,i,run,(**)Zfm,X2,R2,RE,IM,(**)gs1,rg1,maxGp,b,databb,
  databb1,databb2,datagb,datagb1,datagb2,G,Glist,GInt,b1,b2];
328 Remove[dataE2,dataf2,dataw2,(**)dff0,hfSB2,"gfx2@"];
329 EmitSound[wav]

330 (* 2.c EXPORT RESULTS OF FITTING *)
331 fileOut=StringSplit[fileIn2,"."];
332 fileOut=fileOut[[1]]<>"_fit."<>fileOut[[2]];
333 tableHead={"df","dw","hf / m","b","mf / g",Gs,G1};
334 tableOut=Table[{dffs[[i]],dwfs[[i]],hf2[[i]]/100,datab[[i]],mf[[i]],
  Re[dataG1[[i]]],Im[dataG1[[i]]]},{i,1,Length[datat2]};
335 tableOut=Prepend[tableOut,tableHead];
336 Export[fileOut,tableOut]
337 ClearAll[dffs,dwfs,hf2,mf,datab,dataG1];
338 Remove[fileOut,tableHead,tableOut,datat2];

339 (* memory: *){ρq,μq,Zq,K2,L1,A,ηl,ρl,ρf,dims,(**)R2s,C0,M,X1,(**)
  fs,ws,Xtr,(**)fnl,(**)Gs,G1};
340 ?Global`*

341 (* 3.a CHAR data CV *)
  (* !!! TROUBLE IN PARADISE if solvent (e.g. ρf and ηf) changes !!! *)
342 fileIn3="060321a15.dat";
343 dataIn3=Import[fileIn3];
344
345 (* get first data row *)
346 j=1; While[j≤ Length[dataIn3],
347   If[StringMatchQ[dataIn3[[j,2]],"CV:"],E0=dataIn3[[j,5]],E0="static"];
  (* look for "# CV: ..." at the beginning of the line *)
348   isComment=StringMatchQ[dataIn3[[j,1]],"time"];
  (* look for last comment line, which starts with "time" *)
349   j++;
350   If[isComment===True,Break[[]];]; ]
351
352 (* ARRAY *) datat3=Table[dataIn3[[i,1]},{i,j,Length[dataIn3]};
353 (* ARRAY *) dataE3=Table[dataIn3[[i,3]},{i,j,Length[dataIn3]};
354 (* ARRAY *) dataf3=Table[dataIn3[[i,5]},{i,j,Length[dataIn3]};
355 (* ARRAY *) dataw3=Table[dataIn3[[i,6]},{i,j,Length[dataIn3]};
356
357 (* get first data point of electrochemistry, n
358 E0 is either ("static") the second potential encountered (the first
  may be arbitrary) or the potential specified by ES= (CV) *)
359 If[E0=== "static",E0=dataE3[[2]],E0=ToExpression[
  StringTake[E0,{4,-2}]]];
360 n=1;While[Abs[dataE3[[n]]-E0]≤0.01,n++]; n--; (* !! may need
  adjustment !! *)
361
362 (* ARRAY *) dff0=dataf3-f0; (* 1/s *)
363 (* ARRAY *) dffs=dataf3-fs; (* 1/s *)
364 (* ARRAY *) dwfs=dataw3-ws ;(* 1/s *)
365
366 (* ARRAY *) hfSB3=-(dffs/ρf) Zq/(2 f02); (* cm *)
367 (* ARRAY *) Zfm=2 π f0 ρf hfSB3 ;(* 1/s g/cm3 cm = g/cm2s *)
368 (* ARRAY *) X2 (* =ω0L2 *)=-4 π L1 dff0 ;(* H/s = Vs/As = Ω *)

```

7.1 Script des Algorithmus zur Berechnung der Schermodule

```

369
370 (* ARRAY *) R2 (* =R-R1 *) = 2 π L1 dataw3-R1; (* Ω *)
371 (* ARRAY *) RE=Zq/M R2/X1; (* Ω/Ω(g/cm²s)/(g/cm²s) = 1 *)
372 (* ARRAY *) IM=(Zq/M 1/X1 (X2-Xtr)); (* Ω/Ω-(g/cm²s)/(g/cm²s) = 1 *)
373
374 (* GRAPHS *)
375 gfx3a1=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,dffs],2],
  AxesLabel->"df, dw",PlotStyle->Red,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
376 gfx3a2=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,dwfs],2],
  AxesLabel->"dw",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
377 gfx3a3=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,Zfm],2],
  AxesLabel->"Zfm",PlotStyle->Black,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
378 gfx3a4=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,R2],2],
  AxesLabel->"R2, X2",PlotStyle->Red,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
379 gfx3a5=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,X2],2],
  AxesLabel->"X2",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
380 gfx3a6=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,RE],2],
  AxesLabel->"RE, IM",PlotStyle->Red,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
381 gfx3a7=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,IM],2],AxesLabel->"IM",
  PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
382 GraphicsGrid[{{Show[gfx3a1,gfx3a2,PlotRange->All],gfx3a3,
  Show[gfx3a4,gfx3a5,PlotRange->All],Show[gfx3a6,gfx3a7,PlotRange->All]}}]
383 ClearAll[j,isComment];

384 (* 3.b REVERSE SERIES FIT - b-MAXIMIZE *)
385 (* ARRAY *) dataG1={};
386 (* ARRAY *) databb={};
387 (* ARRAY *) (* bb={0.5,1.5};*)
388
389 (* SKALAR *) gs1=gs2=2400+800 i; (* start value for FindRoot[] *)
390
391 j=Length[datat3];While[j>=1,
392   run=1;While[run<=2,
393     (* Set b range *)
394     ClearAll[databb];
395     If[run===1,
396       databb=Table[b,{b,bb[[1]],bb[[2]],0.025}],
397       databb=Table[b,{b,b1,b2,0.001}]; ];
398
399     (* Calculate g(b)-values *)
400     ClearAll[datagb];datagb={};
401     For[i=1,i<=Length[databb],i++,
402       rg1=Quiet[FindRoot[fn1[g] /.b->databb[[i]],{g,gs1}]];
403       AppendTo[datagb,g /.rg1]; ];
404
405     (* check for outliers *)
406     Glist=datagb²/ρf;
407     GInt=Sort[{Median[Re[Glist]]-5 MedianDeviation[Re[Glist]],
408       Median[Re[Glist]]+5 MedianDeviation[Re[Glist]]}];
409     (* For[i=1,i<=Length[databb],i++,
410       If[GInt[[1]]<Re[Glist[[i]]<GInt[[2]],(* do nothing *) ,
411       databb=Delete[databb,i];
412       datagb=Delete[datagb,i];
413       Glist=Delete[Glist,i];
414       i--; ]; ]; *)
415
416     (* Check for max G'(b) value *)
417     maxGp=First[First[Position[Re[Glist],Max[Re[Glist]]]]; (* returns
418       an index *)
419     (* gs1=datagb[[maxGp]]; ** results in scatter for fine run / start
420       value issue *)

```

```

418
419   If[run===1,
420     Which[bb[[1]]+0.1<databb[[maxGp]]<bb[[2]]-0.1,
421           b1=databb[[maxGp]]-0.1;b2=databb[[maxGp]]+0.1,
422           databb[[maxGp]]≤bb[[1]]+0.1,b1=bb[[1]];b2=bb[[1]]+0.2;;
423           databb[[maxGp]]≥bb[[2]]-0.1,b1=bb[[2]]-0.2;b2=bb[[2]]];];
424     i++;,
425     (* else *)
426     G=Glist[[maxGp]];(* = gs1^2/ρf; ** see maxGp above *)
427     If[Re[G]>0&&Im[G]>0,AppendTo[dataG1,G];,AppendTo[dataG1,0];];
428     AppendTo[datab,databb[[maxGp]]];];
429   run++;];
430
431   (* store first and last g(b)-set for display *)
432   If[j===Length[datat3],databb2=databb;datagb2=datagb];
433   If[j===1,databb1=databb;datagb1=datagb];
434
435   j--];];
436
437   (* Fiting was done from end to start, thus: *)
438   dataG1=10dims Reverse[dataG1];
439   datab=Reverse[datab];
440
441   (* mass loss of the film [dopant mass] *)
442   hf3=hfSB3 datab;
443   mf=A ρf hfSB3*datab;
444
445   (* GRAPHS *)
446   gfx3b1=ListLinePlot[Partition[Riffle[databb1,Re[datagb12/ρf]],2],
447     AxesLabel->"G' (b)",PlotStyle->Red,ImageSize->Small];
448   gfx3b2=ListLinePlot[Partition[Riffle[databb2,Re[datagb22/ρf]],2],
449     PlotStyle->Green,ImageSize->Small];
450   gfx3b3=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,datab],2],AxesLabel->"b",
451     PlotRange->{Automatic,{bb[[1]],bb[[2]]}},ImageSize->Small];
452   gfx3b4=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,Re[dataG1]],2],
453     AxesLabel->"G', G\"",PlotStyle->Red,ImageSize->Small];
454   gfx3b5=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat3,Im[dataG1]],2],
455     AxesLabel->"G\"",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small];
456   GraphicsRow[{Show[gfx3b1,gfx3b2,PlotRange->All],gfx3b3,
457     Show[gfx3b4,gfx3b5,PlotRange->Automatic]}]
458   ClearAll[j,i,run,(**)Zfm,X2,R2,RE,IM,E0,n,(**)gs1,rg1,maxGp,b,databb,
459     databb1,databb2,datagb,datagb1,datagb2,G,Glist,GInt,b1,b2];
460   Remove[dataE3,dataf3,dataw3,(**)dff0,hfSB3,"gfx3@"];
461   EmitSound[wav]
462
463   (* 3.c EXPORT RESULTS OF FITTING *)
464   fileOut=StringSplit[fileIn3,"."];
465   fileOut=fileOut[[1]]<>"_fit."<>fileOut[[2]];
466   tableHead={"df","dw","hf / m","b","mf / g",Gs,G1};
467   tableOut=Table[{dffb[[i]],dwfb[[i]],hf3[[i]]/100,datab[[i]],mf[[i]],
468     Re[dataG1[[i]]],Im[dataG1[[i]]]},{i,1,Length[datat3]}];
469   tableOut=Prepend[tableOut,tableHead];
470   Export[fileOut,tableOut]
471   ClearAll[dffb,dwfb,hf3,mf,datab,dataG1];
472   Remove[fileOut,tableHead,tableOut,datat3];
473
474   (* memory: *){ρq,μq,Zq,K2,L1,η1,ρ1,ρf,dims,(**)R2s,C0,M,X1,(**)
475     fs,ws,Xtr,(**)fn1,(**)Gs,G1};
476   ?Global`*

```

7.1 Script des Algorithmus zur Berechnung der Schermodule

```

466 (* 4.a CHAR data Estep(1) *)
467 (* !!! TROUBLE IN PARADISE if solvent (e.g.  $\rho f$  and  $\eta f$ ) changes !!! *)
467 fileIn4="060321a18.dat"; (* TODO: move to 0. section *)
468 dataIn4=Import[fileIn4];
469
470 (* get first data row *)
471 j=1; While[j≤ Length[dataIn4],
472 isComment=StringMatchQ[dataIn4[[j,1]],"time"];
473 (* look for last comment line, which starts with "time" *)
473 j++;
474 If[isComment===True,Break[[]];]; ]
475
476 (* ARRAY *) datat4=Table[dataIn4[[i,1]],{i,j,Length[dataIn4]};
477 (* ARRAY *) dataE4=Table[dataIn4[[i,3]],{i,j,Length[dataIn4]};
478 (* ARRAY *) dataf4=Table[dataIn4[[i,5]],{i,j,Length[dataIn4]};
479 (* ARRAY *) dataw4=Table[dataIn4[[i,6]],{i,j,Length[dataIn4]};
480
481 (* get first data point of electrochemistry, n *)
482 n=1; (* start evaluation right from the beginning, e.g. n=1 *)
483
484 (* ARRAY *) dff0=dataf4-f0; (* 1/s *)
485 (* ARRAY *) dffs=dataf4-fs; (* 1/s *)
486 (* ARRAY *) dwfs=dataw4-ws ;(* 1/s *)
487
488 (* ARRAY *) hfSB4=- (dffs/ $\rho f$ ) Zq/(2 f02); (* cm *)
489 (* ARRAY *) Zfm=2  $\pi$  f0  $\rho f$  hfSB4 ;(* 1/s g/cm3 cm = g/cm2s *)
490 (* ARRAY *) X2 (* = $\omega$ 0L2 *)=-4  $\pi$  L1 dff0 ;(* H/s = Vs/As =  $\Omega$  *)
491
492 (* ARRAY *) R2 (* =R-R1 *) = 2  $\pi$  L1 dataw4-R1; (*  $\Omega$  *)
493 (* ARRAY *) RE=Zq/M R2/X1; (*  $\Omega/\Omega$  (g/cm2s) / (g/cm2s) = 1 *)
494 (* ARRAY *) IM=(Zq/M 1/X1 (X2-Xtr)); (*  $\Omega/\Omega$ - (g/cm2s) / (g/cm2s) = 1 *)
495
496 (* GRAPHS *)
497 gfx4a1=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,dffs],2],
  AxesLabel->"df, dw",PlotStyle->Red,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
498 gfx4a2=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,dwfs],2],
  AxesLabel->"dw",PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
499 gfx4a3=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,Zfm],2],AxesLabel->"Zfm",
  PlotStyle->Black,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
500 gfx4a4=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,R2],2],AxesLabel->"R2, X2",
  PlotStyle->Red,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
501 gfx4a5=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,X2],2], AxesLabel->"X2",
  PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
502 gfx4a6=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,RE],2],AxesLabel->"RE, IM",
  PlotStyle->Red,ImageSize->Small, AxesOrigin->{0,0}];
503 gfx4a7=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,IM],2],AxesLabel->"IM",
  PlotStyle->Blue,ImageSize->Small,AxesOrigin->{0,0}];
504 GraphicsGrid[{{Show[gfx4a1,gfx4a2,PlotRange->All],gfx4a3,
  Show[gfx4a4,gfx4a5,PlotRange->All],Show[gfx4a6,gfx4a7,PlotRange->All]}}]
505 ClearAll[j,isComment];

