

Herstellung und spektroelektrochemische Charakterisierung von Polyalkylanilinen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium
Dr. rer. nat.

vorgelegt der Fakultät für Naturwissenschaften der
Technischen Universität Chemnitz-Zwickau

von

Dipl. Chem. Matthias Probst

geboren am 30. September 1967 in Bremen

Chemnitz, den 3. Dezember 1996

Bibliographische Beschreibung und Referat:

Autor: Matthias Probst, Dipl.Chem.

Titel: Herstellung und spektroelektrochemische Charakterisierung von Polyalkylanilinen

Technische Universität Chemnitz-Zwickau

Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation

In dieser Arbeit wird die Herstellung und spektroelektrochemische Charakterisierung von Polymeren aus alkylsubstituierten Anilinderivaten beschrieben. Hierzu wird die zyklische Voltammetrie sowie als *in situ*-spektroskopische Methoden UV-vis-, FTIR- und Raman-Spektroskopie eingesetzt.

Aus allen eingesetzten Monomeren lassen sich elektroaktive und elektrochrome Polymere herstellen. Bei der Mehrzahl der Polymere konnten *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden, die eine intrinsische, vom Elektrodenpotential abhängige elektrische Leitfähigkeit zeigen.

Der molekulare Aufbau innerhalb der Polymerketten wird durch FTIR- und Raman-Spektroskopie in Analogie zum Polyanilin identifiziert. Er ist wie beim Polyanilin vom Oxidationsgrad abhängig.

Schlüsselwörter:

Spektroelektrochemie, Polyanilin, alkylsubstituierte Anilinderivate, Substituenteneinfluß, zyklische Voltammetrie, UV-vis, FTIR, Raman, Leitfähigkeitsmessungen, *in situ*

Wir wissen eine ganze Menge - und nicht nur Einzelheiten von zweifelhaftem intellektuellen Interesse, sondern vor allem auch Dinge, die nicht nur von größter praktischer Bedeutung sind, sondern die uns auch tiefe theoretische Einsicht und ein erstaunliches Verständnis der Welt vermitteln können...

Unsere Unwissenheit ist grenzenlos und ernüchternd. Ja, es ist gerade der überwältigende Fortschritt der Naturwissenschaften (auf den meine erste These anspielt), der uns immer von neuem die Augen öffnet für unsere Unwissenheit, gerade auch auf dem Gebiet der Naturwissenschaften selbst. Damit hat aber die Sokratische Idee des Nichtwissens eine völlig neue Wendung genommen. Mit jedem Schritt, den wir vorwärts machen, mit jedem Problem, das wir lösen, entdecken wir nicht nur neue und ungelöste Probleme, sondern wir entdecken auch, daß dort, wo wir auf festem und sicherem Boden zu stehen glaubten, in Wahrheit alles unsicher und im Schwanken begriffen ist.

Karl R. Popper

Inhaltsverzeichnis

	Seite:
1 Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	1
2 Literaturüberblick	6
3 Experimentelles	16
3.1 Elektrolyte, Elektroden, Meßzellen	16
3.2 Zyklische Voltammetrie.....	17
3.3 Polymersynthese	19
3.4 <i>In situ</i> -Leitfähigkeitsmessungen	23
3.5 <i>In situ</i> -UV-vis-Spektroskopie	25
3.6 <i>In situ</i> -FTIR-Spektroskopie	29
3.7 <i>In situ</i> -Raman-Spektroskopie	32
4 Ergebnisse	37
4.1 Polyanilin	37
4.2 Poly(o-Toluidin).....	53
4.3 Poly(m-Toluidin).....	66
4.4 Poly(2,3-Xylidin).....	78
4.5 Poly(2,5-Xylidin).....	87
4.6 Poly(o-Ethylanilin).....	99
4.7 Poly(o-n-Propylanilin)	108
4.8 Poly(N-Methylanilin).....	116
4.9 Poly(N-Ethylanilin)	125
5 Diskussion	133
5.1 Zyklische Voltammetrie der Monomere	133
5.2 Zyklische Voltammetrie: Polymerabscheidung	135
5.3 Zyklische Voltammetrie: Charakterisierung des Polymere	140
5.4 Leitfähigkeitsmessungen	143
5.5 UV-vis-Spektroskopie	146
5.6 FTIR-Spektroskopie.....	150
5.7 Raman-Spektroskopie	153
6 Zusammenfassung, Ausblick und Thesen	156
7 Literaturverzeichnis	161
Anhang: Abkürzungsverzeichnis, Selbstständigkeitserklärung, Danksagung, Lebenslauf	169

1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit:

Zu Beginn der siebziger Jahre dieses Jahrhunderts versuchte ein Doktorand im Labor von Shirikawa am Institut für Technologie in Tokio den Kunststoff Polyacetylen aus gewöhnlichem Acetylen-schweißgas herzustellen. Das Produkt wies allerdings nicht die erwarteten Eigenschaften eines Polymers auf: Auf der Katalysatorlösung schwamm ein silbrig glänzender Film, der sich wie eine Plastikfolie strecken ließ. Diese Begebenheit gilt als Geburtsstunde der "synthetic metals", wie die intrinsisch leitfähigen Polymere auch genannt werden. Ein weiterer Meilenstein war 1977 die Entdeckung von MacDiarmid und Heeger, daß sich in Polyacetylen bei der Dotierung vom Jod oder einem anderen Oxidationsmittel die elektrische Leitfähigkeit um ca. 10 Größenordnungen erhöht.

Intrinsisch leitfähige Polymere wurden in den darauffolgenden Jahren von Forschergruppen unterschiedlicher Wissenschaftsgebiete (Chemie, Physik, Werkstoffkunde,...) untersucht, d.h. hergestellt und charakterisiert. Die Herstellung erfolgt dabei sowohl naßchemisch in geeigneten Katalysatorlösungen als auch elektrochemisch durch anodische Oxidation der Monomere. Die Charakterisierung erfolgte mit den unterschiedlichsten Meßmethoden, insbesondere der Spektroskopie. Die prominentesten Vertreter dieser Stoffklasse (Abb.1) sind neben dem Polyacetylen das *Polythiophen*, *Polypyrrol*, *Polythiophen*, *Polyanilin* und *Poly(phenylenvinylen)*. Charakteristisch für alle Polymere ist ihr aus konjugierten Doppelbindungen bestehendes Gerüst.

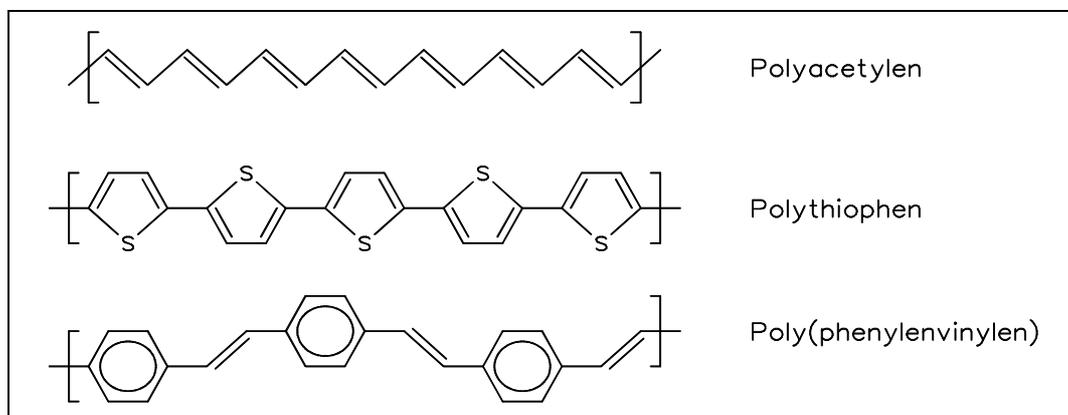


Abb.1 molekulare Strukturen einiger intrinsisch leitfähiger Polymere

Die herausragendste Eigenschaft der Polymere ist ihre intrinsische elektrische Leitfähigkeit, die bis zu $1,5 \cdot 10^5$ S/cm beträgt; im Vergleich dazu weist das isolierende Polystyrol eine Leitfähigkeit von 10^{-16} S/cm, für Kupfer beträgt der Wert $6 \cdot 10^5$ S/cm. Die elektrische Leitfähigkeit reicht also schon fast an die von Metallen heran. Gleichzeitig weisen die Polymere jedoch Materialeigenschaften von Kunststoffen auf. Sie sind wesentlich leichter, teilweise verformbar und farbig. Farbe und Leitfähigkeit lassen sich durch Dotieren und Entdotieren in einem sehr großen Intervall steuern. Elektrochemisch hergestellte intrinsisch leitfähige Polymere, die sich dann zwangsläufig als dünner Film auf einer Elektrode

befinden, können auch elektrochemisch *in situ* dotiert werden. Diese "Elektrodotierung" nimmt man sehr einfach vor, indem man ein bestimmtes anodisches Potential an die polymerbeschichtete Elektrode anlegt. Hierdurch werden dem Polymerfilm direkt Elektronen entzogen, es wird also oxidiert.

Der Leitfähigkeitsmechanismus der intrinsisch leitfähigen Polymere läßt sich mit herkömmlichen Modellen nicht beschreiben. So ist die Leitfähigkeit vom Betrag her fast metallisch, von ihrem temperaturabhängigen Verlauf jedoch mit einem Modell aus der Halbleitertheorie beschreibbar, da die Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt. Als Weiterentwicklung des Bändermodells entstand das Soliton-Modell, mit dem man zumindest die elektrische Leitfähigkeit des hochsymmetrischen Polyacetylens erklären kann. Es beschreibt die durch Oxidation bzw. Dotierung entstehenden Radikale und positiven Ladungen als Ladungsträger, die über die durchgehend konjugierte Polymerkette delokalisiert sind. Alle übrigen leitfähigen Polymere lassen sich bezüglich der Leitfähigkeit und teilweise auch ihrer elektronischen Struktur mit dem Polaron-/Bipolaron-Modell erklären. Durch die Dotierung entstehen im Bändermodell der intrinsisch leitfähigen Polymere zusätzliche Energieniveaus, die mit Polaron und Bipolaron bezeichnet werden. Je nach der molekularen Struktur der Polymere sind entweder die Polaronen (z.B. beim Polyindol) oder die Bipolaronen (z.B. beim Polythiophen) die eigentlichen Ladungsträger.

Ziele dieser Arbeit:

Auf der Suche nach neuen Materialeigenschaften konzentriert sich das Interesse zunehmend auf substituierte Polymere, bei denen der oder die Substituenten die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers in gewünschter Form beeinflussen. Dabei ist es erstrebenswert, Polymere mit ganz bestimmten elektrischen, optischen aber auch mechanischen (Morphologie, Verformbarkeit,...) Eigenschaften einzusetzen. Bei einigen Anwendungen, z.B. als Gasdetektor oder als Katalysator, ist z.B. eine hohe Porösität erforderlich. Für andere Anwendungen muß z.B. die Leitfähigkeit optimiert werden.

Durch Substitution des Monomers mit bestimmten funktionellen Gruppen kann man die Materialeigenschaften des resultierenden Polymers verändern. So wird z.B. durch Einführung von großen Substituenten am Ring im Monomer das resultierende Polymer zwangsläufig poröser. Speziell durch die Substitution mit Alkylgruppen wird die Löslichkeit des Polymers in vielen organischen Lösemitteln erhöht. Daß durch die Substitution eventuell die Konjugationslänge des Polymers abnimmt, ist nicht unbedingt ein Nachteil. Die intrinsische elektrische Leitfähigkeit von Polymeren nimmt nicht grundsätzlich mit der Konjugationslänge zu, sondern weist bei einigen Polymeren bei einer bestimmten Konjugationslänge ein Maximum auf. Eine alternative Vorgehensweise zur Erlangung von Polymeren mit gewünschten Materialeigenschaften ist die Bildung von Copolymeren.

Da das Monomer Anilin, das sich nach der Polymerisation nicht vollständig aus dem Polymer entfernen läßt, unter dem Verdacht steht, krebserregend zu sein, wird sich Polyanilin als Werkstoff kaum durchsetzen können. Alkylsubstituierte Anilinderivate besitzen dagegen eine z.T. wesentlich geringere Toxizität. Polymere aus alkyl- bzw. methylsubstituierten Anilinderivaten wären daher eine interessante Alternative.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Polymeren, die man bei der anodischen Polymerisation von N- und Ring-alkylsubstituierten Anilinderivaten (Abb.2) erhält. Dabei werden zum einen Derivate mit unterschiedlich vielen und unterschiedlich positionierten Methylgruppen untersucht (Toluidine, Xylidine) als auch solche mit unterschiedlich langen Alkylgruppen (o-Ethylanilin, o-n-Propylanilin, N-Methylanilin und N-Ethylanilin). Zur spektroelektrochemischen Untersuchung werden folgende Verfahren angewandt:

- Zyklische Voltammetrie
- *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen
- *in situ*-UV-vis-Spektroskopie
- *in situ*-FTIR-Spektroskopie
- *in situ*-Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie von Monomeren und Polymeren sollen die elektrochemischen Eigenschaften (Redoxpotentiale, Elektroaktivität) bestimmt und - wenn möglich - mit der molekularen Struktur korreliert werden. Die Herstellung aller Polymere erfolgt elektrochemisch. Die Zyklovoltammetrie, die eigentlich eine analytische Methode ist, wird hierzu eingesetzt. Die Methode bietet den Vorteil, daß schon während der Polymerabscheidung auf Elektroden analytische Daten wie Redoxpotentiale sowie quantitative Aussagen über die Filmdicke erhalten werden. Die Polymerwachstumsgeschwindigkeiten der unterschiedlich substituierten Anilinderivate soll ebenfalls mit der molekularen Struktur korreliert werden.