506 (* 4.b REVERSE SERIES FIT - b-MAXIMIZE *)
507 (* ARRAY *) dataG1={};
508 (* ARRAY *) datab={};
509 (* ARRAY *) (* bb={0.5,2.0}; *)
510
511 (* SKALAR *) gs1=gs2=2400+800 i; (* start value for FindRoot[] *)
512
513 j=Length[datat4];While[j≥1,

```

```

514 run=1;While[run<=2,
515 (* Set b range *)
516 ClearAll[databb];
517 If[run===1,
518   databb=Table[b,{b,bb[[1]],bb[[2]],0.025}],
519   databb=Table[b,{b,b1,b2,0.001}]; ];
520
521 (* Calculate g(b)-values *)
522 ClearAll[datagb];datagb={};
523 For[i=1,i<=Length[databb],i++,
524   rg1=Quiet[FindRoot[fn1[g] /.b->databb[[i]],{g,gs1}]];
525   AppendTo[datagb,g /.rg1]; ];
526
527 (* check for outliers *)
528 Glist=datagb2/ρf;
529 GInt=Sort[{Median[Re[Glist]]-5 MedianDeviation[Re[Glist]],
530   Median[Re[Glist]]+5 MedianDeviation[Re[Glist]]}];
531 (* For[i=1,i<=Length[databb],i++,
532   If[GInt[[1]]<=Re[Glist[[i]]<=GInt[[2]],(* do nothing *) ,
533   databb=Delete[databb,i];
534   datagb=Delete[datagb,i];
535   Glist=Delete[Glist,i];
536   i--; ]; ]; *)
537
538 (* Check for max G' (b) value *)
539 maxGp=First[First[Position[Re[Glist],Max[Re[Glist]]]]; (* returns
540   an index *)
541 (* gs1=datagb[[maxGp]]; ** results in scatter for fine run / start
542   value issue *)
543
544 If[run===1,
545   Which[bb[[1]]+0.1<databb[[maxGp]]<bb[[2]]-0.1,
546     b1=databb[[maxGp]]-0.1;b2=databb[[maxGp]]+0.1,
547     databb[[maxGp]]<=bb[[1]]+0.1,b1=bb[[1]];b2=bb[[1]]+0.2;,
548     databb[[maxGp]]>=bb[[2]]-0.1,b1=bb[[2]]-0.2;b2=bb[[2]];];
549   i++;,
550   (* else *)
551   G=Glist[[maxGp]];(* = gs12/ρf; ** see maxGp above *)
552   If[Re[G]>0&&Im[G]>0,AppendTo[dataG1,G];,AppendTo[dataG1,0]];
553   AppendTo[datab,databb[[maxGp]]];];
554
555 run++;];
556
557 (* store first and last g(b)-set for display *)
558 If[j===Length[datat4],databb2=databb;datagb2=datagb];
559 If[j===1,databb1=databb;datagb1=datagb];
560
561 j--;];
562
563 (* Fiting was done from end to start, thus: *)
564 dataG1=10dims Reverse[dataG1];
565 datab=Reverse[datab];
566
567 (* mass loss of the film [dopant mass] *)
568 hf4=hfSB4 datab;
569 mf=A ρf hfSB4*datab;
570 (* GRAPHS *)
571 gfx4b1=ListLinePlot[Partition[Riffle[databb1,Re[datagb12/ρf]],2],
572   AxesLabel->"G' (b)",PlotStyle->Red,ImageSize->Small];
573 gfx4b2=ListLinePlot[Partition[Riffle[databb2,Re[datagb22/ρf]],2],
574   PlotStyle->Green,ImageSize->Small];

```

7.1 Script des Algorithmus zur Berechnung der Schermodule

```

569 gfx4b3=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,datab],2],AxesLabel->"b",
    PlotRange->{Automatic,{bb[[1]],bb[[2]]}},ImageSize->Small];
570 gfx4b4=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,Re[dataG1]],2],
    AxesLabel->"G", G\{"", PlotStyle->Red,ImageSize->Small];
571 gfx4b5=ListLinePlot[Partition[Riffle[datat4,Im[dataG1]],2],
    AxesLabel->"G\{"", PlotStyle->Blue,ImageSize->Small];
572 GraphicsRow[{Show[gfx4b1,gfx4b2,PlotRange->All],gfx4b3,
    Show[gfx4b4,gfx4b5,PlotRange->Automatic]}]
573 ClearAll[j,i,run,(**)Zfm,X2,R2,RE,IM,E0,n,(**)gs1,rg1,maxGp,b,databb,
    databb1,databb2,datagb,datagb1,datagb2,G,Glist,GInt,b1,b2];
574 Remove[dataE4,dataf4,dataw4,(**)dff0,hfSB4,"gfx4@"];
575 EmitSound[wav]

576 (* 4.c EXPORT RESULTS OF FITTING *)
577 fileOut=StringSplit[fileIn4,"."];
578 fileOut=fileOut[[1]]<>"_fit."<>fileOut[[2]];
579 tableHead={"df","dw","hf / m","b","mf / g",Gs,G1};
580 tableOut=Table[{dffb[[i]],dwfs[[i]],hf4[[i]]/100,datab[[i]],mf[[i]]
    ,Re[dataG1[[i]]],Im[dataG1[[i]]]},{i,1,Length[datat4]};
581 tableOut=Prepend[tableOut,tableHead];
582 Export[fileOut,tableOut]
583 ClearAll[dffb,dwfs,hf4,mf,datab,dataG1];
584 Remove[fileOut,tableHead,tableOut,datat2];

```

Modifizierung für den Elektrolytwechsel von Acetonitril zu Wasser:

```

585 (* we are in trouble as we change from AN to Water *)
586 (* no trouble with:  $\rho_q, \mu_q, Z_q, K_2, L_1, A$ , (***)  $\rho_f$ , dims *)
587 (* but we need to replace the following *)
588  $\rho_1=0.01$ ;
589  $\eta_1=1$ ;
590
591 fs= f0-2232.159 (* needed for dff_, value is mean f-shift from air to
    aqueous media *);
592 ws= w0-4337.299 (* needed for dfs_, dito. *);
593
594 R2s=2  $\pi$  L1 ws-R1 (* needed for Xtr, assume new ws equals
    dataw1[[n]], where n is last datapoint of equilibration *);
595 (* C0=... is a QCM parameter, just calculated from LIQ-DATA,
    no need to change *)
596 (* M= ... as f0 and C0 are unchanged, no need for modifications *)
597  $X_1=\sqrt{2 \pi f_0 \rho_1 \eta_1}$  (* needed for RE and IM, recalc. with the updated
    liquid properties *);
598 Xtr=  $Z_q/M$  (-4  $\pi$  L1 (-2232.159)-R2s) (* needed for IM,
    assume df0[[n]] = dataf[[n]]-f0 = -2232.159, where n is the last
    datapoint of equilibration, see above for fs *);

```

7.2 Weitere Abbildungen

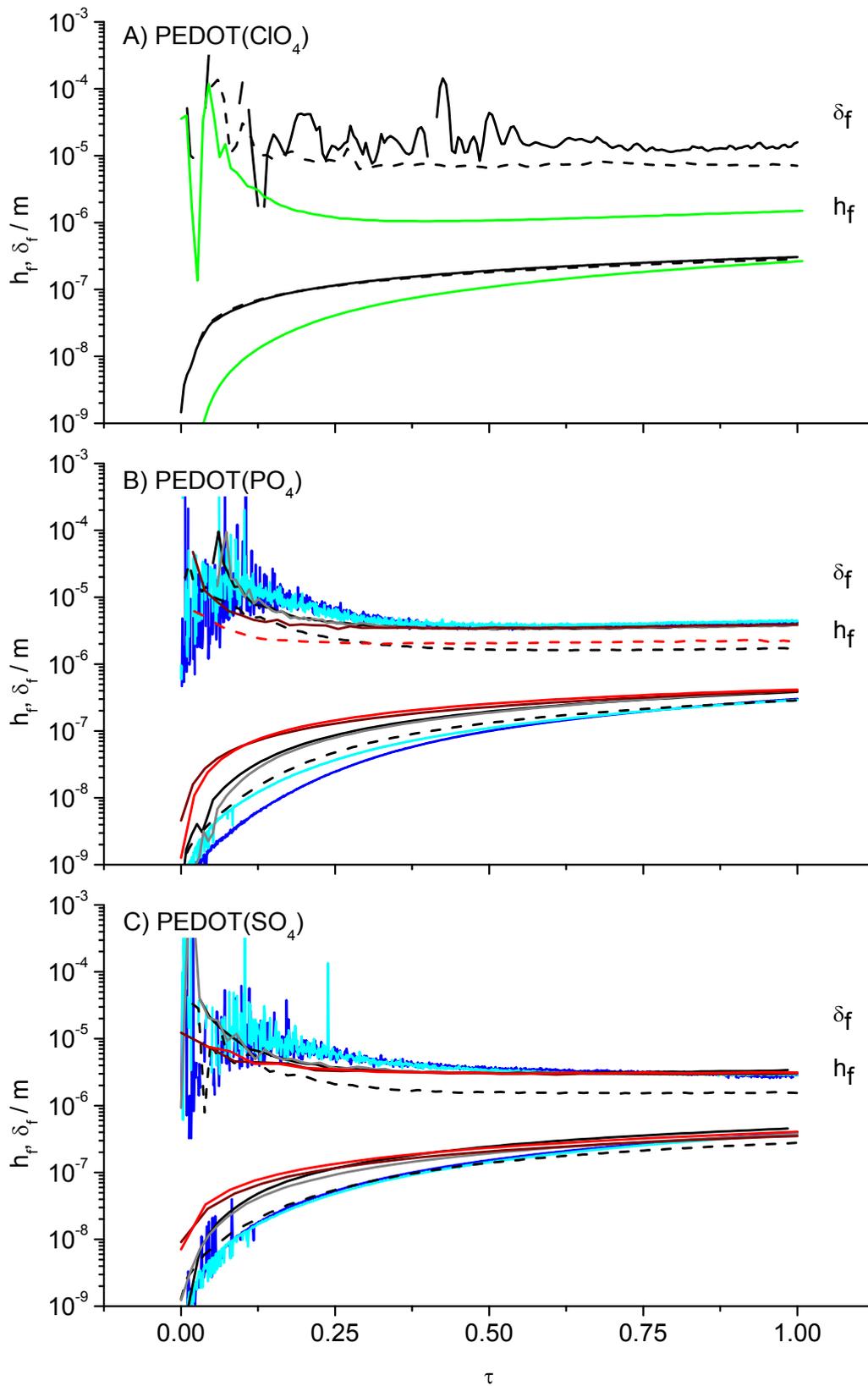


Abb. 53. Vergleich des Verlaufs der Filmschichtdicken und Eindringtiefe der Scherwelle während der Filmabscheidung.

in (A): (—) PEDOT($\text{ClO}_{4,\text{AN}}$)- und (---) PEDOT($\text{ClO}_{4,\text{aq}}$)-Film, $E_{\text{pol}}/E_{\text{dep}} = 0,0/1,0$ V; in (B) und (C): (—) 0,0/0,9 V, (—) 0,6/0,9 V, (---) 0,0/1,0 V, (—) 0,6/1,0 V, (—) 0,0/1,1 V und (---) 0,6/1,1 V.

(---) Filme mit kleinem Schermodul (Niedrig-G-Filme) und (—) großem Schermodul (Hoch-G-Filme).

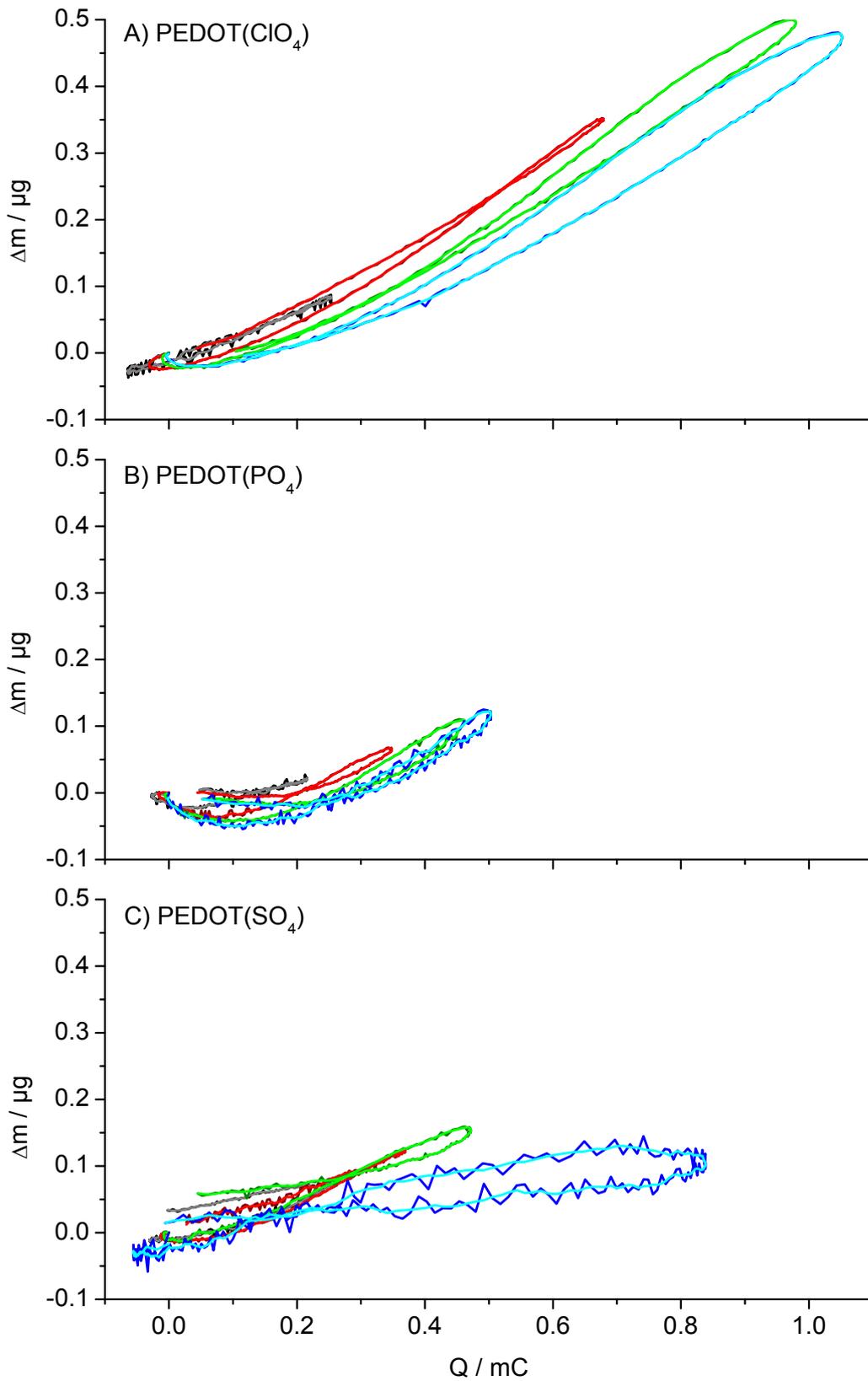


Abb. 54. Masse-Ladungs-Kurven (Experiment / geglättet) für cyclovoltammetrische Experimente von verschiedenen PEDOT-Filmen in NaH₂PO₄-Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) LiClO₄, B) NaH₂PO₄ und C) Na₂SO₄ als Leitsalz verwendet.

NaH₂PO₄-Konzentrationen: (—/—) 10⁻⁴ M; (—/—) 10⁻³ M; (—/—) 10⁻² M; (—/—) 10⁻¹ M und $v=10$ mV/s.

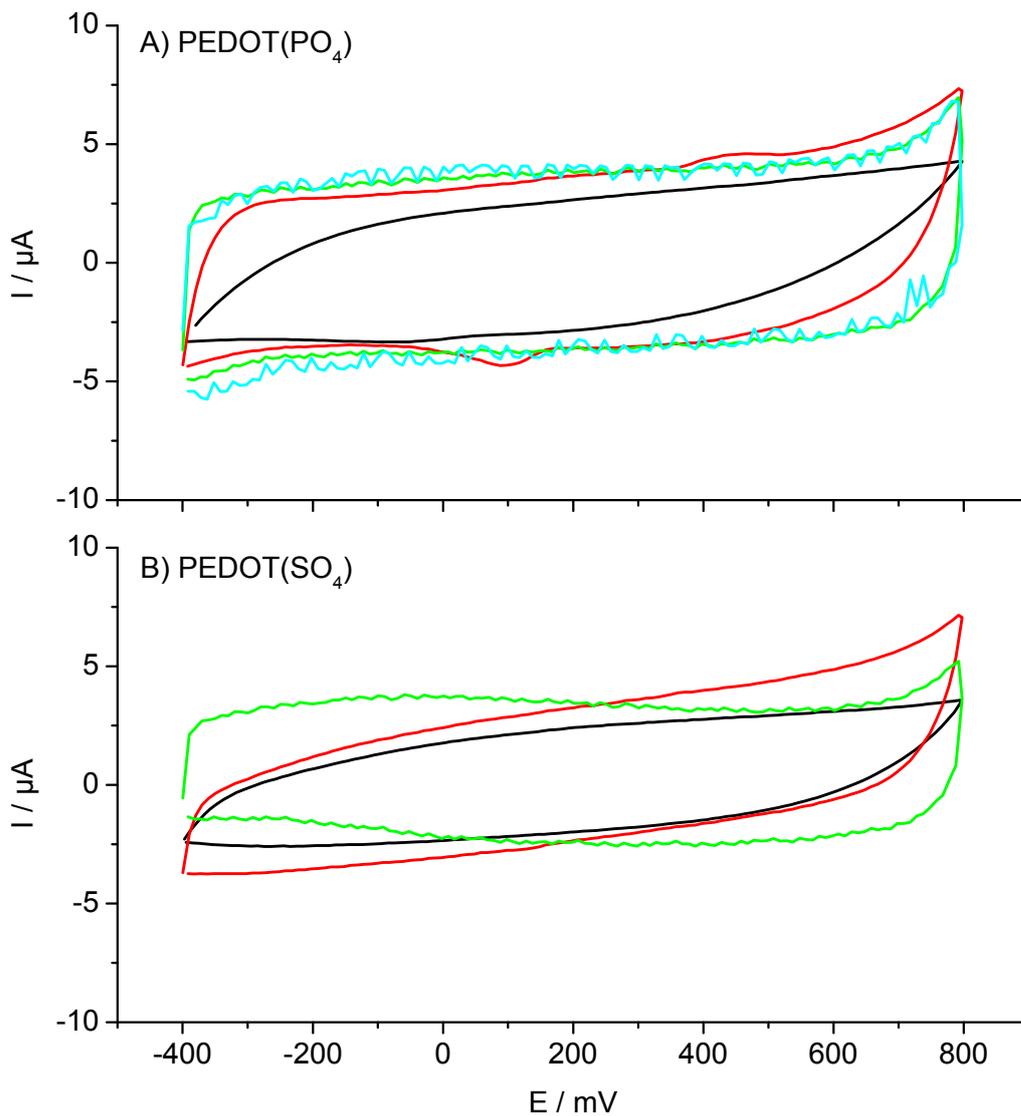


Abb. 55. Strom-Potential-Kurven von cyclovoltammetrischen Experimenten verschiedener PEDOT-Filme in Na_2SO_4 -Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) NaH_2PO_4 und B) Na_2SO_4 als Leitsalz verwendet.

NaH_2PO_4 -Konzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

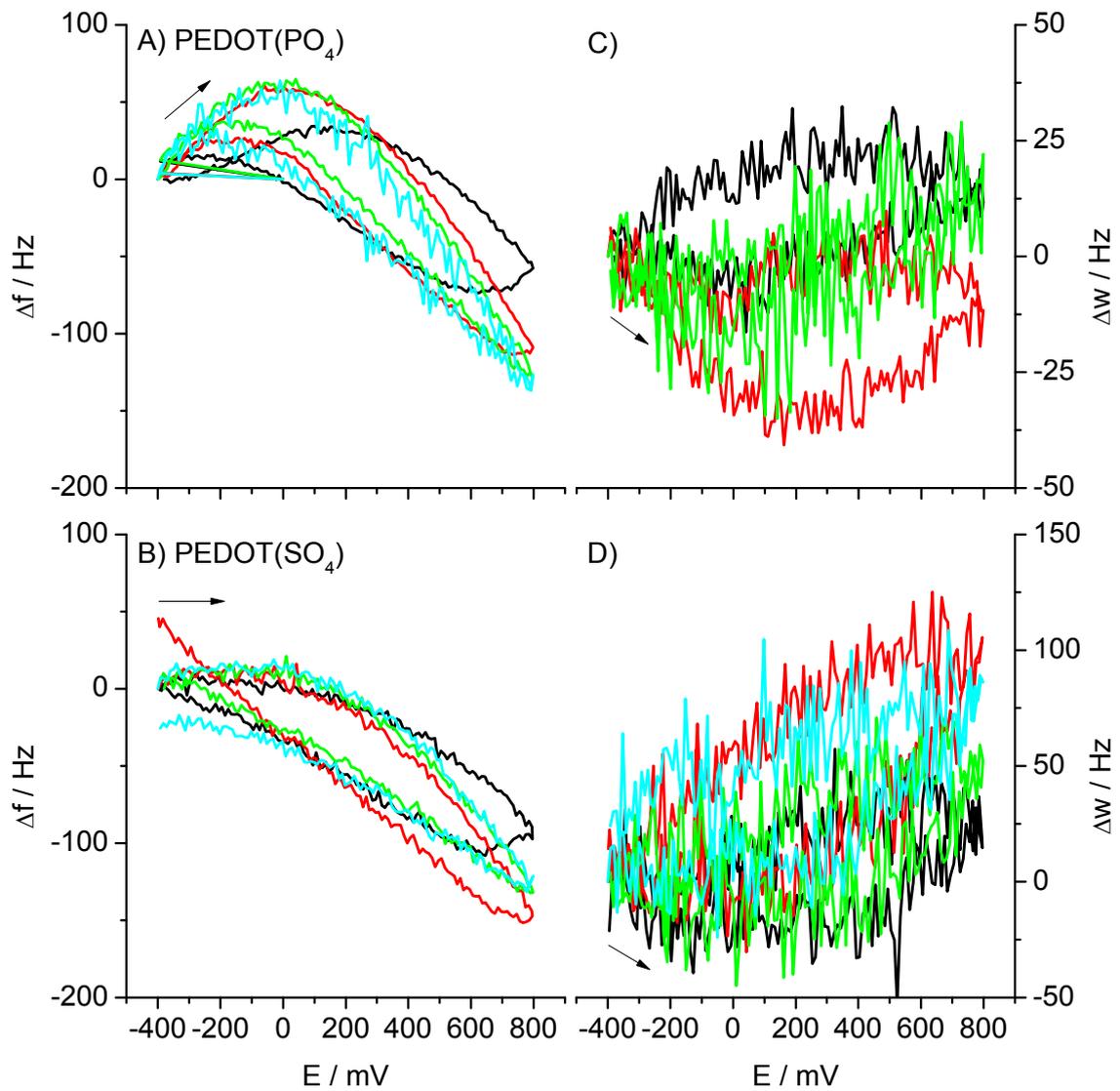


Abb. 56. Verlauf der Resonanzfrequenz- und Dämpfungsänderung ($\Delta f/\Delta w$) während cyclicvoltammetrischer Experimente von verschiedenen PEDOT-Filmen in Na_2SO_4 -Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) NaH_2PO_4 und B) Na_2SO_4 als Leitsalz verwendet.

NaH_2PO_4 -Konzentrationen: (—/—) 10^{-4} M; (—/—) 10^{-3} M; (—/—) 10^{-2} M; (—/—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

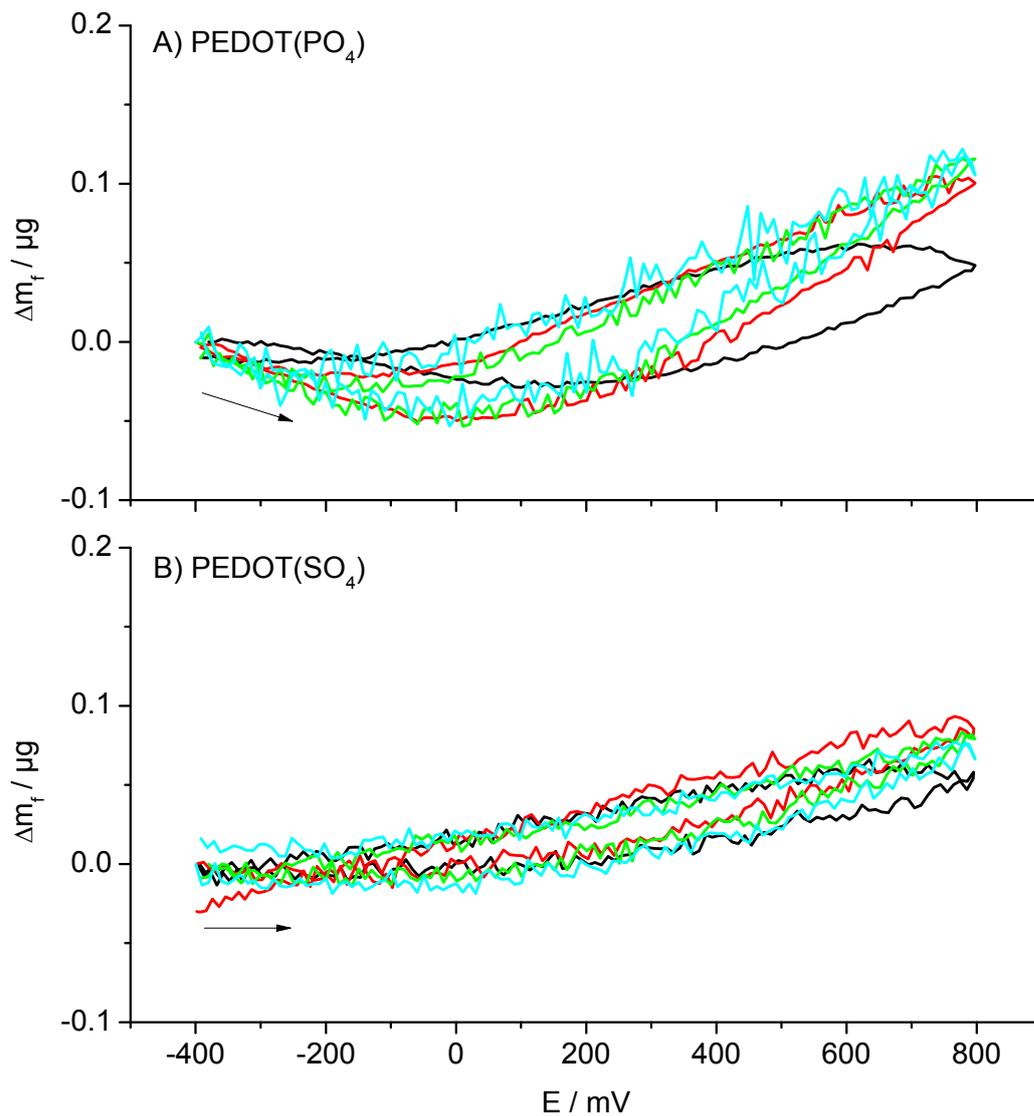


Abb. 57. Verlauf der Änderung der Filmmasse von verschiedenen PEDOT-Filmen während cyclovoltammetrischer Experimente in Na_2SO_4 -Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) NaH_2PO_4 und B) Na_2SO_4 als Leitsalz verwendet.

Na_2SO_4 -Konzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

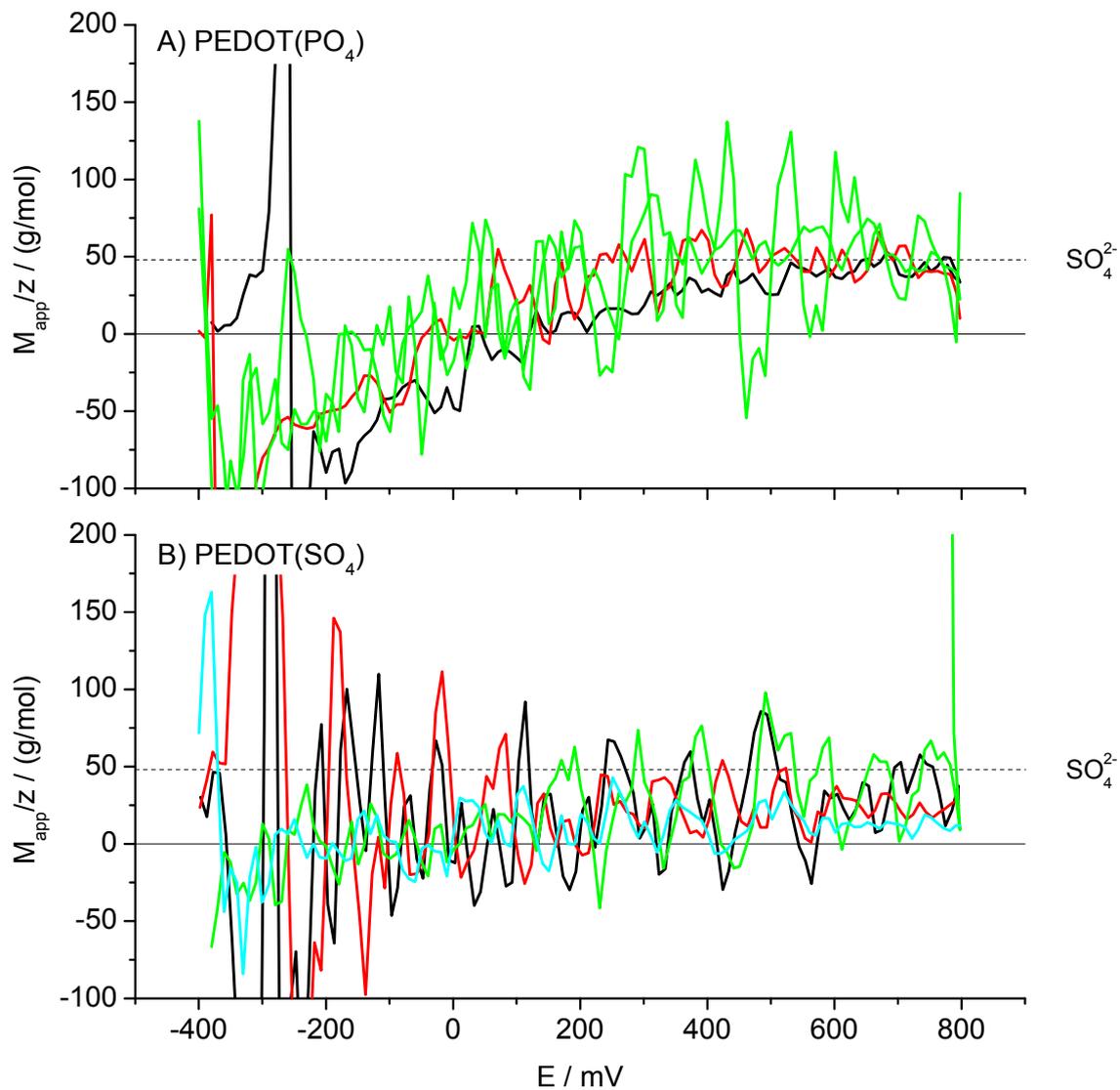


Abb. 58. Verlauf der scheinbar ausgetauschten Molmasse im anodischen Lauf von cyclovoltammetrischen Experimenten verschiedener PEDOT-Filme in Na_2SO_4 -Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) NaH_2PO_4 und B) Na_2SO_4 als Leitsalz verwendet.

Na_2SO_4 -Konzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

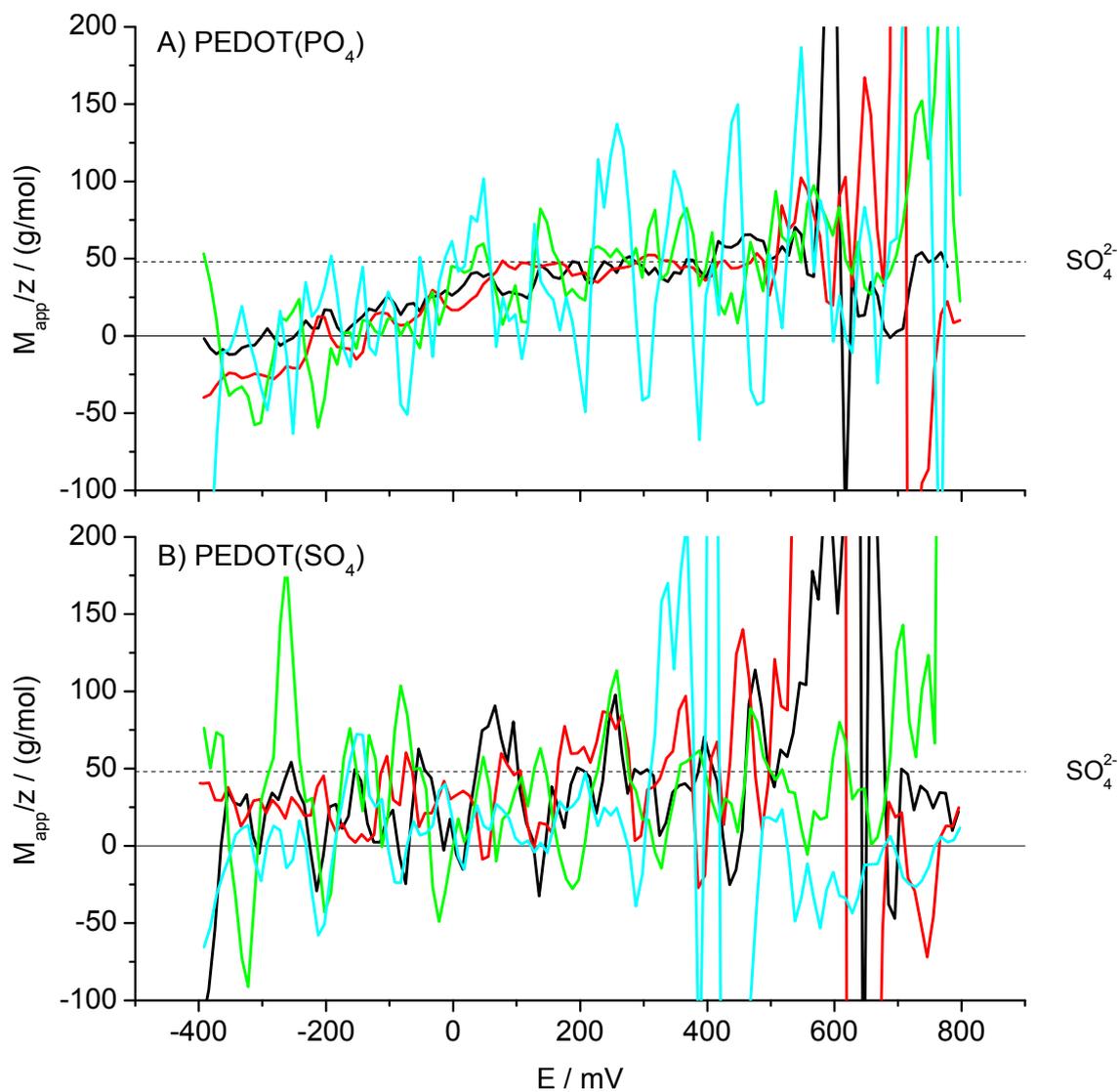


Abb. 59. Verlauf der scheinbar ausgetauschten Molmasse im kathodischen Lauf von cyclovoltammetrischen Experimenten verschiedener PEDOT-Filme in Na_2SO_4 -Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) NaH_2PO_4 und B) Na_2SO_4 als Leitsalz verwendet.

Na_2SO_4 -Konzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

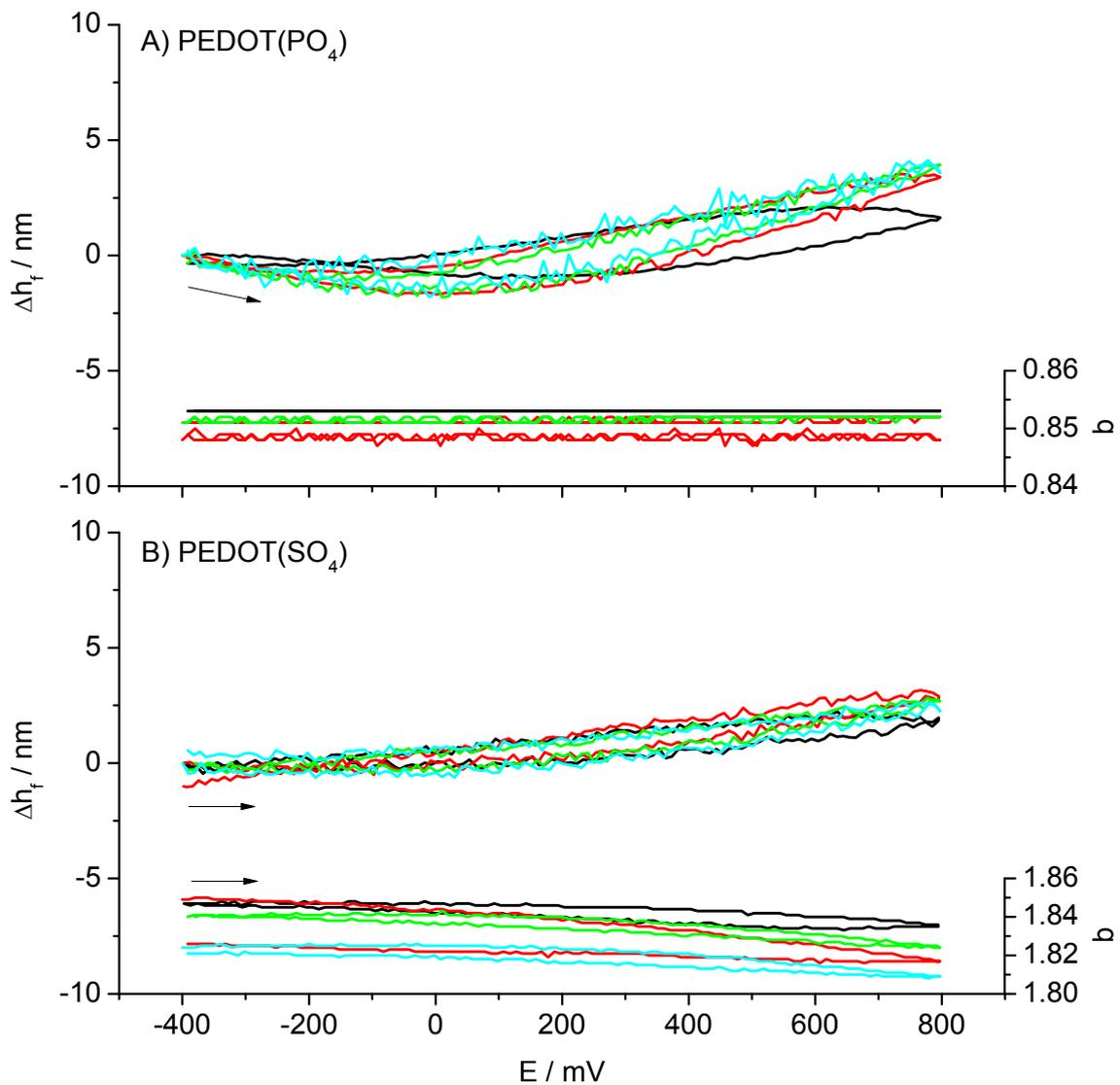


Abb. 60. Verlauf der Änderung der Schichtdicke von verschiedenen PEDOT-Filmen während cyclovoltammetrischer Experimente in Na_2SO_4 -Lösungen.

Bei der Filmherstellung wurde A) NaH_2PO_4 und B) Na_2SO_4 als Leitsalz verwendet.

Na_2SO_4 -Konzentrationen: (—) 10^{-4} M; (—) 10^{-3} M; (—) 10^{-2} M; (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

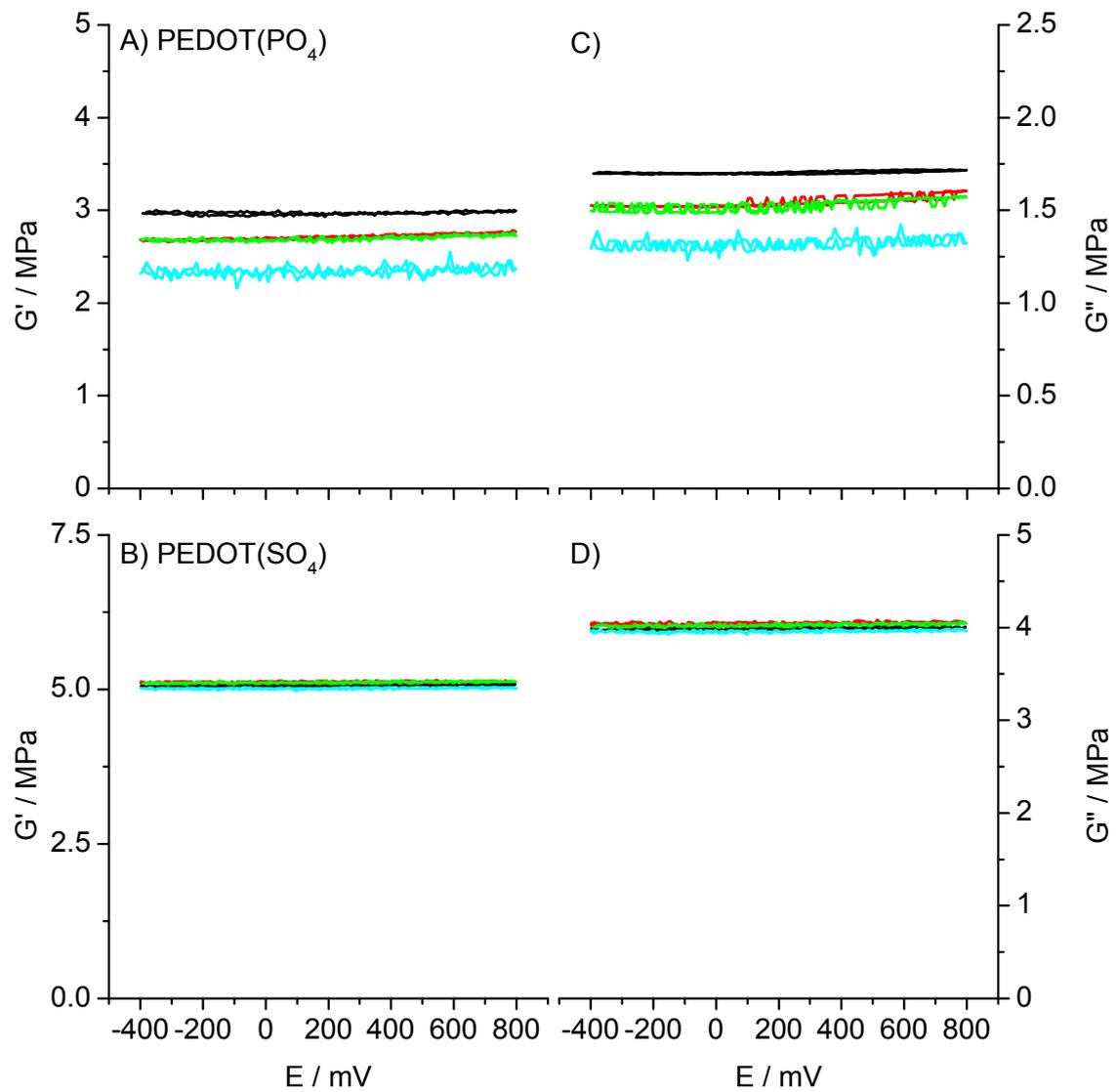


Abb. 61. Verlauf von Speicher- (G') und Verlustmodul (G'') von verschiedenen PEDOT-Filmen während cyclovoltammetrischer Experimente in NaH_2PO_4 -Lösungen.

Elektrolytkonzentrationen: (—) 10^{-4} M, (—) 10^{-3} M, (—) 10^{-2} M, (—) 10^{-1} M und $v=10$ mV/s.