An allen Polymeren sollen *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden. Dabei soll gezeigt werden, ob auch die elektrochemisch hergestellten Polymere aus alkylsubstituierten Anilinderivaten eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen und wie sich diese mit dem Elektrodenpotential, also dem Dotierungsgrad ändert. In Verbindung mit der Zyklovoltammetrie und den spektroskopischen Messungen sollen Änderungen potentialinduzierten Änderungen der Leitfähigkeit mit den jeweiligen Redoxpotentialen der Polymere und den dort einsetzenden Strukturänderungen verglichen werden. Schließlich sollen die molekularen Struktureinheiten identifiziert werden, die für die Leitfähigkeit der Materialien verantwortlich sind.

Die elektrooptischen Eigenschaften aller Polymere sollen mit der *in situ*-UV-vis-Spektroskopie quantitativ beschrieben werden. Auch hier sollen Korrelationen mit den hier vorgestellten Ergebnissen der anderen Methoden zu einem besseren Verständnis der intrinsisch leitfähigen Polymeren führen.

Als *in situ*-schwingungsspektroskopische Methoden werden FTIR- und Raman-Spektroskopie eingesetzt, um den molekularen Aufbau der Polymere aus alkylsubstituierten Anilinderivaten zu identifizieren. Die molekulare Struktur der unterschiedlich dotierten Formen des unsubstituierten Polyanilins sind in der Literatur ausführlich beschrieben, hierauf stützen sich die in Abb.3 gezeigten molekularen Strukturen der unterschiedlich stark oxidierten Polyaniline.

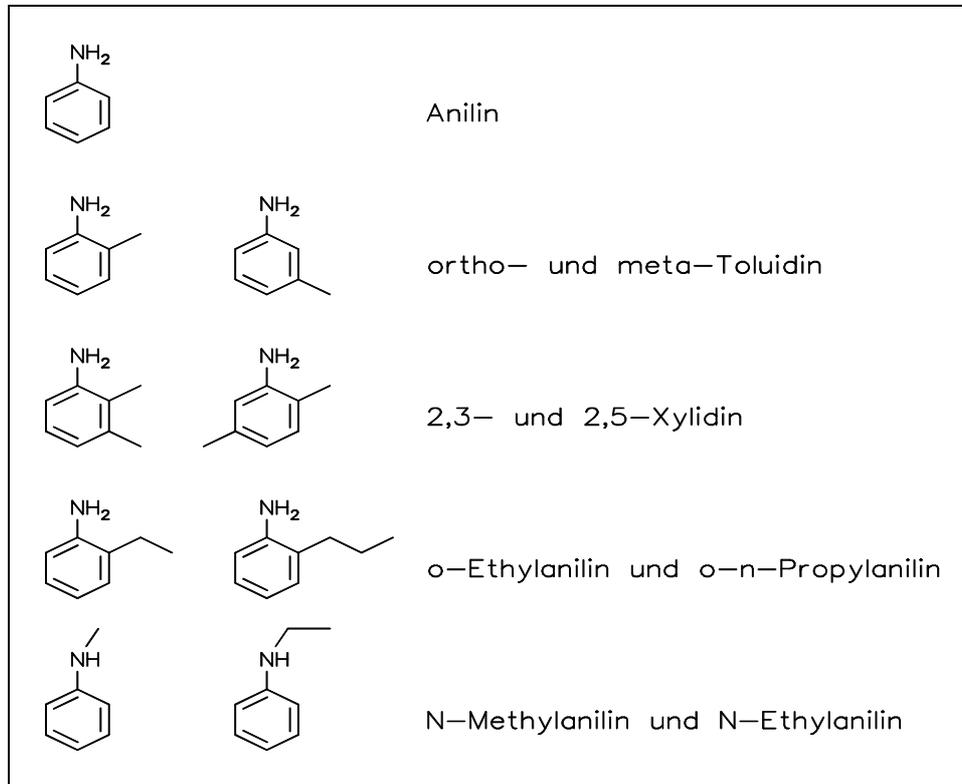


Abb.2 eingesetzte Monomere

Im folgenden Kapitel wird der derzeitige Literaturstand zu den Polymeren aus alkylsubstituierten Anilinderivaten referiert. Es folgt die Vorstellung aller in dieser Arbeit eingesetzten Meßmethoden; hierbei wird insbesondere auf die Besonderheiten der Methoden bei der *in situ*-Untersuchung leitfähiger Polymere eingegangen. Die anschließende Präsentation der Meßergebnisse in Kapitel 4 erfolgt nach Substanzen sortiert. Aufgrund der Auswahl von neun Polymeren sowie deren Untersuchung mit fünf Methoden und der damit verbundenen Flut von Meßdaten ist dieses Kapitel sehr umfangreich. Die Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 5 ist nach den Methoden sortiert. Hierbei werden die Daten der untersuchten Polymere untereinander verglichen sowie Querverbindungen zwischen Ergebnissen unterschiedlicher Methoden hergestellt. Zusammenfassung, Ausblick und Thesen werden in Kapitel 6 dargestellt.

Teile dieser Arbeit sowie Ergebnisse vorheriger Untersuchungen sind bereits in der Literatur veröffentlicht bzw. bei Fachtagungen vorgestellt worden:

Publikationen:

"Time- and Temperatur-Dependent Changes of the *in situ* Conductivity of Polyaniline and Polyindoline"
Matthias Probst und Rudolf Holze, *Electrochim. Acta*, 40 (1995), 213

"Elektrosynthese und *in situ*-Charakterisierung von Polymeren methylsubstituierter Anilinderivate"
Matthias Probst und Rudolf Holze, GDCh-Monographie 3, F. Beck (Hrsg.), Frankfurt, 1996, S. 536

"Spectroelectrochemical Investigations of Polyxylydines "
Matthias Probst und Rudolf Holze, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 100
(1996), 1286

"Systematische zykl voltammometrische Untersuchungen und *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen von
alkylsubstituierten Anilinderivaten und daraus resultierenden intrinsisch leitfähigen Polymeren"
Matthias Probst und Rudolf Holze, eingereicht bei "Macromolecular Chemistry and Physics"

Vorträge:

"Metall oder Halbleiter: Zum Temperaturverhalten intrinsisch leitfähiger Polymere"
Matthias Probst und Rudolf Holze, Vortrag bei der Chemiedozententagung, Siegen, 6.-9. März 1994

"Metal or Semiconductor: Temperatur-Dependent Changes of the Conductivity of Intrinsically
Conducting Polymers"
Matthias Probst und Rudolf Holze, Vortrag bei der 185. Tagung der Electrochemical Society, San
Francisco, USA, 22.-27. Mai 1994

"Untersuchung elektrooptischer Eigenschaften elektrochemisch aktiver intrinsisch leitfähiger Polymere"
Matthias Probst und Rudolf Holze, Vortrag bei der Sommerschule "Festkörper- und
Oberflächenanalytik" des Institutes für Physik an der TU Chemnitz/Zwickau, Grünheide, 1994

"*In situ*-Schwingungsspektroskopie an elektropolymerisierten Methylanilinen"
Matthias Probst und Rudolf Holze, Vortrag bei der Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Angewandte
Elektrochemie, Duisburg, 1995

Poster:

"Electropolymerization and *in situ* Characterization of Electroactive Poly(Methylanilines)"
Rudolf Holze und Matthias Probst, 47th ICE-Meeting, Balatonfüred (Hungary), 1996

2. Literaturübersicht:

Über das Thema "intrinsisch leitfähige Polymere" ist in den letzten Jahren in vielen Primär- und Übersichtsartikeln berichtet worden. Entsprechend der interdisziplinären Forschung sind Veröffentlichungen nicht nur in allgemeinen physikochemischen (*Berichte der Bunsengesellschaft, Journal of Physical Chemistry,..*) organisch-chemischen (*Macromolecules, Makromolare Chemie*) oder elektrochemischen (*Electrochimica Acta, Journal of Electroanalytical Chemistry, Journal of the Electrochemical Society,..*) Zeitschriften publiziert worden, sondern bei bestimmten speziellen Aspekten des Forschungsobjektes auch in nicht-chemischen Journalen. Das Thema der Ladungsträger wurde u.a. in *Physikal Review* und *Journal of Physics* erörtert, über Materialeigenschaften und resultierende Anwendungen wurde u.a. in *Sensors and Actuators* und *Materials Letters* geschrieben und sogar in *Spektrum der Wissenschaft* und *Science* sind schon Übersichtsartikel erschienen, wobei hier besonders die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten in teilweise sehr populärer Form diskutiert werden. Die Zeitschrift *Synthetic Metals* berichtet fast ausschließlich über Aspekte intrinsisch leitfähige Polymere und der Hochtemperatur-Superleiter, *Thin Solid Films* über alle Arten dünner Festkörperfilme.

Abb.3 zeigt Strukturen von unterschiedliche stark oxidierten Polyanilinen, auf die im folgenden eingegangen wird.

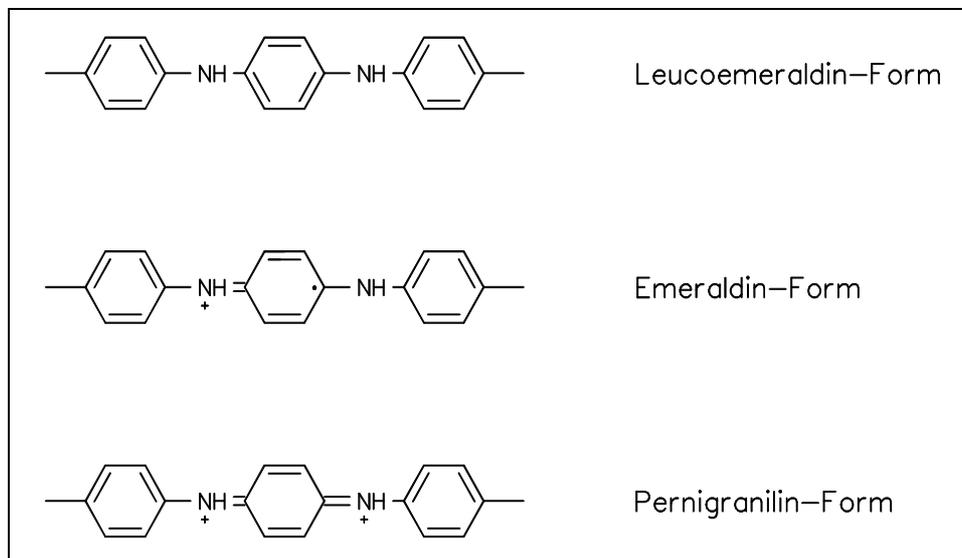


Abb.3 Polyanilin in verschiedenen Oxidationsformen

Polyanilin:

Polyanilin (PAni) ist neben Polypyrrol, Polyacetylen und den Polythiophenen eines der am meisten untersuchten intrinsisch leitfähigen Polymere. Es tritt in verschiedenen Oxidationszuständen auf (Abb.3), wobei nur die radikalische Emeraldin-Form leitfähig ist. PAni besitzt eine starke Elektro-

chromie, d.h. eine vom angelegten Elektrodenpotential abhängige Farbe. Die folgende Literaturübersicht zeigt nur einen kleinen Ausschnitt der Arbeit am Polyanilin. Es wird dabei besonders auf Methoden eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit an Polyanilin und den substituierten Derivaten eingesetzt werden:

Die Gestalt der Zyklovoltammogramme von Polyanilin wird in der Literatur seit vielen Jahren diskutiert^{1,2}. Die Redoxkapazität eines Polymerfilms kann aus einer quantitativen Auswertung der Zyklovoltammogramme, insbesondere der in einem Potentialhin- bzw. Rücklauf geflossenen Ladungsmenge, ermittelt werden. Der zeitliche Verlauf der Polymerabscheidung kann aus fortwährend aufgezeichneten CVs abgelesen werden. Mehrere Autoren^{3,4,5,6} setzten diese Methode zur Beschreibung des Polymerisationsverlaufs ein.

Im Zyklovoltammogramm von Polyanilin tritt neben den zwei wohldefinierten Redoxpeakpaaren des Polyanilins häufig noch ein drittes Peakpaar auf^{7,8}, dessen Potentiallage zwischen den beiden anderen liegt. Die Zuordnung der insgesamt drei Peakpaare zu konkreten Redoxreaktionen ist dabei Thema vieler Veröffentlichungen.