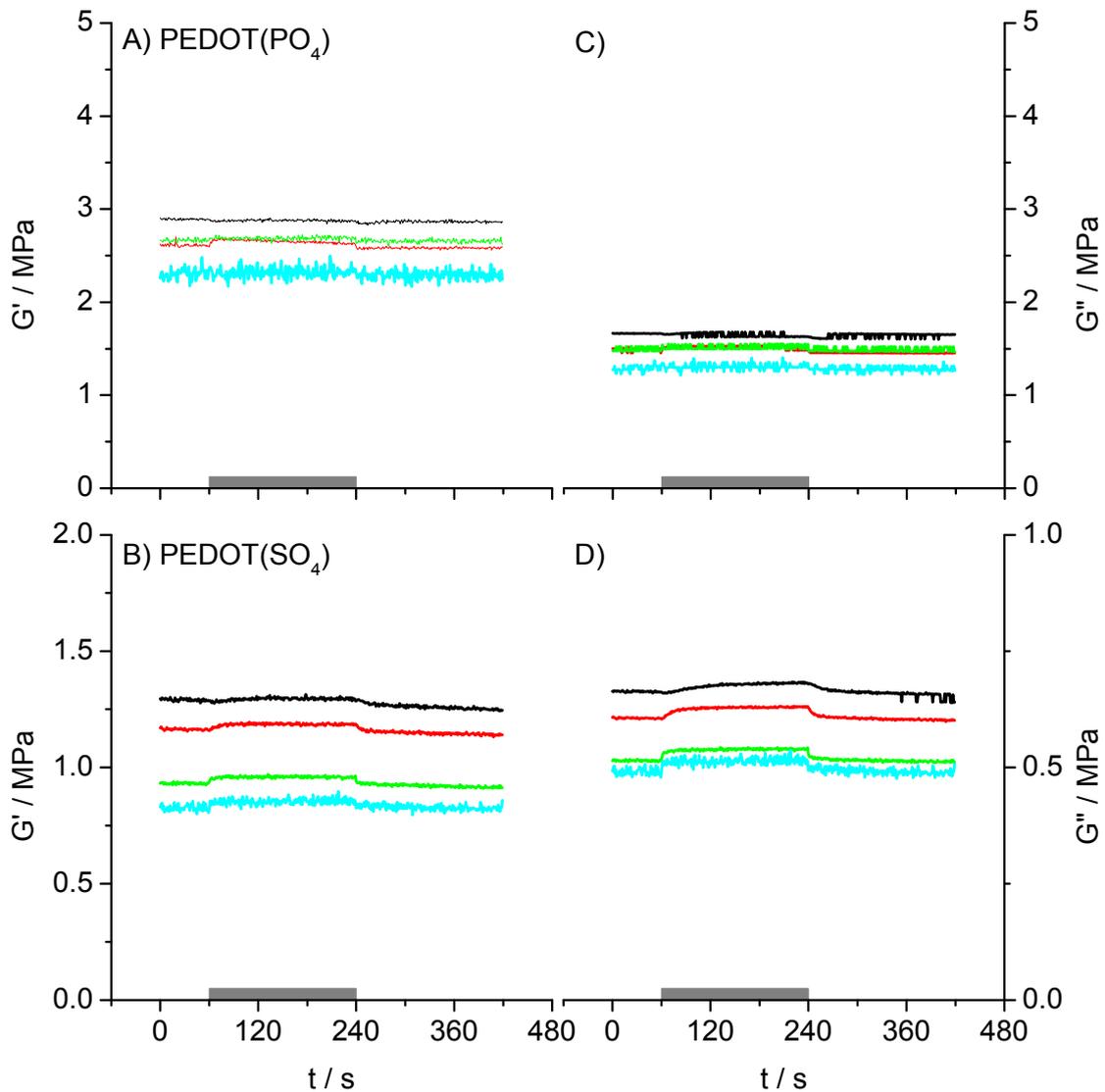


Abb. 62. Verlauf des Speicher- (G') und Verlustmoduls (G'') für PEDOT(PO_4)- und PEDOT(SO_4)-Filme in Na_2SO_4 -Elektrolyten unterschiedlicher Konzentration.

Elektrolytkonzentrationen: (—) 10^{-4} M, (—) 10^{-3} M, (—) 10^{-2} M und (—) 10^{-1} M. Die grauen Balken an der Abszisse kennzeichnen das Zeitfenster mit dem Oxidationspotential von 600 mV, zu den übrigen Zeiten wurde ein Reduktionspotential von -400 mV angelegt.

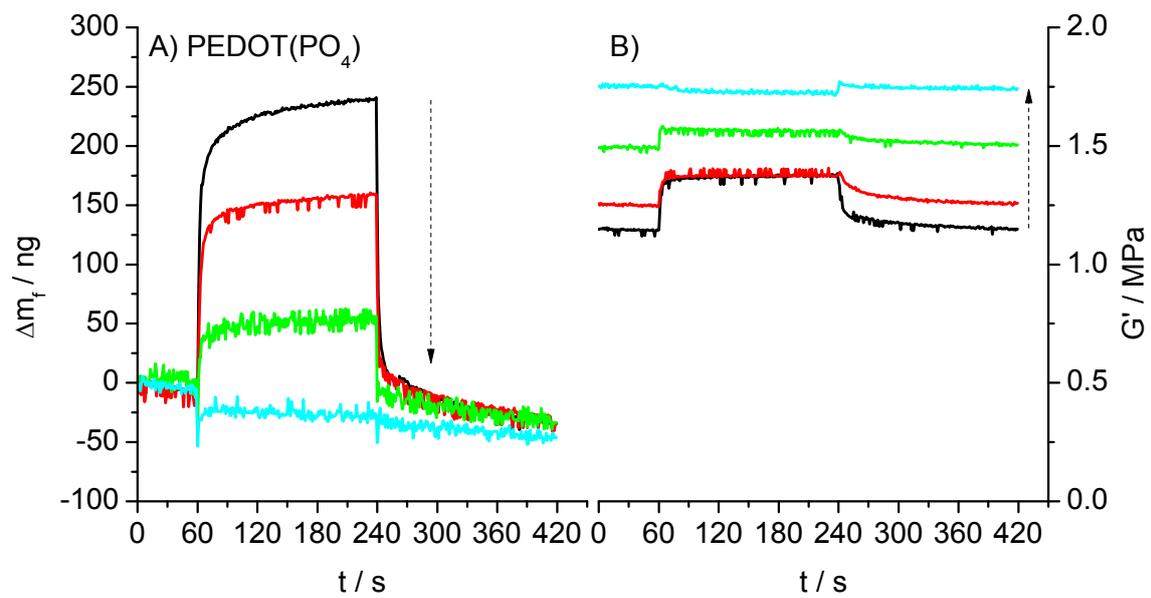


Abb. 63. Verlauf der Massenänderung (A) und des Speichermoduls (B) während potentiostatischer Sprungexperimente in phosphathaltigen Elektrolyten mit steigenden pH-Werten.

(—) pH=2,7; (—) pH=4,7; (—) pH=7,0; (—) pH=9,0, $c = 10^{-2}$ M. Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen den pH-Verlauf innerhalb der Messreihe.

7.3 Weitere Tabellen

Tabelle 7. Kinetische Parameter für die Herstellung von PEDOT-Schichten, berechnet nach Gl. 58 und 59.

($k_{32} = k_{31}$)

$E_{\text{pol}}/E_{\text{dep}} / \text{V}$	$I_c / \mu\text{A}$	τ / s	$N_{0,2D}k_2^2 / 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{cm}^6\text{s}^2$	h / nm	$k_{32} / 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2\text{s}$	$N_{0,3D} / \text{cm}^{-2}$
PEDOT(CIO₄,AN)						
0,0/1,0	39,5 ±38,5	14,5 ±15,6	1 ±0,5	582 ±138	6,1 ±6,9	(6,1 ±3,6) 10 ¹²
PEDOT(PO₄)						
0,0/0,9	3,5 ±1,2	24,4 ±3,4	0	--	3,3 ±1,1	(7,8 ±4,2) 10 ⁹
0,0/1,0	24,5 ±8,0	5,6 ±1,3	6 ±4	57 ±21	20 ±4,6	(4,3 ±2,1) 10 ⁹
	40,8 ±11,5	2,9 ±1,7	27 ±1,1	46 ±5	30 ±6,2	(7,6 ±1,9) 10 ⁹
0,0/1,1	304,8 ±6,4	1,2 ±0,4	261 ±172	25 ±14	40 ±20	(5,9 ±7,0) 10 ¹⁰
0,6/0,9	2,6 ±0,4	19,3 ±14,6	3 ±2	83 ±38	3,2 ±2,4	(1,5 ±2,0) 10 ¹⁰
0,6/1,0	19,7 ±4,5	2,1 ±1,3	18 ±4	48 ±3	30 ±1,6	(5,0 ±0,1) 10 ¹⁰
0,6/1,1	--	--	--	--	--	--
PEDOT(SO₄)						
0,0/0,9	0,4 ±0,5	20,4 ±0,1	0,09 ±0,01	1100 ±500	4,4 ±2,2	(1,9 ±1,3) 10 ⁹
0,0/1,0	33,9 ±7,4	7,3 ±1,4	2 ±0,4	248 ±59	0,6 ±0,1	(1,1 ±0,2) 10 ¹²
	50,3 ±25,3	3,8 ±0,9	9 ±5	85 ±26	30 ±6,8	(2,6 ±1,1) 10 ¹¹
0,0/1,1	598,3 ±84,6	0,6 ±0,1	399 ±241	9 ±4	100 ±2,7	(1,8 ±1,6) 10 ¹²
0,6/0,9	4,1 ±0,1	19,6 ±0,5	0,1 ±0,01	56 ±10	5,0 ±0,1	(0,9 ±0,1) 10 ⁹
0,6/1,0	97,8 ±82,7	6,3 ±0,4	4 ±0,3	223 ±75	30 ±10	(3,7 ±3,1) 10 ¹¹
0,6/1,1	2.512,3 ±1.628,7	0,4 ±0,1	477 ±81	4 ±1	100 ±3	(1,0 ±0,1) 10 ¹²

a) Werte für Niedrig-G-Filme

7 Anhang

Tabelle 8. Mittlerer Wasser-Austauschkoeffizient, x , im Potentialbereich 400-700 mV.

Anion	c / M	PEDOT(ClO ₄)	PEDOT(PO ₄)	PEDOT(SO ₄)
		x	x	x
HPO ₄ ²⁻	10 ⁻⁴	-1,1 ±1,9	-2,5 ±3,7	-1,8 ±2,7
	10 ⁻³	+1,6 ±0,6	+0,3 ±1,0	0,2 ±0,7
	10 ⁻²	+2,5 ±0,3	+0,6 ±0,8	-0,5 ±0,7
	10 ⁻¹	+1,7 ±0,4	+0,5 ±2,8	-2,9 ±1,9
H ₂ PO ₄ ⁻	10 ⁻⁴	-3,2 ±1,0	-3,9 ±1,9	-3,6 ±1,3
	10 ⁻³	-1,9 ±0,3	-2,7 ±0,5	-2,6 ±0,3
	10 ⁻²	-1,5 ±0,2	-2,3 ±0,4	-2,9 ±0,4
	10 ⁻¹	-1,8 ±0,2	-2,6 ±1,4	-4,2 ±0,9
SO ₄ ²⁻	10 ⁻⁴		-1,0 ±0,8	+1,8 ±3,2
	10 ⁻³		0,0 ±1,1	+8,3 ±3,2
	10 ⁻²		+1,1 ±1,0	+8,5 ±3,2
	10 ⁻¹		+1,2 ±5,4	0,0 ±2,0

Tabelle 9. Parameter der Oxidations- und Reduktionsströme bei Potentialsprungexperimenten von PEDOT(SO₄)-Filmen in Elektrolyten unterschiedlicher Konzentration nach Gl. 63 und 59.

$$z = -1,65, k_{32} = k_{31}$$

c / M	E / V	D / cm ² /s	I ₀ / μA	tau / s	k ₃₂ / 10 ⁻¹² mol/cm ² s	N ₀ / cm ⁻²
Dihydrogenphosphat						
10 ⁻⁴	0,6	(44,3 ±7,2) 10 ⁻⁹	12,8 ±0,1	23,3 ±0,3	18,2 ±0,3	(78,4 ±0,01) 10 ²¹
	-0,4	(160,9 ±24,5) 10 ⁻⁹	-12,4 ±0,1	20,0 ±0,4	18,2 ±0,4	(122,9 ±0,01) 10 ²¹
10 ⁻³	0,6	(18,1 ±17) 10 ⁻⁹	37,5 ±0,3	9,4 ±0,2	10,9 ±0,7	(1,1 ±0,01) 10 ²⁴
	-0,4	(20,6 ±2,4) 10 ⁻⁹	-37,3E ±0,5	7,8 ±0,2	16,3 ±1,0	868,1 ±0,01) 10 ²¹
10 ⁻²	0,6	(1,4 ±0,3) 10 ⁻⁹	306,3 ±2,7	1,3 ±0,1	--	--
	-0,4	(3,2 ±0,3) 10 ⁻⁹	-342,0 ±2,1	1,0 ±0,1	--	--
10 ⁻¹	0,6	(5,2 ±0,3) 10 ⁻¹²	134,2 ±4,2	0,7 ±0,1	--	--
	-0,4	(14,2 ±0,2) 10 ⁻¹²	-180,4 ±3,3	0,6 ±0,1	8,7 ±0,5	(48,0 ±0,01) 10 ²¹
Sulfat						
10 ⁻⁴	0,6	(89,8 ±15,1) 10 ⁻⁹	20,3 ±0,2	16,0 ±0,3	22,0±0,5	(0,19 ±0,01) 10 ²⁴
	-0,4	(13,97 ±2,37) 10 ⁻⁹	-23,0 ±0,1	14,6 ±0,1	16,1 ±0,2	(0,20±0,01) 10 ²⁴
10 ⁻³	0,6	(37,52 ±2,50) 10 ⁻⁹	101,2 ±0,8	3,4 ±0,1	21,9 ±0,8	(3,5 ±0,01) 10 ²⁴
	-0,4	(6,77 ±0,56) 10 ⁻⁹	-116,7 ±0,4	3,1 ±0,1	7,9 ±0,3	(16,67 ±,01) 10 ²⁴
10 ⁻²	0,6	(0,28 ±0,01) 10 ⁻⁹	790,5 ±18,3	0,4 ±0,1	--	--
	-0,4	(0,26 ±0,01) 10 ⁻⁹	-925 ±15	0,4 ±0,1	5,9±0,4	(0,25 ±0,01) 10 ²⁴
10 ⁻¹	0,6	(9,3 ±9,3) 10 ⁻¹²	10,3 ±1,1	8,1 ±2,0	8,1 ±1,7	(3,3 ±0,01) 10 ²⁴
	-0,4	(5,4 ±0,1) 10 ⁻¹²	-492,6 ±490	0,2 ±0,1	16,7 ±0,2	(777,8 ±0,01) 10 ²⁴

Tabelle 10. Parameter der Oxidations- und Reduktionsströme bei Potentialsprungexperimenten von PEDOT(PO₄)-Filmen in Elektrolyten unterschiedlicher Konzentration nach Gl. 63 und 59.