Am ersten Redoxpeakpaar wird Polyanilin (in anodischer Richtung) von der Leucoemeraldin-Form in die Emeraldin-Form überführt^{9,10,11,12,13}. Die Emeraldin-Form ist radikalisch und wird elektronisch als Polaron bezeichnet. Die molekulare Struktur wechselt bei diesem ersten Oxidationsschritt des Polyanilins von einer benzoiden in eine semi-chinoide. Am dritten Redoxpeakpaar findet der Übergang in die Pernigranilin-Form⁴ statt. Das Polymer ist jetzt nicht mehr radikalisch und liegt in einer Form vor, bei der sich benzoide und chinoide Struktureinheiten abwechseln.

Genies et al.^{14,10} führen den „middle peak“ auf die Anwesenheit von Phenazinringen zurück, die bei der Abscheidung von Polyanilin bei hohen anodischen Grenzpotentialen durch Vernetzung von zwei benachbarten Polymerketten erzeugt werden. Dies wird durch zykovoltammetrische Untersuchungen gestützt, bei denen Anilin und Phenazin copolymerisiert. Dabei tritt der „middle peak“ besonders stark auf. Mehrere Autoren^{9,4,15} vertreten die Ansicht, das mittlere Peakpaar sei auf ein im Elektrolyten gelöstes Redoxsystem zurückzuführen. Favorisiert wird das Benzochinon-Hydrochinon-System, wobei Benzochinon als Überoxidations- bzw. Hydrolyseprodukt von Polyanilin gilt. Dies wird teilweise aber nur mit dem Hinweis auf die gleiche Potentiallage belegt. Bei der fortwährenden Aufzeichnung von CV's eines Polyanilinfilms in 1 M HCl bei einer anodischen Potentialgrenze von 1000 mV_{SCE}, beobachten Kobayashi et al.¹⁶ eine Modifizierung der CV's: Zu Beginn treten die zwei bekannten Redoxpeakpaare auf, nach 300 Zyklen erkennt man nur noch den mittleren. Dieser wird hier auf Überoxidationsprodukte zurückgeführt.

Messungen des elektrischen Widerstandes von Polyanilinfilmen bzw. -preßlingen sind in den letzten Jahren von vielen Chemikern, Physikern und Materialwissenschaftlern^{17,18,19,20,21,22,23,24} durchgeführt

worden. Besonders interessant sind natürlich die *in situ*-Messungen, bei denen man den elektrischen Widerstand als Funktion des Elektrodenpotentials erhält. Hier beobachtet man eine drastische Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit beim anodischen Oxidieren des Films. Es sind mehrere Modelle^{25,26,27,28,29,30} zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit entwickelt worden, von denen das Polaron-Bipolaron-Modell^{31,32} die Verhältnisse am besten erklärt.

Die Elektrochromie von Polyanilin ist im Prinzip schon bei recht einfachen zykl voltammometrischen Experimenten erkennbar, bei denen sich das Polymer innerhalb eines Zykl voltammogramms ausgehend von 0 mV_{NHE} beim anodischen Oxidieren grün bis blau färbt und im Rücklauf wieder entfärbt. Quantitative Messungen sind mit der *in situ*-UV-vis-Spektroskopie zugänglich. Cushman et al.³³ zeigen solche Spektren in Elektrolyten verschiedener pH-Werte. Polyanilin weist neben dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang weitere elektronische Übergänge im langwelligen Bereich auf, deren Intensitäten beim anodischen Oxidieren zunehmen, bzw. erst beim anodischen Oxidieren auftreten. Die gleichen elektronischen Verhältnisse wurden auch von anderen Autoren beobachtet^{34,35,36,37,38,39}, wobei nur einige Parameter wie Gegenanion, Temperatur oder Herstellungsmethode variiert wurden. Daß auch der Teilaspekt „UV-Spektren von Polyanilin“ noch nicht vollständig geklärt ist, zeigt die Tatsache, daß noch 1995 mehrere Veröffentlichungen^{40,41} sich speziell der Methode der *in situ*-UV-vis-Spektroskopie widmen.

Neben anderen Autoren^{19,42,43,44,45,46,47} haben sich die Arbeitsgruppen um H. Kuzmany und H. Neugebauer in Wien intensiv mit der FTIR-Spektroskopie an intrinsisch leitfähigen Polymeren beschäftigt. In zahlreichen Artikeln^{48,49,50,51,52,53} werden *ex situ*- und *in situ*-Spektren von Polyanilin präsentiert. Sie weisen je nach Oxidationszustand benzoide und chinoide Ringschwingungen, CN-Valenzschwingungen und Schwingungen des Säureanions auf. Auch auf diese Spektren stützen sich die Strukturvorschläge für die o.g. Emeraldine, Leucoemeraldin- und Pernigranilin-Formen von Polyanilin.

Ebenso hat die Raman-Spektroskopie zur Strukturaufklärung vom Polyanilin beigetragen. *Ex situ*-Raman-Spektren von Polyanilin werden von Furokawa et al.^{54,55} gezeigt. In der oxidierten Form des Polymers werden benzoide und chinoide Struktureinheiten beobachtet. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen kommen auch Hagiwara et al.⁵⁶ und Tanaka et al.³⁴. Raman-Spektren von Polyanilin in verschiedenen Oxidations- und Protonierungszuständen bei verschiedenen Anregungswellenlängen werden von Quillard et al.^{57,58,59,60,61} präsentiert. *In situ*-Raman-Spektren von Polyanilin werden von Hugot Le-Goff, M.C. Bernard et al.^{62,63,64} gezeigt. Auch hier können benzoide und chinoide Struktureinheiten, insbesondere verschiedene C-N-Schwingungen, in der Polymerkette identifiziert werden. Im reduzierten Zustand des Polymers tritt dabei insbesondere die benzoide Ringschwingung (Wilson-Nr. 8a) auf.

Die Liste der bisher erprobten oder auch schon eingesetzten Anwendungen der leitfähigen Polymere ist so groß, daß hier nur einige Anwendungsfelder erwähnt werden sollen und ansonsten auf Übersichtsartikel^{65,66,67} zu diesem speziellen Thema verwiesen wird.

In Batterien werden leitfähige Polymere als Elektrodenmaterial verwendet^{68,69,70,71,72}. Hierbei wird u.a. die hohe Kapazität der Materialien genutzt, die den Begriff "super-capacitor"^{73,74} rechtfertigt. Dies wird ausführlich von H. Münstedt⁶⁵ diskutiert. In elektrolytischen Zellen werden leitfähige Polymere als ionenselektive Membrane erprobt⁷⁵.

Leitfähige Polymere werden u.a. als Sensormaterial diskutiert. Hierbei kommt die Materialeigenschaft *elektrische Leitfähigkeit* besonders zum Tragen. Contractor et al.^{76,77} schlagen einen Biosensor vor, bei dem Enzymreaktionen eine Veränderung der Leitfähigkeit verursachen. Andere Sensoren reagieren z.B. auf die in der Lösung vorhandenen Monomerkonzentration des jeweilig verwendeten leitfähigen Polymers⁷⁸, oder auf das Vorhandensein verschiedener Bio- und Makromoleküle^{79,80,81,82,83}, oder verschiedenen anorganische Gase^{84,85} (NH_3 , CO_2 , SO_2 , N_2) bis hin zum ppm-Bereich⁸⁶.

Ein weiteres Einsatzgebiet beruht auf der elektrokatalytischen Wirkung von Elektroden, die mit einem dünnen Film eines leitfähigen Polymers überzogen werden⁸⁷. So werden von Polypyrrol z.B. die Sauerstoffreduktion katalysiert^{88,89} sowie enantioselektive Synthesen⁹⁰ durchgeführt. Vom Polyanilin wird die Redoxreaktionen der Systeme Benzochinon/Hydrochinon⁹¹, $[\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}]$ ^{92,93}, $[\text{I}/\text{I}]$ und $[\text{Br}/\text{Br}]$ ⁹⁴ sowie die Oxidationen von N_2H_2 ⁹⁵ und Ameisensäure⁹⁶ katalysiert. Hierbei wird teilweise auch die besondere Morphologie des Polymerfilms genutzt, indem man auf einer polymerbeschichteten Elektrode elektrochemisch Metalle abscheidet⁹⁷, die dann ein sehr hohes Oberflächen-Masse-Verhältnis besitzen.

Als Korrosionsschutzmittel wird Polyanilin inzwischen sogar kommerziell verkauft; zusätzlich werden neuere Ergebnisse weiterhin in der Fachliteratur veröffentlicht^{98,99,100,101,102}. Die Elektrochromie der leitfähigen Polymere wird zur Anwendung in optischen Anzeigen diskutiert^{16,103,104,105,106,107,108,109,110,111}. Des Weiteren versucht man durch die Herstellung von leitfähigen Copolymeren⁹ neue Anwendungen zu erschließen. In der Materialwissenschaft werden leitfähige Polymere als neue Werkstoffe und Materialien diskutiert, indem man z.B. Polyanilin oder dessen Copolymere zu einem leitfähigen Harz verarbeitet¹¹² oder mit anderen konventionellen, nicht-leitenden Polymeren vermischt^{113,114}.

Polytoluidine:

Bacon und Adams¹¹⁵ beschrieben bereits 1968 die anodische Oxidation einiger aromatischer Amine, u.a. ortho-Toluidin. Als erste Reaktion wird wie beim Anilin eine head-to-tail-Verknüpfung zwischen zwei Toluidinmolekülen vermutet. Eine weitere Reaktion zu einem Polymer wird in dieser Arbeit nicht untersucht. Wang¹¹⁶ et al. berichten 1986 über die naßchemische Oxidation von meta-Toluidin und vergleichen das resultierende Polymer mit Polyanilin und mit Poly(ortho-Chloranilin). Die Löslichkeit

der Polymere in THF, DMF, Benzol und Chloroform ist vergleichbar. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigen, daß mit der Substitution der Monomere die Kristallinität der Polymere abnimmt. ESR-Messungen ergeben, daß die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zunahme eines ESR-Signals einhergeht. Spätere Artikel von Wang et al. beschreiben auf unterschiedliche Weise dotierte Polytoluidine^{117,118,119,120}. Von Poly(ortho-Toluidin) und Poly(meta-Toluidin) werden *ex situ*-FTIR-Spektren gezeigt, die in Analogie zum Polyanilin interpretiert werden.

Morphologische Studien an Polymeren alkylsubstituierter Anilinderivate werden von Yang und Chiang vorgestellt¹²¹. Sie zeigen SEM-Aufnahmen von Polyanilin, Poly(ortho-Toluidin) und Poly(ortho-Ethylanilin). Mit zunehmender Substituierung werden die elektrochemisch erzeugten Polymere erwartungsgemäß poröser.

Wang und Epstein et al.^{122,123} beschreiben Probleme der Ladungsdelokalisierung in Poly(ortho-Toluidin)-Fasern. Unter anderem wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit vermessen, eine zur Beschreibung des Leitfähigkeitsmechanismus wichtige Eigenschaft. Temperatureffekte bei *in situ*-Impedanz-Messungen werden von Florit et al.¹²⁴ vorgestellt.

Wei et al.³ zeigen Zyklovoltammogramme und *ex situ*-FTIR-Spektren von Copolymeren aus Anilin und ortho- bzw. meta-Toluidin. Außerdem wird der zeitliche Verlauf der potentiodynamischen Polymerabscheidung beschrieben, indem der Peakstrom der ersten anodischen Oxidation gegen die Zahl der Zyklen aufgetragen wird. Hier zeigt sich in Übereinstimmung mit naßchemischen Methoden eine Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit von Polyanilin über Poly(ortho-Toluidin) zum Poly(meta-Toluidin). Als Erklärung hierfür werden elektronische Effekte der Methylgruppen genannt.

Des Weiteren beschäftigen sich die Autoren¹²⁵ mit der Synthese und Elektrochemie von verschiedenen Ring-alkylsubstituierten Polyanilinen. Die Zyklovoltammogramme der resultierenden Polymere zeigen eine Verschiebung der Peakpotentiale mit der Größe der Substituenten. Außerdem werden UV-vis-Spektren von in DMF gelösten Polymeren präsentiert. Elektronische Übergänge erscheinen ca. 300 nm und 600 nm. Beim $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang wird eine hypsochrome Verschiebung von 330 nm (Polyanilin) nach 311 nm (Poly(2-Ethylanilin)) mit der Abnahme der Konjugationslänge durch den Substituenten erklärt. Aufgrund der dargestellten Ergebnisse wird postuliert, daß es sich bei Poly(ortho-Toluidin) und Poly(meta-Toluidin) um das gleiche Polymer handelt. Dies ist bei einer ausschließlichen head-to-tail-Verknüpfung innerhalb der Polymerkette nachvollziehbar.

Weitere röntgendiffraktometrische Untersuchungen ergeben, daß auch das verwendete Gegenanion einen Einfluß auf die Kristallinität der Polymere ausübt. Dies wurde von Warhadpande und Gupta¹²⁶ an verschiedenen Ring- und N-alkylsubstituierten Polyanilinen untersucht. S. Cattarin et al.¹²⁷ erörtern die anodische Polymerisation von verschiedenen Ring-substituierten Anilinderivaten. Als Substituenten

wurden Methyl- und Methoxygruppen sowie Halogene verwendet. Nur bei Verwendung von Donorgruppen erhält man Polymere. Dies wird anhand von Zyklovoltammogramme gezeigt.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Dotierungsgrad und vom pH-Wert untersuchten Park et al.¹²⁸. Hierzu wurden Polyanilin, Poly(2-Methoxyanilin) und Poly(ortho-Toluidin) naßchemisch hergestellt und unterschiedlich stark mit HCl bzw. mit I₂ dotiert. Die substituierten Polyaniline erreichen dabei nicht die hohe Leitfähigkeit des Polyanilins. *Ex situ*-EPR- und Leitfähigkeitsmessungen an Poly(meta-Toluidin) werden von Anand et al.¹²⁹ vorgestellt. Ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Spinkonzentration konnte jedoch nicht gefunden werden.

Fujita et al.¹³⁰ präsentieren *in situ*-UV-vis- und FTIR-Spektren von Polytoluidinfilmen auf ITO-Elektroden bei verschiedenen Gegenionen. Auch diese Messungen ergeben, daß man ausgehend von meta- oder ortho-Toluidin zum gleichen Polymer gelangt. Mehrere Veröffentlichungen von Leclerc, Dao et al.^{131,132,133,134,135} beschäftigen sich mit der Elektrochemie und speziell der Elektrochromie von Polytoluidinen. Auch werden *in situ*- Leitfähigkeitsmessungen vorgestellt. Sie zeigen ein ausgeprägtes Maximum der Leitfähigkeit im Potentialbereich zwischen dem ersten und zweiten Redoxpeakpaar. Von Wan et al.¹³⁶ wurden intrinsisch nicht-lineare optische Eigenschaften des Poly(ortho-Toluidins) beobachtet. Den UV-vis-Banden wurden molekulare Strukturelemente zugeordnet.

Das Anfangsstadium der Polymerabscheidung wurde von L ger et al.¹³⁷ *in situ*-UV-vis-spektroskopisch untersucht. Dünne Filme wurden auf Gold abgeschieden und in Reflexion vermessen. Mehrere Intermediate der Reaktion vom Monomer zum Polymer konnten registriert werden.

Elektrokatalytische Eigenschaften von Polytoluidin-beschichteten Elektroden wurden von Ban n et al.¹³⁸ untersucht. Als Beispielreaktion wurde die elektrochemische Ameisens ureoxidation gewählt. Außerdem werden in dieser Arbeit SEM-Aufnahmen von Poly(ortho-Toluidin) gezeigt.

Clark und Yang¹³⁹ berichten über vergleichende Studien an Polyanilin und Poly(ortho-Toluidin) anhand von umfangreichen UV-vis-Spektren in Elektrolyten verschiedener pH-Werte. Die Ergebnisse führen zu der Erkenntnis, daß durch die Methylsubstitution die leitfähige Form des Polymers gegenüber der nicht-leitenden destabilisiert ist. Hierfür seien sterische Faktoren verantwortlich.

Die Photoleitfähigkeit von verschiedenen intrinsisch leitfähigen Polymeren wurde von Ryoo et al.¹⁴⁰ untersucht. Unabhängig vom Substitutionsgrad ergeben sich bei allen untersuchten Polymeren (Polyanilin, Poly(ortho-Toluidin), Polyethylanilin, Polymethoxyanilin) sehr ähnliche Ergebnisse. Für die Photoleitfähigkeit wird der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang verantwortlich gemacht, der in allen Polymeren auftritt. Die chemische Stabilität an Polytoluidinen in wässrigen und organischen Elektrolyten wurde von M. Pasquali et al.¹⁴¹ zykvoltammetrisch und Inpedanz-spektroskopisch untersucht. Ein Abbau

(degradation) der Polymere wurde in allen Elektrolyten beobachtet, Abbauprodukte jedoch noch nicht identifiziert.

Berrada et al.⁵⁸ synthetisierten Poly(ortho-Toluidin) in verschiedenen Oxidationsstufen und charakterisierten die Emeraldin-Form des Polymers mit *ex situ* Raman-Spektroskopie. Bei der Verwendung verschiedener Anregungswellenlängen (647,1 nm und 457,9 nm) ergaben sich unterschiedliche Spektren. Dies wird mit unterschiedlichen Resonanzbedingungen für verschiedene Strukturelemente erklärt.

Nach Beurteilung der Literatur zeigt sich bei den Polytoluidinen folgendes Bild:

- Die elektrochemische Herstellung von elektroaktiven Polytoluidinfilmen ist als anodische Polymerisation möglich.
- Die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften sind denen von Polyanilin ähnlich.
- Ergebnisse *in situ*-schwingungsspektroskopischer Untersuchungen (Raman und FTIR) liegen nicht vor.
- Es gibt begründete Hinweise darauf, daß Poly(ortho-Toluidin) und Poly(meta-Toluidin) die gleichen Substanzen sind.
- Die Polytoluidine weisen eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit auf, die jedoch geringer ist als beim Polyanilin.

Polyxylydine und Polymere aus Monomeren mit längeren Alkylgruppen:

Snauwaert et al.^{142,143} untersuchten die naßchemische und elektrochemische Polymerisation von verschiedenen Xylidinen. Aus *ex situ*-FTIR-Spektren wurde eine head-to-tail-Verknüpfung über das Stickstoffatom und die Paraposition am Ring abgeleitet. Die elektrische Leitfähigkeit der Polymere ist um ca. 6 Zehnerpotenzen kleiner als beim Polyanilin. UV-vis-Spektren der Polymere wurden nur im oxidierten Zustand gezeigt. Hier treten mehrere elektronische Übergänge auf, die analog dem Polyanilin erklärt werden. Poly(2,6-Xylidin) wurde neben Polyanilin und Poly(para-Toluidin) von Hochfeld, Thyssen et al.^{144,145} beschrieben. Durch die Blockierung beider ortho-Positionen im Monomer, sollte das Poly(2,6-Xylidin) ausschließlich para-verknüpft sein und damit eine lineare, unverzweigte Polymerkette ausweisen. Es werden u.a. Zyklovoltammogramme, UV-vis-Spektren und Ergebnisse an einer elektrochemischen Quarzmikrowaage gezeigt. Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des Polymers lassen sich nur sehr dünne Filme (bis ca. 40 nm) mit geringer Redoxkapazität abscheiden. Die schlechte Leitfähigkeit wird mit einem sehr hohen Torsionswinkel innerhalb der Polymerkette zwischen den aromatischen Ringen in Verbindung gebracht, der bei Polyanilin ca. bei 40° liegt und bei Poly-(2,6-Xylidin) bei über 80°.

Sterische und elektronische Effekte der Substituenten wurden an 2,5-Xylidin und Poly(2,5-Xylidin) von D'Aprano et al.¹³⁵ untersucht. Auch für Poly(2,5-Xylidin) wird ein hoher Torsionswinkel in der

Polymerkette erwartet und dementsprechend eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Das Polymer wird als Halbleiter klassifiziert. Genies und Noel¹⁴⁶ beschreiben Poly(2,5-Xylidin) als elektrischen Leiter. Dies geht aus den Zyklovoltammogrammen hervor, die während der Polymerabscheidung aufgezeichnet worden sind: Die Redoxkapazität steigt kontinuierlich mit jedem Zyklus. Dies kann nur bei einer leitfähigen Polymerschicht auf der Elektrode passieren. Für das Polymer werden Oxidationszustände und molekulare Strukturen angenommen, die denen von Polyanilin entsprechen. Dies wird mit *ex situ*-FTIR-Spektren teilweise belegt. Die Einflüsse des Säureanions auf die Leitfähigkeit und die molare Masse des Polymers wurden von Kitani et al.¹⁴⁷ an Poly(2,5-Xylidin) und Poly(2,6-Xylidin) untersucht. Polymere mit den größten molaren Massen, d.h. mit höchster Konjugationslänge, wurde mit Perchlorsäure erreicht.

Neben den zweifach-methylsubstituierten Xylidinen sind auch einige Polymere aus Monomeren mit größeren Alkylgruppen (Ethyl- und n-Propylgruppen) untersucht worden:

Morphologischen Studien an Poly(ortho-Ethylanilin) wurden von Yang et al.¹²¹ vorgestellt. Je größer die Substituentengruppe ist, desto geringer wird die Neigung der Polymere, Fasern zu bilden. Dies wird anhand von SEM-Bildern verdeutlicht. Wei et al.¹²⁵ untersuchten die naßchemische und elektrochemische Herstellung von Poly(ortho-Ethylanilin) und verglichen die resultierenden CVs mit denen von Polyanilins und Poly(ortho-Toluidin). Eine systematische Verschiebung von Peakpotentialen wird beobachtet. Ebenfalls präsentierte UV-vis-Spektren der drei Polymere (in DMF gelöst) zeigen eine weitgehende Identität. Poly(ortho-Ethylanilin) und Poly(meta-Toluidin) werden von M. Leclerc et al.¹³⁴ anhand von zahlreichen CVs und UV-vis-Spektren beschrieben. Bei der ortho-Substitution erhält man grundsätzlich eine höhere Ausbeute an Polymer und "more regular structures".

Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessungen an mit C₆₀ dotiertem Poly(o-Ethylanilin) wurden von Y. Matsuura et al.¹⁴⁸ vorgestellt. Da C₆₀ ein schwacher Elektronenakzeptor ist, wird ein anderer als der Polaronen-Leitfähigkeitsmechanismus angenommen. Der Effekt der Photoleitung tritt auch bei Poly(ortho-Ethylanilin) auf. Hierzu vergleichen Ryoo et al.¹⁴⁰ dieses Polymer mit Polyanilin, Poly(ortho-Toluidin) und Polyanisidin. Bei allen Polymeren erhält man sehr ähnliche Spektren. Dies wird mit ebenso ähnlichen elektronischen Verhältnissen der Polymere erklärt. Córdoba de Torresi et al.¹⁴⁹ führten vergleichende zykovoltametrische und UV-vis-spektroskopische Studien an Polyanilin und Poly(o-Ethylanilin) durch. Bei gleichdicken Filmen beider Polymere auf einer ITO-Elektrode erkennt man im Zyklovoltammogramm Unterschiede bezüglich der Potentiallage der Redoxpeaks.

Nach Beurteilung der Literatur zeigt sich bei den Polymeren aus höher alkylsubstituierten Anilinen folgendes Bild:

- Grundsätzlich sind auch einige am Ring mehrfach oder höher alkylsubstituierte Polymere aus entsprechenden Anilinderivaten elektrochemisch herstellbar.
- Die Alkylgruppen scheinen einen Einfluß sowohl auf die elektrochemischen Eigenschaften der Monomere als auch auf die der Polymere auszuüben. Hierbei treten sterische und elektronische Effekte auf.
- Die elektronischen Eigenschaften (UV-vis-Spektren, Photoleitfähigkeit) sind vom Substituenten nur wenig beeinflusst.
- Schwingungsspektren (Raman und FTIR) liegen nur in sehr geringer Zahl und ausschließlich als *ex situ*-Messungen vor.

Poly(N-Alkylaniline)

Als Polymere aus N-substituierten Anilinderivaten wurden hauptsächlich das Poly(N-Methylanilin) untersucht. Daneben gilt das Interesse auch längeren Alkylgruppen bis hin zu Poly(N-Dodecylanilin), bei dem eine sterisch sehr anspruchsvolle $C_{12}H_{25}$ -Gruppe als N-Substituent eingesetzt wurde.

Die potentiodynamische Abscheidung von Poly(N-Methylanilin) und Poly(N-Ethylanilin) auf Graphitelektroden wurde intensiv von Chiba et al.¹⁵⁰ untersucht. Ein Einfluß der Substituenten auf kinetischen Daten der Polymere konnte beobachtet werden. Manohar et al.¹⁵¹ berichten über Poly(N-Methylanilin), welches durch oxidative Polymerisation von N-Methylanilin mit $(NH_4)_2S_2O_8$ naßchemisch hergestellt wurde. Die elektrische Leitfähigkeit sowie UV-vis- und FTIR-Spektren werden *ex situ* gemessen. Ein Strukturvorschlag orientiert sich am Polyanilin, welches lediglich am Stickstoff substituiert ist. Bei der beschriebenen Herstellungsmethode erhält man als Produkt die leitfähige Emeraldin-Form. *In situ*-ESR-spektroskopische Untersuchungen an N-Methylanilin und Poly(N-Methylanilin) wurden von Holze et al.¹⁵² vorgestellt. Zum einen wurden dabei radikalische Zwischenprodukte bei der elektrochemischen Polymerabscheidung identifiziert, zum anderen konnte anhand der Potentialabhängigkeit des ESR-Signals an einem Poly(N-Methylanilin)-Film gezeigt werden, daß beim ersten Redoxpotential im Zyklovoltammogramm der Film in anodischer Richtung in eine radikalische Struktur - die Emeraldin-Form - oxidiert wird.