$$z = -1,65, k_{32} = k_{31}$$

c / M	E / V	D / cm ² /s	I ₀ / μA	tau / s	k ₃₂ / 10 ⁻¹² mol/cm ² s	N ₀ / cm ⁻²
Dihydrogenphosphat						
10 ⁻⁴	0,6	(488,1 ± 39,9) 10 ⁻⁹	16,19 ± 0,1	18,3 ± 0,3	18,4 ± 0,5	(141,6 ± 0,01) 10 ²¹
	-0,4	(3,4 ± 3,4) 10 ⁻⁹	-20,49 ± 0,1	14,9 ± 0,1	23,8 ± 0,4	(329,1 ± 0,01) 10 ²¹
10 ⁻³	0,6	(137,4 ± 6,4) 10 ⁻⁹	53,89 ± 0,5	5,4 ± 0,1	1,3 ± 0,8	(234,7 ± 0,01) 10 ²⁴
	-0,4	(2,1 ± 2,1) 10 ⁻⁹	-75,63 ± 0,9	4,3 ± 0,1	33,4 ± 1,6	(944,5 ± 0,01) 10 ²¹
10 ⁻²	0,6	(4,63 ± 1,3) 10 ⁻⁹	427,9 ± 3,9	0,8 ± 0,1	9,75 ± 4,6	(23,8 ± 0,01) 10 ²¹
	-0,4	(7,16 ± 0,26) 10 ⁻⁹	-381,5 ± 2,6	0,8 ± 0,1	--	--
10 ⁻¹	0,6	(268,0 ± 4,2) 10 ⁻¹²	98,6 ± 31,9	0,5 ± 0,1	79,11 ± 0,9	(10,7 ± 0,01) 10 ²¹
	-0,4	(921,1 ± 46,7) 10 ⁻¹²	--	--	572,3 ± 2,1	(9,638 ±) 10 ¹²
Sulfat						
10 ⁻⁴	0,6	(151,4 ± 14,2) 10 ⁻⁹	17,9 ± 0,2	11,0 ± 0,3	19,3 ± 0,1	
	-0,4	(13,1 ± 2,3) 10 ⁻⁹	-23,2 ± 0,1	9,9 ± 0,1	14,3 ± 0,2	(225,2 ± 0,01) 10 ²¹
10 ⁻³	0,6	(77,1 ± 2,3) 10 ⁻⁹	97,6 ± 0,6	2,3 ± 0,1	29,6 ± 0,4	
	-0,4	(7,7 ± 7,6) 10 ⁻⁹	-43,6 ± 6,5	5,4 ± 0,9	34,0 ± 105	(59,7 ± 0,01) 10 ²¹
10 ⁻²	0,6	(1,17 ± 0,03) 10 ⁻⁹	380 ± 310,7	0,5 ± 0,2	197,4 ± 0,4	(603,9 ± 0,01) 10 ²¹
	-0,4	(1,12 ± 0,02) 10 ⁻⁹	-330 ± 34,6	0,4 ± 0,2	80,8 ± 0,2	(4,0 ± 0,01) 10 ²⁴
10 ⁻¹	0,6	(48,9 ± 48,9) 10 ⁻¹²	15,5 ± 1,0	21,4 ± 1,8	890,7 ± 4,4	(248,5 ± 0,01) 10 ²¹
	-0,4	(0,37 ± 0,02) 10 ⁻⁹	15,5 ± 1,0	31,0 ± 0,9	313,5 ± 2,5	(1,0 ± 0,01) 10 ²¹

7 Anhang

Tabelle 11. Parameter der Oxidations- und Reduktionsströme bei Potentialsprungexperimenten von PEDOT(ClO₄)-Filmen in Elektrolyten unterschiedlicher Konzentration nach Gl. 63 und 59.

$$z = -1,65, k_{32} = k_{31}$$

c / M	E / V	$D / \text{cm}^2/\text{s}$	$I_0 / \mu\text{A}$	τ / s	$k_{32} / 10^{12} \text{ mol}/\text{cm}^2\text{s}$	N_0 / cm^{-2}
Perchlorat						
10^{-4}	0,6	$(509,1 \pm 68,7) 10^{-8}$	$14,2E \pm 0,1$	$33,0 \pm 0,8$	$64,9 \pm 1,5$	$(0,36 \pm 0,01) 10^9$
	-0,4	$(15,5 \pm 9,3) 10^{-12}$	$-16,7 \pm 0,1$	$37,0 \pm 0,1$	$50, \pm 0,3$	$(8,50 \pm 0,01) 10^9$
10^{-3}	0,6	$(91,0 \pm 11,1) 10^{-9}$	$58,7 \pm 0,6$	$12,7 \pm 0,3$	$27,3 \pm 2,8$	$(10,16 \pm 0,01) 10^9$
	-0,4	$(6,1 \pm 06) 10^{-9}$	$-71,5 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,1$	$40,5 \pm 0,6$	$(48,0 \pm 0,1) 10^9$
10^{-2}	0,6	$(13,2 \pm 1,2) 10^{-9}$	$463,0 \pm 1,0$	$1,8 \pm 0,1$	$27,0 \pm 3,3$	$(0,34 \pm 0,01) 10^9$
	-0,4	$(7,0 \pm 1,3) 10^{-9}$	$-507,9 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$	182 ± 101	$(0,13 \pm 0,01) 10^6$
10^{-1}	0,6	$(136,8 \pm 1,1) 10^{-12}$	1090 ± 20	$0,4 \pm 0,1$	$318 \pm 1,7$	$(0,86 \pm 0,01) 10^6$
	-0,4	$(75,5 \pm 3,0) 10^{-12}$	-1500 ± 100	$0,4 \pm 0,8$	$65,9 \pm 1,4$	$(3,5 \pm 0,5) 10^8$
Dihydrogenphosphat						
10^{-4}	0,6	$(11,2 \pm 9,8) 10^{-6}$	$8,9 \pm 1,1$	$42,0 \pm 5,7$	$27,7 \pm 10,1$	$(10,7 \pm 0,1) 10^{15}$
	-0,4	$(1,5 \pm 3,8) 10^{-6}$	$-19,6 \pm 2,3$	$32,3 \pm 2,5$	$26,6 \pm 10,4$	$(0,15 \pm 0,01) 10^{15}$
10^{-3}	0,6	$(20,9 \pm 1,6) 10^{-9}$	$43,1 \pm 0,3$	$15,7 \pm 0,3$	$25,9 \pm 1,1$	$(71,0 \pm 0,1) 10^{12}$
	-0,4	$(72,8 \pm 9,1) 10^{-12}$	$-58,1 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,1$	$31,3 \pm 1,0$	$(14,0 \pm 0,1) 10^{12}$
10^{-2}	0,6	$(2,6 \pm 0,2) 10^{-9}$	321 ± 10	$2,4 \pm 0,1$	--	--
	-0,4	$(3,4 \pm 0,1) 10^{-9}$	-388 ± 10	$1,9 \pm 0,5$	--	--
10^{-1}	0,6	$(21,3 \pm 2,8) 10^{-12}$	1640 ± 10	$0,5 \pm 0,1$	--	--
	-0,4	$(39,8 \pm 1,1) 10^{-12}$	-1070 ± 30	$0,5 \pm 0,1$	$43,0 \pm 0,1$	$(0,16 \pm 0,01) 10^{12}$
Sulfat						
10^{-4}	0,6	$(1,3 \pm 0,2) 10^{-6}$	$18,9 \pm 0,2$	$31,7 \pm 0,9$	$34,0 \pm 1,2$	$(31,91 \pm 0,01) 10^{21}$
	-0,4	$(17,1 \pm 10,6) 10^{-9}$	$-23,3 \pm 0,1$	$32,6 \pm 0,2$	401 ± 40	$(9,92 \pm) 10^{21}$
10^{-3}	0,6	$(65,1 \pm 5,8) 10^{-9}$	$111,6 \pm 0,9$	$6,8 \pm 0,1$	$13,5 \pm 1,3$	$(2,47 \pm 0,01) 10^{24}$
	-0,4	$(3,0 \pm 0,6) 10^{-9}$	$-138,2 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,1$	$17,3 \pm 0,7$	$(207,6 \pm 0,01) 10^{21}$
10^{-2}	0,6	$(3,5 \pm 0,2) 10^{-9}$	$857,7 \pm 3,2$	$0,9 \pm 0,1$	--	--
	-0,4	$(3,1 \pm 0,2) 10^{-9}$	-1270 ± 20	$0,7 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,9$	$(115,1 \pm 0,01) 10^{24}$
10^{-1}	0,6	$(105,1 \pm 3,7) 10^{-12}$	$82,9 \pm 7,0$	$0,7 \pm 0,1$	--	--
	-0,4	$(17,1 \pm 0,7) 10^{-12}$	$-46,5 \pm 3,8$	$0,9 \pm 0,1$	$64,4 \pm 0,4$	$(2,52 \pm 0,01) 10^{24}$

Tabelle 12. Parameter der Oxidations- und Reduktionsströme bei Potentialsprungexperimenten von PEDOT-Filmen in phosphathaltigen Elektrolyten mit steigenden pH-Werten nach Gl. 63 und 59.

$$c = 10^{-2} \text{ M}, k_{32} = k_{31}$$

pH	z	E / V	D /	$I_0 / \mu\text{A}$	tau / s	$k_{32} /$	N_0 / cm^{-2}