Langer^{153,154} beschreibt das Poly(N-Methylanilin) sowie ein Copolymer mit Polyanilin. FTIR-Spektren sowie die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit werden dabei *ex situ* gemessen. Thermisches Verhalten von Polyanilin, Poly(ortho-Toluidin) und Poly(N-Methylanilin) wurde von Maeda und Katsuta¹⁵⁵ studiert. Alle Polymere wurden dazu auf Graphitelektroden abgeschieden. Die resultierenden CVs und die Temperaturänderung des jeweiligen Polymerfilms beim Durchfahren eines CVs wurde präsentiert. ΔT verläuft in Größenordnungen von einigen mK. Eine Erklärung anhand eines thermodynamischen Modells wird vorgeschlagen jedoch nicht ausreichend diskutiert; weitere Ergebnisse werden angekündigt.

Messungen an einer elektrochemischen Quarzmikrowaage sowie vergleichende Zyklovoltammogramme von Polyanilin und Poly(N-Methylanilin) wurden von Barbero et al.¹⁵⁶ vorgestellt. Die Abnahme der Schwingungsfrequenz des Quarzes beim reversiblen anodischen Oxidieren beider Filme zeigt eine Massenzunahme an, die mit der Insertion von Anionen aus dem Elektrolyten (HClO_4) zum Ladungsausgleich erklärt wird.

Chevalier, Dao et al.^{157,132} untersuchten eine Reihe von N-alkylsubstituierten Polyanilinderivaten vom Poly(N-Methylanilin) bis zum Poly(N-dodecylanilin), die naßchemisch und elektrochemisch hergestellt wurden. Dabei stellten die Autoren folgende Trends fest: Der elektrische Widerstand der Polymere steigt mit der Substituentengröße, der Polymersationsgrad nimmt in gleicher Richtung ab. Bei der Auswertung der Zyklovoltammogramme wurden leider nur die Peakpotentiale und nicht aus jeweils zwei Peaks resultierenden Redoxpotentiale betrachtet. Bei den Peakpotentialen ist eine anodische Drift mit steigender Substituentengröße beobachtbar. *Ex situ*-FTIR-Spektren wurden von Poly(N-Ethylanilin) und Poly(N-Propylanilin) gezeigt. In beiden Spektren treten Peaks von benzoiden und chinoiden Ringschwingungen, die CN-Streckschwingung und einige CH-Deformationschwingungen auf. Die Spektren aller N-substituierter Polyanilinderivate gleichen sich weitgehend; hieraus folgern die Autoren, daß die molekularen Strukturen nahezu identisch sind und sich lediglich in der Ketten- bzw. Konjugationslänge unterscheiden.

Zur Literatur zu den Polymeren aus N-alkylsubstituierten Anilinderivaten läßt sich folgendes zusammenfassen:

- N-Methylanilin sowie einige Derivate mit längeren Alkylketten (bis $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$) lassen sich naßchemisch und elektrochemisch polymerisieren.
- Die Strukturvorschläge für die in unterschiedlichen Oxidationsformen auftretenden Polymere orientieren sich an den Strukturen des Polyanilins. Sie stützen sich hauptsächlich auf *ex situ*-FTIR-Spektren.
- Leitfähigkeitsmessungen, insbesondere zu deren Temperaturabhängigkeit, wurden *ex situ* durchgeführt.
- Die Elektrochromie von Poly(N-Methylanilin) wurde mit der UV-vis-Spektroskopie beschrieben. Von länger-kettigen Derivaten fehlen solche Daten.

3. Experimentelles:

3.1 Elektrolyte, Elektroden, Meßzellen:

Sämtliche in dieser Arbeit eingesetzten Lösungen wurden mit 18 M Ω -Reinstwasser angesetzt und vor elektrochemischen Messungen ca. 10 min lang mit Stickstoff gespült. Die Monomere wurden durch Vakuumdestillation gereinigt und in dunklen Glasflaschen gelagert. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die eingesetzten Chemikalien und deren Reinheit (bei Monomeren: vor Destillation).

Tab.1 Chemikalien

Substanz:	Hersteller:	Reinheit:
entionisiertes Wasser	Wasserfilter: Seral pro 90 c	Leitfähigkeit < 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}^1$
HClO ₄ , 70%	VEB Jenapharm / Merck	z.A. / spektroskopisch
H ₂ SO ₄ , konz.	VEB Jenapharm / Fluka	p.A.
H ₂ O ₂ , 30%	Solvay	reinst
NaHSO ₄	VEB Jenapharm, Apolda	z.A.
Na ₂ SO ₄	Reachim, UdSSR	z.A.
Anilin	Merck	p.A.
o-Toluidin	Riedel-de Haen	p.A.
m-Toluidin	Riegel-de Haen	p.A.
2,3-Xylidin	Fluka / Janssen	p.A.
2,5-Xylidin	EGA-Chemie	p.A.
o-Ethylanilin	Merck	z.S.
o-n-Propylanilin	Lancaster	z.S.
N-Methylanilin	Aldrich / Merck	99 % gold label / z.A.
N-Ethylanilin	Lancaster	97 %

Polymerabscheidungen und zykovoltammetrische Charakterisierungen wurden in konventionellen H-Zellen durchgeführt, die jedoch zum schnelleren Elektrolytaustausch mit „Schliffhähnen“ versehen waren. Abb.4 (rechts) zeigt eine solche Meßzelle.

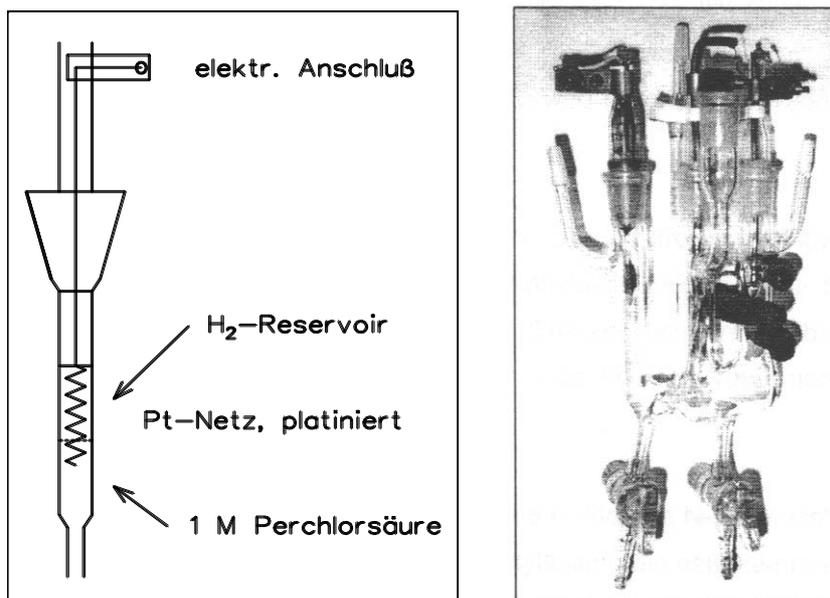


Abb. 4 links: Skizze der RHE (relative Wasserstoffelektrode), rechts: H-Zelle für Polymerabscheidung und zykovoltammetrische Messungen

Die für die spektroelektrochemischen Methoden verwendeten Zellen werden bei der Beschreibung der jeweiligen Methode erläutert. Als Arbeits- und Gegenelektroden dienten bei zykl voltammetrischen Messungen Gold- und Platinbleche. Als Referenzelektrode wurde hauptsächlich die RHE in 1 M HClO₄ (relative Wasserstoffelektrode) eingesetzt, die in Abb.4 skizziert ist. Das Potential der RHE wurde regelmäßig gegen eine NHE bzw. SCE (saturated calomel electrode) kontrolliert. Bei einigen Untersuchungen wurde eine SCE verwendet. Alle in dieser Arbeit angegebenen Potentiale beziehen sich auf die RHE.

3.2 Zyklische Voltammetrie:

Die zyklische Voltammetrie ist eine der vielseitigsten elektrochemischen Meßmethoden. Sie wird hauptsächlich als Analyseverfahren verwandt, wird jedoch in der vorliegenden Arbeit auch zur Synthese der untersuchten Polymere eingesetzt. Die zyklische Voltammetrie zeichnet sich durch einen recht einfachen, aus wenigen Geräten bestehenden, experimentellen Aufbau aus. Man erhält aus ihr thermodynamische Daten (Oxidations- und Reduktionspotentiale) sowie kinetische Daten (Geschwindigkeitskonstanten) des untersuchten Systems.

In einer sog. Dreielektroden-Anordnung wird an die Arbeitselektrode ein Potential angelegt, das sich mit der Zeit zyklisch in Form einer Dreieckskurve verändert. Der resultierende Strom wird dabei kontinuierlich gemessen und von einem X-Y-Schreiber als Funktion der Spannung, bzw. des Potentials an der Arbeitselektrode, aufgezeichnet. Ein solches Diagramm wird Zyklovoltammogramm oder CV (cyclic voltammogram) genannt. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit (auch Scan-Geschwindigkeit), die sich aus $v = dE/dt$ ergibt, ist dabei eine charakteristische Größe. Sie wird innerhalb eines CVs immer konstant gehalten. Übliche Größen liegen zwischen 1 und 1000 mV/s. Ein Potentiostat sorgt mit Hilfe einer dritten Elektrode und mit einem ständigen Vergleich von Ist- und Sollspannung dafür, die Bezugslektrode stromfrei zu halten. Man gibt in der Regel nicht die Spannung U zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode an, sondern das Potential E der Arbeitselektrode bezogen auf das der Bezugslektrode.

Die folgende Abbildung (Abb. 5) zeigt ein typisches CV eines Polymerfilms auf einer Goldelektrode in perchlorsaurer Lösung. Die wichtigsten Größen, die für die Diskussion solcher CVs nötig sind, sind eingezeichnet.

Die Potentialgrenzen des Zyklovoltammogramms werden im kathodischen durch E_{kath} und im anodischen durch E_{anod} gegeben. Deutlich erkennbar sind zwei Maxima im Potentialhinlauf, und zwei Minima im Rücklauf. Erstere nennt man Oxidationspeaks, letztere Reduktionspeaks. Deren Potentiale werden mit E_{ox} bzw. E_{red} bezeichnet, die dort fließenden Ströme mit i_{ox} bzw. i_{red} . Die Numerierung erfolgt für Hin- und Rücklauf von links nach rechts. Oft lassen sich je ein Oxidations- und ein Reduktionspeak

zu einem Redoxpaar zusammenfassen. Der Abstand ihrer Peaks auf der Potentialskala ist die sog. Peakpotentialdifferenz ΔE , diese Größe ist ein Maß für die Kinetik der zugrundeliegenden Redoxreaktion. Das Potential in der Mitte zwischen Oxidationspeak und zugehörigem Reduktionspeak kann als Redoxpotential E_{redox} interpretiert werden.

Die Fläche, die ein zyklisches Voltammogramm umfährt, entspricht der insgesamt umgesetzten Ladungsmenge. Dies ist die Summe der Beträge der Ladungen ($|Q|$), die während des anodischen Hinlaufs vom Polymerfilm abgezogen und während des kathodischen Rücklauf auf das Polymer übertragen wird. Man nennt diese Größe die Redoxkapazität des Polymerfilms. Speziell für einige Anwendungen leitfähiger Polymere ist diese Größe von hoher Wichtigkeit.

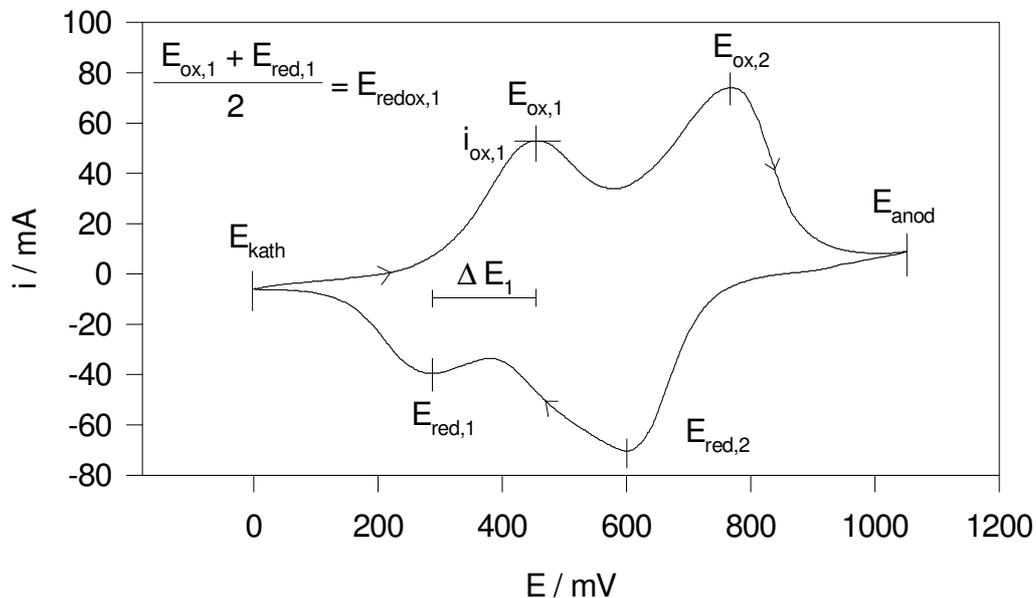


Abb.5 CV von Poly(m-Toluidin) auf Gold in 1 M HClO₄

Der für die Untersuchungen dieser Arbeit eingesetzte zykl voltammometrische Meßplatz besteht aus einem Potentiostaten (Wenking LB-81M, Bank) sowie einem Personalcomputer mit DAAD-Wandlerkarte, der sowohl als Funktionsgenerator die Dreiecksspannung erzeugt als auch den resultierenden Strom als Funktion der Potentials registriert und speichert.