			$10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$				
PEDOT(ClO ₄)							
2,7	-1	0,6	27,3 ± 0,6	481,6 ± 1,6	1,8 ± 0,1	27,3 ± 4,2	(3,23 ± 0,01) 10 ¹²
		-0,4	38,8 ± 0,9	-506,3 ± 1,9	1,6 ± 0,1	29,8 ± 1,6	(0,22 ± 0,01) 10 ¹²
4,7	-1	0,6	12,8 ± 0,2	300,3 ± 0,4	2,4 ± 0,1	15,8 ± 1,0	(17,3 ± 0,01) 10 ¹²
		-0,4	6,8 ± 0,9	-341,7 ± 1,9	2,1 ± 0,1	47,4 ± 3,9	(112 ± 0,01) 10 ¹²
7,0	-1,65	0,6	62,0 ± 0,6	529,9 ± 1,0	1,2 ± 0,1	32,1 ± 1,0	(11,0 ± 0,01) 10 ¹²
		-0,4	5,5,8 ± 1,9	-575,9 ± 31	1,1 ± 0,1	45,1 ± 2,7	(0,26 ± 0,01) 10 ¹²
9,1	-2	0,6	75,1 ± 0,6	611,2 ± 1,5	0,8 ± 0,1	29,7 ± 0,7	(39,7 ± 0,01) 10 ¹²
		-0,4	61,0 ± 2,4	-677,6 ± 7,9	0,7 ± 0,1	41,1 ± 3,3	(0,89 ± 0,01) 10 ¹²
PEDOT(PO ₄)							
2,7	-1	0,6	4,1 ± 0,9	403,0 ± 4,2	1,2 ± 0,1	--	--
		-0,4	22,0 ± 4,0	-607,0 ± 7,4	0,7 ± 0,1	--	--
4,7	-1	0,6	2,1 ± 0,2	310,0 ± 3,0	1,2 ± 0,1	--	--
		-0,4	4,4 ± 0,3	-362,8 ± 1,3	1,0 ± 0,1	--	--
7,0	-1,65	0,6	0,9 ± 0,1	427,7 ± 8,1	0,7 ± 0,1	--	--
		-0,4	0,5 ± 5,7	-441 ± 110	0,6 ± 0,5	7,1 ± 0,1	(0,16 ± 0,01) 10 ²¹
9,1	-2	0,6	0,8 ± 0,1	303,6 ± 7,8	0,6 ± 0,1	--	--
		-0,4	0,2 ± 4,4	-367 ± 373	0,5 ± 0,4	4,5 ± 0,1	(172 ± 0,01) 10 ²¹
PEDOT(SO ₄)							
2,7	-1	0,6	14,2 ± 2,5	522 ± 14,0	0,9 ± 0,1	--	--
		-0,4	9,3 ± 0,6	-450,3 ± 5,5	0,9 ± 0,1	--	--
4,7	-1	0,6	8,2 ± 0,9	477,7 ± 2,5	0,8 ± 0,1	--	--
		-0,4	4,8 ± 0,3	-503,1 ± 1,0	0,7 ± 0,1	--	--
7,0	-1,65	0,6	1,1 ± 0,1	595 ± 16,6	0,6 ± 0,1	--	--
		-0,4	0,8 ± 0,1	-880,6 ± 0,9	0,4 ± 0,1	--	--
9,1	-2	0,6	1,6 ± 0,1	1247 ± 1	0,3 ± 0,1	--	--
		-0,4	0,2 ± 0,01	-376,8 ± 9,1	0,5 ± 0,1	4,8 ± 1,0	(160 ± 0,1) 10 ²¹

7 Anhang

Tabelle 13. Parameter der Oxidations- und Reduktionsströme bei Potentialsprungexperimenten von PEDOT-Filmen in phosphathaltigen Elektrolyten mit fallenden pH-Werten nach Gl. 63 und 59.

$$c = 10^{-2} \text{ M}, k_{32} = k_{31}$$

pH	z	E / V	D / cm ² /s	I ₀ / μA	tau / s	k ₃₂ / 10 ⁻¹² mol/cm ² s	N ₀ / cm ⁻²
PEDOT(ClO ₄)							
9,1	-2	0,6	(34,5 ±2,6) 10 ⁻⁹	511,8 ±4,3	1,2 ± 0,1	--	--
		-0,4	(16,2 ±0,8) 10 ⁻⁹	-569,1 ±2,7	1,0 ± 0,1	--	--
7,0	-1,65	0,6	(8,1 ±0,2) 10 ⁻⁹	472,4 ±1,7	1,2 ± 0,1	--	--
		-0,4	(13,8 ±0,7) 10 ⁻⁹	-537,6 ±2,6	1,0 ± 0,1	--	--
4,7	1	0,6	(11,3 ±3,6) 10 ⁻⁹	291,9 ±0,6	1,9 ± 0,1	--	--
		-0,4	(4,8 ±0,2) 10 ⁻⁹	-321,0 ±1,6	1,6 ±0,1	10,2 ±1,0	(18,9 ±0,1) 10 ¹⁵
2,7	-1	0,6	(3,6 ±0,3) 10 ⁻⁹	499,9 ±2,0	1,4 ± 0,1	--	--
		-0,4	(18,9 ±1,5) 10 ⁻⁹	-551,7 ±6,4	1,1 ±0,1	--	--
PEDOT(SO ₄)							
9,1	-2	0,6	(2,8 ±0,1) 10 ⁻⁹	567,3 ±0,1	0,6 ± 0,1	--	--
		-0,4	(702 ±1,6) 10 ⁻¹²	-620,9 ±7,7	0,5 ± 0,1	7,94 ±0,5	(119,8 ±0,1) 10 ²¹
7,0	-1,65	0,6	(3027 ±57) 10 ⁻¹²	738,7 ±0,1	0,5 ± 0,1	46,49 ±0,8	(2,31 ±0,01)10 ²¹
		-0,4	(643 ±1,7) 10 ⁻¹²	-691,6 ±6,9	0,5 ± 0,1	7,19 ±0,7	(76,3 ±0,01) 10 ²¹
4,7	-1	0,6	(9,2 ±0,2) 10 ⁻⁹	459,7 ±0,6	0,7 ± 0,1	33,58 ±2,6	(1,33 ±0,01)10 ²¹
		-0,4	(3,4 ±0,1) 10 ⁻⁹	-481,7 ±0,5	0,7 ± 0,1	21850 ±10	(0,18 ±0,01) 10 ¹²

8 Literatur

- 1 H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang und A.J. Heeger;
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 578-580
- 2 L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik und J.R. Reynolds;
Adv. Mat., 2000, **12**(7), 481-494
- 3 M.A. Mohamoud und A.R. Hillman;
J. Solid State Electrochem., 2007, **11**(8), 1043-1050
- 4 L.A.A. Pettersson, F. Carlsson, O. Inganäs und H. Arwin;
Thin Solid Films, 1998, **313-314**, 356-361
- 5 L.A.A. Pettersson, T. Johansson, F. Carlsson, H. Arwin und O. Inganäs;
Synth. Met., 1999, **101**(1-3), 198-199
- 6 K.E. Aasmundtveit, E.J. Samuelsen, L.A.A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson und R. Feidenhans'l;
Synth. Met., 1999, **101**(1-3), 561-564
- 7 G. Heywang, F. Jonas; *Adv. Mat.*, 1992, 4(2), 116-118
- 8 D.M. de Leeuw, P.A. Kraakman, P.F.G. Bongaerts, C.M.J. Mutsaers und D.B.M. Klaassen; *Synth. Met.*, 1994, **66**(3), 263-273
- 9 X. Chen und O. Inganäs; *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(37), 15202-15206
- 10 M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas;
J. Electroanal. Chem., 1994, **369**(1-2), 87-92
- 11 Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog und O. Inganäs;
Polymer, 1994, **35**(7), 1347-1351
- 12 S.A. Sapp, G.A. Sotzing und J.R. Reynolds;
Chem. Mater., 1998, **10**(8), 2101-2108
- 13 D.J. Irvin, C.J. DuBois, J.R. Reynolds, *Chem. Commun.*, 1999, 2121-2122
- 14 Bayer AG, *EP 0 339 340 (A2)*, 1989
- 15 Bayer AG, *EP 0 440 957*, 1990
- 16 Bayer AG, *DE 4 229 192*, 1994
- 17 Agfa-Gevaert AG, *EP 0 564 911*, 1993
- 18 Videocolor S.p.A., *EP 0 805 474*, 1997
- 19 Philips Electronics N.V., *EP 0 727 094*, 1996
- 20 Bayer AG, *EP 0 553 671*, 1993
- 21 J.C. Carlberg und O. Inganäs; *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(4), L61-L64
- 22 Bayer AG, *EP 0 340 512*, 1989
- 23 M. Granström, M. Berggren und O. Inganäs; *Science*, 1995 **267**, 1479-1481

- 24 M. Granström und O. Inganäs; *Adv. Mat.*, 1995, **7**(12), 1012-1015
- 25 Bayer AG, *EP 0 686 662*, 1995
- 26 R.P. Kingsborough und T.M. Swager;
J. Am. Chem. Soc., 1999, **121**(38), 8825-8834
- 27 X. Chen, K.-Z. Xing und O. Inganäs; *Chem. Mater.*, 1996, **8**(10), 2439-2443
- 28 F. Jonas und G. Heywang; *Electrochim. Acta*, 1994, **39**(8-9), 1345–1347
- 29 a) Philips Electronics N.V., *PHN 14 385 EP-P*, 1993
b) Philips Electronics N.V., *PHN 14 562 EP-P*, 1993
- 30 H. Randriamahazaka, V. Noël und C. Chevrot;
J. Electroanal. Chem., 1999, **472**(2), 103-111 (Erratum: 1999, **476**(2), 183)
- 31 G.A. Sotzing, J.R. Reynolds und P.J. Steel; *Adv. Mat.*, 1997, **9**(10), 795-798
- 32 a) T. Yamamoto, M. Abla; *Synth. Met.*, 1999, **100**(2), 237-239
b) T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z.H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki und K. Kubota; *Macromolecules*, 1992, **25**(4), 1214-1223
- 33 P. Chandrasekhar „Conducting Polymers, Fundamentals and Applications - A Practical Approach“ (Kapitel 5), Kluwer Academic Press, 1999
- 34 A.F. Diaz, J.I. Castillo; J.A. Logan und W.Y. Lee;
J. Electroanal. Chem., 1981, **129**(1-2), 115-132
- 35 E.M. Genies, G. Bidan und A.F. Diaz;
J. Electroanal. Chem., 1983, **149**(1-2), 101-113
- 36 C.P. Andrieux, P. Papiot, P. Audebert, L. Guyard, M. Nguyen Dinh An, L. Groenendaal und E.W. Meijer; *Chem. Mater.*, 1997, **9**(3), 723-729
- 37 P. Lang, F. Chao, M. Costa, M.F. Garnier; *Polymer*, 1987, **28**(4), 668-674
- 38 J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, und B. Geschke;
J. Phys. Chem. B, 2007, **111**(5), 989-997
- 39 J. Heinze, B.A. Frontana-Urbe und S. Ludwigs;
Chem. Rev., 2010, **110**(8), 4724-4771
- 40 Y. Xiao, X. Cui und D.C. Martin; *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **573**(1), 43-48
- 41 M.L. Marcos und I. Rodriguez; *Electrochim. Acta*, (1987) **32**(10), 1453-1459
- 42 G. Sauerbrey; *Z. Phys.*, 1959, **155**(2), 206-222
- 43 A. Bund, G. Schwitzgebel; *Electrochim. Acta*, (2000), **45**(22-23), 3703-3710
- 44 D.A. Buttry und M.D. Ward; *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1355-1379
- 45 R. Peipmann, J. Thomas, A. Bund; *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(19), 5808-5814

-
- 46 B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutiérrez, J. Herrero und C. Maffiotte;
Electrochim. Acta, 2004, **49**(6), 737-744
- 47 A. Bund, E. Zschippang; *ECS Transactions*, 2007, **3**(35), 253-261
- 48 <http://www.oscilent.com/esupport/TechSupport/ReviewPapers/IntroQuartz/vigqartz.htm>, (01.12.2010)
- 49 B. Neubig und W. Briese;
„Das Große Quarzkochbuch“, Franzis-Verlag, Feldkirchen, 1997
- 50 S.J. Martin, V. Edwards Granstaff, G.C. Frye;
Anal. Chem., 1991, **63**(20), 2272-2281
- 51 <http://de.wikipedia.org/wiki/Lorentz-Verteilung>, (01.12.2010)
- 52 R. Lucklum, C. Behling, R.W. Cernosek und S.J. Martin;
J. Phys. D: Appl. Phys., 1997, **30**(3), 346-356
- 53 G. McHale und M.I. Newton; *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(1), 373-380
- 54 H.L. Bandey, S.J. Martin, W. Cernosek und A.R. Hillman;
Anal. Chem., 1999, **71**(11), 2205-2214
- 55 S.J. Martin, G.C. Frye, A.J. Ricco und S.D. Senturia;
Anal. Chem., 1993, **65** (20), 2910-2922
- 56 D. Johannsmann, K. Mathauer, G. Wegner und W. Knoll;
Phys. Rev. B., 1992, 46(12), 7808-7815
- 57 K.K. Kanazawa und J.G. Gordon (jr.); *Anal. Chim. Acta*, 1985, 175, 99-105
- 58 S.J. Martin, H.L. Bandey, R.W. Cernosek, A.R. Hillman und M.J. Brown;
Anal. Chem., 2000, **72**(1), 141-149
- 59 V. Edwards Granstaff und S.J. Martin; *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(3), 1319-1329
- 60 H.L. Bandey, A.R. Hillman, M.J. Brown und S.J. Martin;
Faraday Discuss., 1997, **107**, 105-121
- 61 R. Lucklum, C. Behling, P. Hauptmann, R.W. Cernosek und S.J. Martin;
Sensors and Actuators A, 1998, **66**(1-3), 184-192
- 62 A.R. Hillman, A. Jackson und S.J. Martin; *Anal. Chem.*, 2001, **73**(3), 540-549
- 63 E.J. Calvo und R. Etchenique; *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(42), 8944-8950
- 64 J.M.G. Cowie „Chemie und Physik der synthetischen Polymeren“, Vieweg Verlag,
Braunschweig, Wiesbaden, 1997
- 65 J.D. Ferry; „Viscoelastic Properties of Polymers“, Wiley, New York, 1980 (3. Ed.)