Anwendung der Zyklovoltammetrie in dieser Arbeit

Die elektrochemische Polymersynthese mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie wird im folgenden erläutert. In diesem Kapitel werden analytische Messungen an polymerbeschichteten Elektroden beschrieben. Die elektrochemische Analyse der abgeschiedenen Polymerfilme erfolgt in monomerfreien Lösungen. Dies hat den Sinn, nur die Eigenschaften des Films zu studieren und nicht zusätzlich die der Monomere.

Sinn aller zykl voltammometrischen Untersuchungen an polymerbeschichteten Elektroden ist es, deren Redoxverhalten zu bestimmen. Leitfähige Polymere können aufgrund ihres molekularen Aufbaus in verschiedenen Oxidationszuständen auftreten. Der Zustand bei $E = 0 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ wird bei allen untersuchten Polymeren als "reduzierte Form" bezeichnet. Ausgehend von dieser Form treten im anodischen Ast eines Zykl voltammogramms ein bis drei Oxidationspeaks und im kathodischen Rücklauf normalerweise gleichviel Reduktionspeaks auf. Die reversiblen Redoxprozesse der Polymere liegen in der Regel in einem Bereich zwischen $100 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ und $900 \text{ mV}_{\text{NHE}}$. Prozesse unterhalb von $0 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ können wegen der dort auftretenden Wasserstoffentwicklung in sauren Lösungen nicht untersucht werden. Prozesse oberhalb von ca. $900 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ führen oft zur irreversiblen Oxidation des Polymers, die mit der Hydrolyse der Polymerschicht durch OH^- -Ionen oder andere Nucleophile verbunden ist.

Die im reversiblen Bereich erscheinenden Oxidations- und Reduktionspeaks der Polymere werden hinsichtlich ihrer Potentiallage, ihrer Form und auch ihrer Anzahl untersucht. Hierbei ist von besonderem Interesse der Vergleich der verschiedenen substituierten Polymere untereinander, also der Einfluß der Substituenten auf die Gestalt der Zykl voltammogramme. Die Lage der Redoxpeakpaare wurde anschließend zum Vergleich anderer potentialabhängiger Eigenschaften des jeweiligen Polymers, wie z.B. der Verlauf der Leitfähigkeit oder Änderungen in den Schwingungsspektren, herangezogen.

Von einem frisch hergestellten Polymerfilm werden zunächst CVs bei $v = 100 \text{ mV/s}$ in 1 M HClO_4 ($\text{pH } 0$) gemessen. Der Potentialbereich wird dabei so gewählt, daß er im anodischen kurz unterhalb des Potentials bei der Polymerabscheidung lag. Anschließend werden CVs bei $\text{pH } 1,5$ und $\text{pH } 4$ gemessen. Die Lage von Oxidations- und Reduktionspeaks wird verglichen und der Einfluß der pH -Werte auf deren Lage beobachtet. Außerdem werden die Redoxkapazitäten des Films bei den untersuchten pH -Werten verglichen.

Von einem erneut frisch hergestellten Polymerfilm werden in 1 M HClO_4 CVs bei zehn unterschiedlichen Scan-Geschwindigkeiten aufgezeichnet. In der Regel werden Geschwindigkeiten von $v = \{10; 20; 30 \dots 100\} \text{ mV/s}$ gewählt. Als weiteres wird die Überoxidation von Polymerfilmen zykl voltammometrisch untersucht. Im Potentialfenster, welches für die o.g. Untersuchungen verwendet wird, laufen ausschließlich reversible Redoxprozesse am Polymerfilm ab. Weitet man den Potentialbereich im anodischen Bereich auf, so wird der Film allmählich irreversibel oxidiert. Da ein überoxidierter Film andere Redox Eigenschaften aufweist, ändert sich dessen Zykl voltammogramm. Um dies zu registrieren, wird bei fortwährendem Zykeln das Potentialfenster in 50 mV -Schritten aufgeweitet und jeweils das dritte CV nach der Aufweitung aufgezeichnet. Mit diesem Verfahren läßt sich das Potential, bei dem die Überoxidation einsetzt, einfach ermitteln.

3.3 Polymersynthese:

Bisher untersuchte intrinsisch-leitfähige Polymere (Polyacetylen, Polyanilin, Polythiophene,...) können im allgemeinen sowohl naßchemisch als auch elektrochemisch hergestellt werden. Dies ist bei den

untersuchenden Arbeitsgruppen, die an diesem Themengebiet forschen, nicht zuletzt von deren apparativer Ausstattung abhängig. Von den beiden Alternativen wurde in dieser Arbeit ausschließlich die elektrochemische Verfahrensweise gewählt. Dies hat zum einen den recht trivialen Grund, daß der Autor Elektrochemiker ist, und zum anderen, daß fast alle weiteren Untersuchungen der Polymerfilme direkt nach deren Herstellung *in situ* auf einer Elektrodenoberfläche in einem elektrochemischen System (Elektrolyt, Gegenelektrode, Potentialkontrolle...) durchgeführt worden sind. Sinn von elektrochemischen *in situ*-Untersuchungen ist es dabei, das zu untersuchende Substrat - in diesem Fall den Polymerfilm - elektrochemisch herzustellen und ohne Fremdeinflüsse elektrochemisch zu charakterisieren. Bei dem hier gewählten Verfahren sind solche Fremdeinflüsse wie Trocknung, Lagerung und Transfer zwischen verschiedenen Medien, die bei *ex situ* Herstellung und anschließender Charakterisierung zustandekommen, ausgeschlossen.

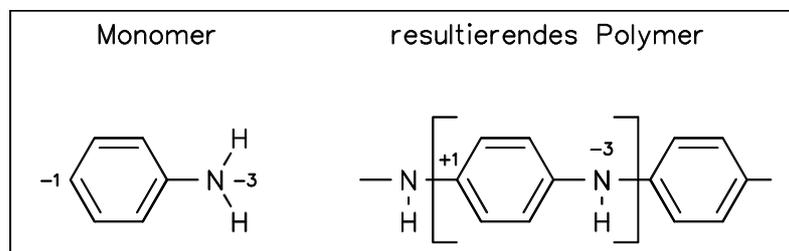


Abb. 6 Oxidationszahlen von Monomer und Polymer

Betrachtet man ein beliebiges Monomer und das daraus resultierende Polymer (beide im elektrisch neutralen Zustand), so erkennt man am Vergleich der Oxidationszahlen der beteiligten Atome (Abb. 6), daß es sich bei der Reaktion vom Monomer zum Polymer um eine Oxidation handelt. Aus diesem Grunde nennt man die elektrochemische Polymersynthese auch **anodische Polymerisation**: An einer Anode laufen Oxidationsreaktionen ab. Die anodische Polymerisation läßt sich auf verschiedene Arten durchführen, bei denen man entweder den fließenden Strom oder das an der Arbeitselektrode anliegende Potential regelt. Man unterscheidet dabei:

- die **galvanostatische Polymerisation**, bei der ein konstanter Strom vorgegeben wird. Das Potential an der Arbeitselektrode ist hierbei eine resultierende und nicht regelbare Größe und in der Regel nicht zeitlich konstant,
- die **potentiostatische Polymerisation**, bei der ein konstantes Arbeitspotential angelegt wird. Hierbei ändert sich der Strom mit der Zeit, bzw. mit dem Fortschritt der Reaktion,
- die **potentiodynamische Polymerisation**, bei der der Potential-Zeit-Verlauf einer Dreieckskurve entspricht und
- die Polymerisation nach der **Potential-Sprung-Methode**^{158,159}, bei der zwischen zwei Potentialen rechteckförmig alterniert wird.

Die Potential-Zeit-Verläufe für die drei potentialkontrollierten Methoden sind in Abb. 7 dargestellt. In dieser Arbeit wurden ausschließlich potentialkontrollierte Polymerisationsmethoden eingesetzt. Wie

frühere eigene Untersuchungen ergaben, erhält man mit der potentiodynamischen Polymerisationsmethode die qualitativ besten Filme, d.h. Filme mit den besten Leitfähigkeitseigenschaften¹⁶⁰. Deshalb wurde diese Methode in der Mehrzahl der Versuche eingesetzt.

Der Mechanismus der anodischen Oxidation von Anilin und seinen Derivaten zu den entsprechenden Polymeren ist noch nicht vollständig geklärt. Die Bruttoreaktion ist jedoch aus logischen Überlegungen ableitbar. Deren Darstellung in Abb. 8 berücksichtigt die Tatsache, daß die Reaktion in stark sauren Elektrolyten durchgeführt wird, in denen Anilin und seine Derivaten protoniert vorliegen.

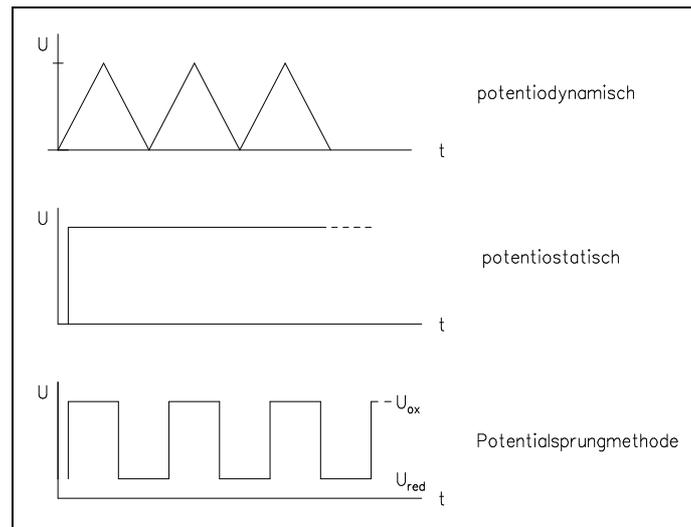


Abb. 7 Potential-Zeit-Verläufe für potentialkontrollierte Methoden

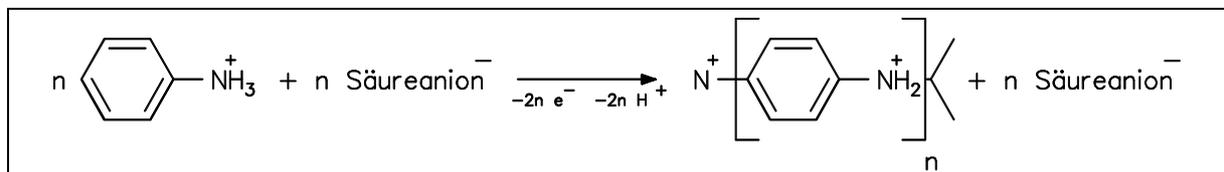


Abb. 8 Bruttoreaktion für eine anodische Polymerisation in stark saurem Medium

Zum Mechanismus der Polymerbildung gibt es in der Literatur einige Vorschläge. Insbesondere zur elektrochemischen Polymerisation von Polypyrrol findet man in mehreren Veröffentlichungen^{161,162,163} ausführliche Reaktionsschemata. Auch die Mechanismen der Bildung von Polyanilin¹⁶⁴, Poly(m-Aminophenol)¹⁶⁵ und Poly(N,N-Dimethylanilin)¹⁶² sind ausführlich diskutiert. Der letztgenannte Mechanismus wird durch den ESR-spektroskopischen Nachweis radikalischer Zwischenprodukte gestützt. Radikalische Spezies sind allen vorgeschlagenen Mechanismen gemeinsam. Im folgenden sind in Abb. 9 wichtige Teilschritte der elektrochemischen Polymerisation von Anilin zu Polyanilin skizziert.