- 66 A. Bund und M. Schneider; *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(9), E331-E339

- 67 E. Tamburri, S. Orlanducci, F. Toschi, M.L. Terranova, D. Passeri;
Syn. Met., 2009, **159**(5-6), 406-414
- 68 A. Bund und S. Neudeck; *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(46), 17845-17850
- 69 M. Zhou und J. Heinze; *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(40), 8451-8457
- 70 L. Pigani, A. Heras, Á. Colina, R. Seeber und J. López-Palacios;
Electrochem. Commun., 2004, **6**(11), 1192-1198
- 71 L. Pasquali, F. Terzi, M. Montecchi, B.P. Doyle, J. Lukkari, B. Zanfognini, R. Seeber, S. Nannarone; *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2009, **172**(1-3), 114-119
- 72 E. Ventosa, J. López Palacios, P.R. Unwin;
Electrochem. Commun., 2008, **10**(11), 1752-1755
- 73 A.I. Melato, A.S. Viana und L.M. Abrantes;
Electrochim. Acta, 2008, **54**(2), 590-597
- 74 F. Li und W.J. Albery; *Electrochim. Acta*, 1992, **37**(3), 393-401
- 75 T. de J. Licona-Sánchez, G.A. Álvarez-Romero, L.H. Mendoza-Huizar, C.A. Galán-Vidal, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, H. Herrera-Hernández, J. Uruchurtu und J.M. Juárez-García; *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**(30), 9737-9743
- 76 M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce und M. Romero-Romo;
Electrochim. Acta, 2005, **50**(24), 4736-4745
- 77 V. Tsakova, S. Winkels und J.W. Schultze;
Electrochim. Acta, 2000, **46**(5), 759-768
- 78 R. Oliver, A. Muñoz, C. Ocampo, C. Alemán, E. Armelin und F. Estrany;
Chem. Phys., 2006, **328**(1-3), 299-306
- 79 M. Chmielewski, M. Grzeszczuk, J. Kalenik und A. Kępas-Suwara;
J. Electroanal. Chem., 2010, **647**(2), 169-180
- 80 N. Doy, G. McHale, M.I. Newton, C. Hardacre, R. Ge, J.M. MacInnes, D. Kuvshinov und R.W. Allen; *Biomicrofluidics*, 2010, **4**(1), 14107/1-7
- 81 A. Itoh und M. Ichihashi; *Meas. Sci. Technol.*, 2011, **22**(1), 15402/1-6
- 82 S. Koehler, A. Bund und I. Efimov; *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **589**(1), 82-86
- 83 S. Koehler, M. Ueda, I. Efimov und A. Bund;
Electrochim. Acta, 2007, **52**(9), 3040-3046
- 84 A.R. Hillman, I. Efimov und K.S. Ryder;
J. Am. Chem. Soc., 2005, **127**(47), 16611-16620

-
- 85 A. Arnau, Y. Jimenez, R. Fernandez, R. Torres, M. Otero, E.J. Calvo;
J. Electrochem. Soc., 2006, **153**(7), C455-C466
- 86 A. Ispas, R. Peipmann, A. Bund und I. Efimov;
Electrochim. Acta, 2009, **54**(20), 4668-4675
- 87 G. Zotti, S. Cattarin und N. Comisso;
J. Electroanal. Chem., (1988) **239**(1-2), 10, 387-396
- 88 M.A. Mohamoud und A.R. Hillman; *Electrochim. Acta*, 2007, **53**(3), 1206-1216
- 89 C. Stromberg, V. Tsakova, J.W. Schultze; *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **547**(2),
125-133
- 90 C.H. Hamann und W. Vielstich; „Elektrochemie“ 3. Auflage, WILEY-VCH,
Weinheim, 1998 (2004)
- 91 K. Aoki und Y. Tezuka, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **267**(1-2), 55-66
- 92 B. Gollas, P.N. Bartlett und G. Denuault; *Anal. Chem.*, 2000, **72**(2), 349-356
- 93 W. Takashima, S.S. Pandey und K. Kaneto;
Thin Solid Films, 2003, **439-439**, 339-345
- 94 A.R. Hillman, S.J. Daisley und S. Bruckenstein;
Electrochim. Acta, 2008, **53**(11), 3763-3771
- 95 L. Niu, C. Kvarnström und A. Ivaska;
J. Electroanal. Chem., 2004, **569**(2), 151-160
- 96 A. Savitzky, M.J.E. Golay; *Anal. Chem.*, 1964, **36**(8), 1627-1639
- 97 W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, LeMinh Duc;
Electrochim. Acta, 2006, **51**(11), 2366-2372
- 98 R.G. Pearson; *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**(22), 3533-3539
- 99 T.F. Otero, H.J. Grande und J. Rodríguez;
J. Phys. Chem. B, 1997, **101**(19), 3688-3697
- 100 T.F. Otero und I. Boyano; *Chem. Phys. Chem.*, 2003, **4**(8), 868-872
- 101 T.F. Otero und M. Caballero Romero; *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008, **127**(1), 1-11
- 102 C.K. Baker, Y.-J. Qiu und R. Reynolds; *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(11), 4446-4452
- 103 A.J. Bard und L.R. Faulkner; „Electrochemical Methods“ , 2. Ed., Wiley, New
York, Weinheim, 2001
- 104 B. Winther-Jensen und K. West; *React. Func. Polymers*, 2006, **66**(5), 479-483
- 105 D.R. Paul und L.M. Robeson; *Polymer*, 2008, **49**(15), 3187-3204
- 106 A. Ispas, R. Peipmann, B. Adolphi, I. Efimov und A. Bund;
Electrochim. Acta, 2011, **56**(10), 3500-3506

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe, die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Datum, Unterschrift