Das Monomermolekül ist auf der positiv geladenen Elektrode (Anode) adsorbiert. Ab einem bestimmten anodischen Potential wird ein Elektron vom Molekül abgezogen und auf die Elektrode übertragen. Das Anilinmolekül wird dabei zu einem Radikalkation oxidiert, welches in mehreren mesomeren Grenzformen auftreten kann. Am stabilsten ist dabei die in der Abbildung 9 gezeigte

mittlere Form, bei der radikalische und positives Ladungszentrum räumlich weit voneinander getrennt sind. Das Radikalkation reagiert mit einem zweiten Anilinmolekül unter Abgabe eines Elektrons und zweier Protonen zum Dimer. Durch mehrfache Wiederholung dieser Teilschritte gelangt man schließlich zum Polymer.

Nicht eingezeichnet, aber trotzdem zu erwähnen, ist noch die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten während der Polymerisation. Zum einen kann durch Radikalkombination zweier Anilin-Radikalkationen das gesundheitsschädigende Benzidin, bzw. bei substituierten Anilinen ein Benzidinderivat, entstehen. Zum anderen kann es - ausgehend von der unteren mesomeren Form, bei der das Radikalzentrum in ortho-Stellung zur Aminogruppe steht - über ortho-Verknüpfungen zu Seitenketten kommen. Beide Effekte sollten durch kontrolliertes, langsames Polymerwachstum unterdrückt werden.

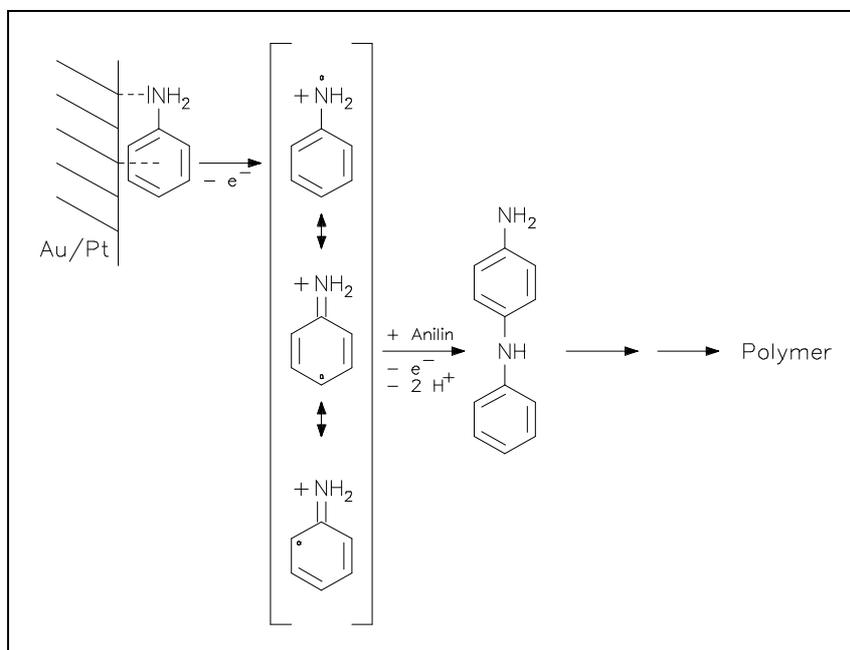


Abb. 9 Mechanismus der anodischen Polymerisation von Polyanilin

Polymerabscheidung - experimentelle Durchführung

Es stellt sich die Frage, bei welchem anodischen Potential man aus einem bestimmten Monomer ein Polymer erhält, welches Potential man also bei einer potentiostatischen Abscheidung an der Arbeitselektrode anlegt, bzw. wie hoch das anodische Grenzpotential bei der potentiodynamischen Methode sein muß. Um dieses Potential zu bestimmen, haben sich im Laufe meiner Untersuchungen zwei verschiedene Verfahrensweisen als sinnvoll erwiesen:

- Man nimmt das erste CV in der gewählten Polymerisationslösung auf. (Ein solches ist in Abb.10 für 2,6-Xylidin gezeigt.) Hierbei wählt man eine sehr weite anodische Grenze (z.B. 1600 mV). Bei allen Anilinen sieht man dabei zwei mehr oder weniger deutlich voneinander getrennte Oxidationspeaks, von denen der erste der Reaktion **Monomer** → **Radikalkation** zuzuordnen ist. Dies ist der für jede

Polymerbildung erste Teilschritt. Für die Polymerisation wählt man jetzt ein Potential, welches 50-100 mV unterhalb des ersten Oxidationspotentials liegt.

- Man zeichnet in der Polymerisationslösung fortwährend CVs auf, wobei man die anodische Potentialgrenze zunächst sehr gering hält (z.B. 700 mV) und eine hohe Schreiberempfindlichkeit in der Stromachse wählt. Während man jetzt in 25 mV-Schritten die anodische Potentialgrenze aufweitet, beobachtet man die CVs sehr genau. Sobald in nacheinander folgenden CVs die Ströme zunehmen, hält man die anodische Grenze konstant. Man hat jetzt ein Potential erreicht, bei dem auf der Elektrode ein Film wächst.

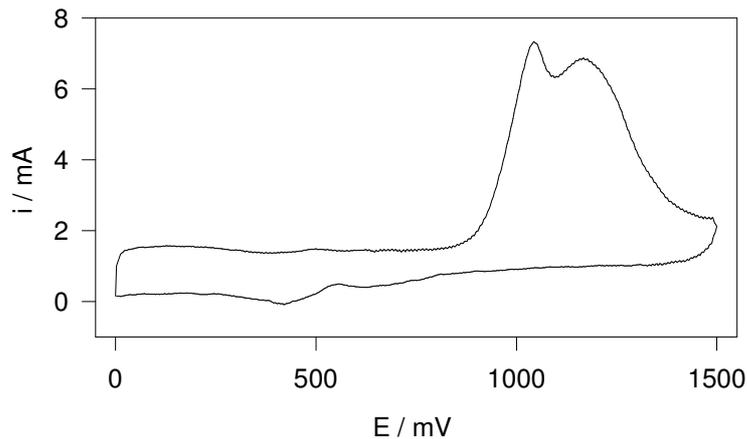


Abb. 10 CV an Platin in 0,1 M HClO_4 / 0,01 M 2,6-Xylidin, $v = 10$ mV/s

Auf Edelmetallelektroden, die einen zu vernachlässigenden elektrischen Widerstand aufweisen, wurde fast ausschließlich potentiodynamisch gearbeitet. Dies gewährleistet ein sanftes Polymerwachstum, bei dem der entstehende Polymerfilm während seines Wachstums immer wieder entladen und damit inert gegen Abbaureaktionen wird. Ein weiterer großer Vorteil dieser Abscheidungsart ist die Tatsache, daß man den Potential-Strom-Verlauf fortwährend - z.B. mit einem Schreiber oder Oszilloskop - registrieren kann. Den Peakstrom der Redoxpeaks, die im Laufe der Polymerabscheidung entstehen, kann man als Maß für Quantität des Films interpretieren. Dieses Verfahren wird in gleicher^{3,4} bzw. ähnlicher¹⁶⁶ Weise von vielen Autoren genutzt. Auf der Leitfähigkeitselektrode wurden Polymere ebenfalls stets potentiodynamisch abgeschieden. In früheren eigenen Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Leitfähigkeitsverhalten solcherart hergestellter Filme den anderen Herstellungsmethoden überlegen ist. Auf ITO-Elektroden (ITO = indiumdotiertes Zinnoxid), die einen relativ hohen elektrischen Widerstand besitzen, wurden Polymerfilme potentiostatisch abgeschieden. Als Potential wurde meist das anodische Grenzpotential der potentiodynamischen Abscheidung des gleichen Films gewählt, oder ein Potential, welches um ca. 50 mV darunter liegt.

3.4 Leitfähigkeitsmessungen:

Eine der herausragendsten Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Polymere ist ihre intrinsische elektrische Leitfähigkeit sowie deren Veränderung durch Redoxprozesse. Alle Leitfähig-

keiten werden in dieser Arbeit *in situ* im elektrochemischen System gemessen. Bei *ex situ*- Messungen zur Leitfähigkeit (LF) wird das Polymer im dotierten oder undotierten Zustand getrocknet und zu Pellets gepreßt. Dann werden diese in der Regel zwischen zwei Metallbolzen kontaktiert. Bei *in situ* Messungen wird die Leitfähigkeit des Polymers direkt auf der LF-Elektrode in einem geeigneten Elektrolyten gemessen. Der Dotierungs- bzw. Oxidationsgrad kann über das Elektrodenpotential direkt gesteuert werden.

Als *Arbeitselektrode*, auf der das zu untersuchende Polymer abgeschieden wurde, dient eine speziell gefertigte sogenannte Leitfähigkeits-Elektrode (LF-Elektrode). Deren Herstellung ist in der Literatur ausführlich erklärt^{167,168}. Daher wird ihr Bau hier nur kurz beschrieben: An ein ca. 14 x 4 x 0,2 mm großes Goldblech werden auf die beiden schmalen Kanten zwei Golddrähte geschweißt, die mit Kupferdrähten verlängert werden. Das Blech wird in der Mitte gefaltet; zwischen die beiden Goldhälften wird zur Isolierung eine 20 µm dicke Polypropylenfolie gelegt.

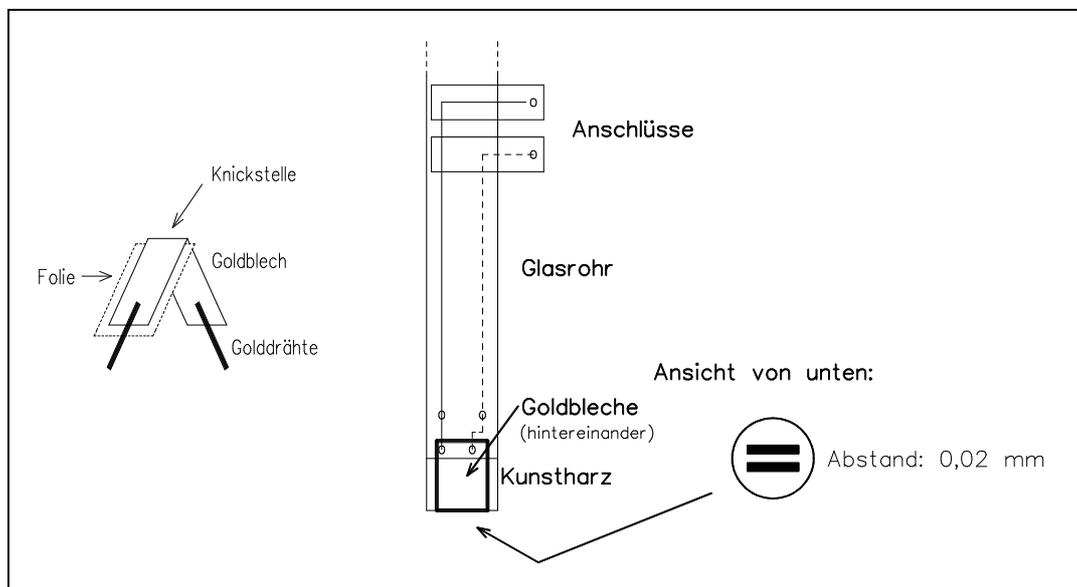


Abb. 11 Bau und Skizze der Leitfähigkeits-Elektrode

Das Ganze wird mit Kunstharzkleber (Araldit D/HY956, Epoxy, Ciba) in ein Glasrohr eingegossen. Nachdem das Kunstharz ausgehärtet ist, wird die Elektrode von unten so weit abgeschliffen, bis die Knickstelle des Goldblechs abgetragen ist und zwei Goldstreifen zum Vorschein kommen. Die hier verwendete Leitfähigkeits-Elektrode zeichnet sich hauptsächlich durch zwei Merkmale aus:

- Die beiden als Arbeitselektrode dienenden Goldstreifen besitzen einen Abstand von nur 20 µm. Dadurch kann das Polymer recht gut über beide Kontakte wachsen.
- Das Polymer läßt sich leicht abschleifen, die Elektrode leicht wieder polieren. Dies führt zu reproduzierbaren Ergebnissen.

In der hier vorliegenden Arbeit wird zur *in situ* Leitfähigkeitsmessung die Zwei-Punkt-Widerstandsmessung angewendet. Der große Vorteil der *in situ*-Methode liegt darin, daß man das Polymer sehr leicht elektrodotieren kann, indem man an die LF-Elektrode als Arbeitselektrode ein bestimmtes

Potential anlegt. Die Leitfähigkeit ist außerdem noch vom Elektrolyten, insbesondere von dessen pH-Wert, abhängig. Daher werden Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt.

Hierbei wird wie folgt vorgegangen: Zunächst wird auf der LF-Elektrode ein Polymerfilm elektrochemisch abgeschieden. Die beiden Anschlüsse sind dazu kurzgeschlossen. Wenn der Film die beiden Goldstreifen überbrückt, wird er bei $E = 0$ mV entladen und der Abscheidungselektrolyt wird gegen monomerfreien Elektrolyten ausgewechselt. Jetzt wird ein bestimmtes Potential (zwischen 0 mV und 800 mV in 50 mV-Schritten) angelegt. Nach jeweils ca. 10 Sekunden wird die Elektrode mit einem Umschalter vom Potentiostaten getrennt. An die beiden Anschlüsse, die jetzt nicht mehr kurzgeschlossen sind, wird eine Gleichspannung von 10 mV gelegt. Der resultierende Strom wird von einem Meßgerät registriert, verstärkt und angezeigt. Die folgende Abbildung zeigt den Aufbau der LF-Messungen.

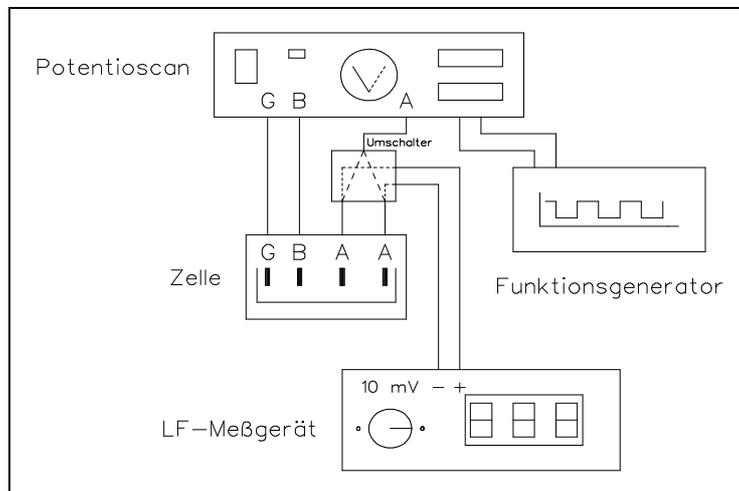


Abb. 12 Geräteaufbau zur Leitfähigkeitsmessung

3.5 In situ-UV-vis-Spektroskopie:

Die UV-vis-Spektroskopie^{169,170} ist ein optisches Spektroskopieverfahren, das auf der **Absorption** von ultravioletter (UV) und sichtbarer (visible, vis) Strahlung beruht. Besitzt ein Molekül UV-aktive Zentren, sog. Chromophore, so kann man deren elektronische Übergänge mit der UV-vis-Spektroskopie bestimmen. Hierbei gilt:

$$\Delta E = h \cdot \nu \rightarrow \Delta E = h \cdot c / \lambda$$

Der spektrale Arbeitsbereich liegt in der Regel zwischen 200 und 800 nm (entsprechend 50000 bis 12500 cm^{-1} , oder 6,2 bis 1,55 eV). Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz gilt:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c d}$$

mit $E = \log I_0/I = \text{Extinktion:}$

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Die Extinktion ist also zur Schichtdicke und zur Konzentration der Probelösung proportional. Ausgehend von diesem Zusammenhang ist es möglich, quantitative Analysen durchzuführen.

Da in dieser Arbeit ausschließlich aromatische Moleküle UV-spektroskopisch untersucht werden, wird das UV-Spektrum von Benzol kurz erläutert. Benzol besitzt zwei intensive Banden bei 184 nm und 200 nm, sowie eine schwächere Absorption bei 230-260 nm. Alle drei Banden beruhen auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen. Die 260 nm-Bande weist eine deutliche Feinstruktur auf, die auf die Anregung von Molekülschwingungen zurückzuführen ist.

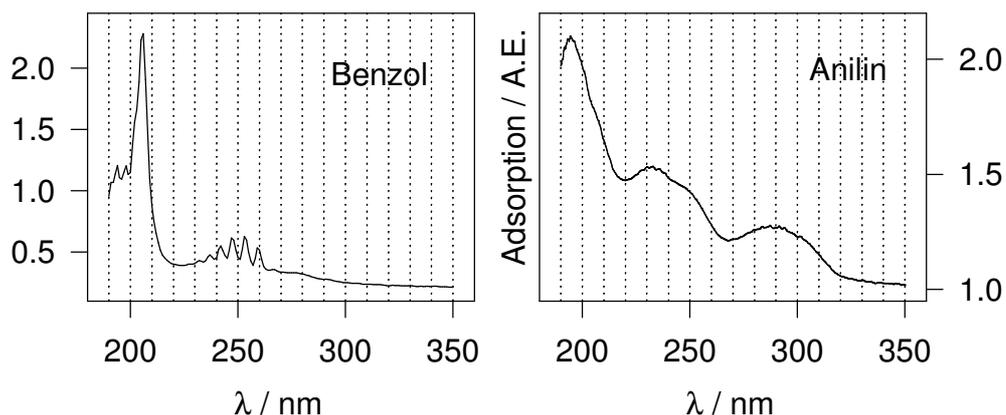


Abb. 13 UV-vis-Spektren¹⁷¹ von Benzol (links) und Anilin (rechts)

Bei allen ein- und mehrfach substituierten Benzolderivaten verschieben sich die Lagen der UV-Banden hin zu langwelliger Absorption, die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand wird also kleiner. Wie in Abb.13 sichtbar treten bei Anilin elektronische Übergänge bei 196 nm, 230 nm und 281 nm auf. Je ausgeprägter die Konjugation des Benzol-Ringes mit dem Substituenten ist, desto mehr "verschoben" sich die Banden nach größeren Wellenlängen. Bei konjugierten Olefinen (Ascorbinsäure) und größeren aromatischen Systemen (Anthracen, Naphtalin) steigt die Wellenlänge der UV-Banden mit der Zahl der konjugierten Doppelbindungen. Außerdem nimmt in der Regel bei allen substituierten Benzolen der Extinktionskoeffizient zu, die Absorption wird also intensiver. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Polymere farbig sind und die Farbe i.d.R. vom Elektrodenpotential, also vom Dotierungsgrad abhängig ist, ist es sinnvoll, alle Polymere UV-spektroskopisch zu untersuchen. Außerdem ist es für die Aufnahme und die Auswertung von Raman-Spektren farbiger Substanzen nicht unerheblich zu wissen, bei welchen Wellenlängen die Substanz absorbiert.

Technik der UV-Untersuchungen

Alle Untersuchungen wurden *in situ* in einer elektrochemischen Zelle (Abb. 15) in Transmission durchgeführt. Der Polymerfilm wurde vorher in einer speziellen Zelle (Abb. 14) auf einer ITO-Elektrode abgeschieden. Für die UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen war es notwendig, eine geeignete Zelle im Probenraum des UV-Spektrometers unterzubringen. Hierzu diente eine konventionelle 1-cm-Quarz-Küvette mit einem Aufsatz aus hochwertigem säurebeständigem V10A-Stahl, mit Hilfe dessen

man Arbeits-, Gegen- und Bezugs elektrode in der Küvette positionieren konnte. Als Arbeitselektroden, auf denen der jeweilige Polymerfilm abgeschieden wurde, wurden ITO-Gläser benutzt. Dies sind mit Indium-Zinn-Oxid beschichtete, 1 mm dicke Quarzgläser. Von den ca. DIN-A5 großen Rohlingen wurden 60x5 mm große Stücke geschnitten, auf der Stirnseite mit Silberlot ein elektrischer Anschluß kontaktiert und mit Kunstharz gegen den Elektrolyten isoliert. ITO-Gläser wurden uns von den Firmen HOYA und BALZERS (Typ 217 und Typ 257) zur Verfügung gestellt. Bei einigen Modellen war es notwendig, die Gläser für einige Stunden auf 450°C zu erhitzen und sehr langsam abzukühlen. Diese Prozedur bewirkt eine Modifizierung des Mischoxides, welches danach eine höhere elektrische Leitfähigkeit besitzt.

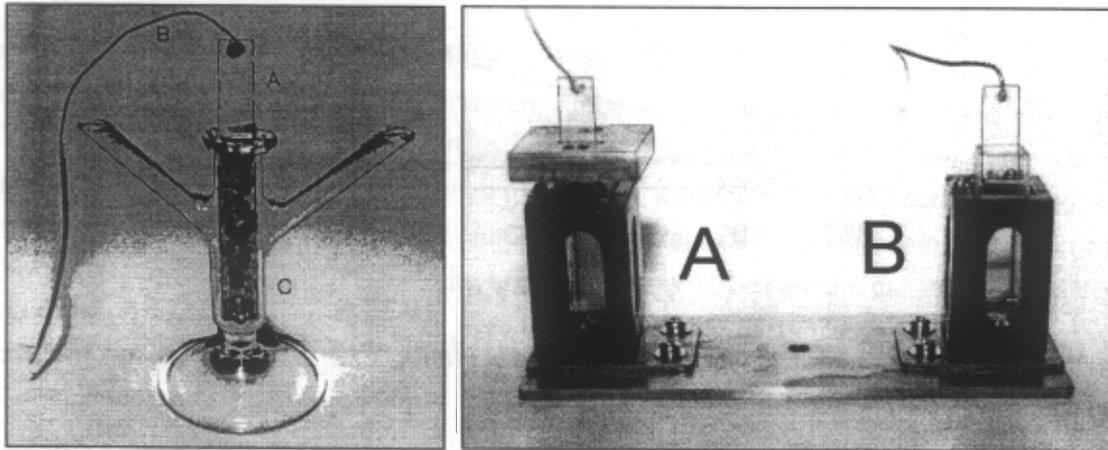


Abb. 14 (links): ITO-Elektrode in elektrochemischer Zelle für die Polymerabscheidung

Abb. 15 (rechts): ITO-Elektroden in elektrochemischer Zelle für *in situ* UV-vis-spektroskopische Untersuchungen, A = Probenkanal, B = Referenzkanal,

Als Gegenelektrode dient ein 0,5-mm dicker Golddraht. Von der Bezugs elektrode - hier wurde meist eine RHE benutzt - war ein mit der jeweiligen Elektrolytlösung gefüllter PVC-Schlauch als Salzbrücke in die UV-Zelle geführt. Die Bezugs elektrode selbst stand außerhalb des UV-Probenraums.

Die Küvetten (Quarzglas) waren für UV-Licht fast vollständig durchlässig. Die ITO-Elektroden erscheinen dem bloßen Auge ebenfalls als vollständig lichtdurchlässig. Wie Abbildung 16 zeigt, wird jedoch im Bereich unterhalb von ca. 320 nm sehr wohl UV-Licht absorbiert. Um keine Überlagerungen zwischen Absorptionen der Elektrode und des sich auf ihr befindlichen Polymerfilms zu erhalten, war im Referenzstrahlengang des Spektrometers stets eine Küvette - gefüllt mit dem jeweiligen Elektrolyten - und eine saubere, unbeschichtete ITO-Elektrode positioniert. Abbildung 16 zeigt die UV-vis-Spektren der verwendeten ITO-Elektroden. Bei HOYA-Gläsern setzt die Absorption bei etwas niedrigeren Wellenlängen ein. Für die Untersuchungen der leitfähigen Polymere hat man also ein größeres "spektroskopisches Fenster", deshalb wurden meist HOYA-Gläser eingesetzt.

Alle ITO-Elektroden besaßen einen relativ hohen elektrischen Widerstand. Vom elektrischen Anschluß bis zur gegenüberliegenden Stirnseite der Elektrode wurde je nach Modell zwischen 30 Ω und 4 k Ω gemessen. Dieser hohe Widerstand machte es notwendig, Polymere auf ITO-Elektroden

potentiostatisch abzuscheiden. Als Oxidationspotential wurde in der Regel ein Potential gewählt, das 10 bis 50 mV unterhalb der anodischen Potentialgrenze der zykl voltammetrischen Abscheidung des entsprechenden Polymers lag. Die genauen Angaben hierzu sind bei den Ergebnissen zu den jeweiligen Polymeren angegeben. Fast alle Untersuchungen wurden an einem UV-Spektrometer (UV 2101-PC) der Firma Shimadzu durchgeführt.

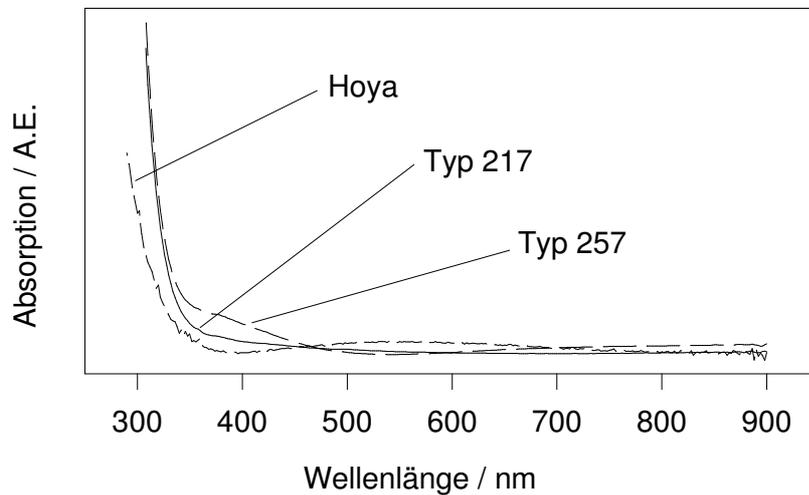


Abb.16 UV-vis Spektren der verwendeten ITO-Gläser HOYA, TYP 217 (Balzers) und TYP 257 (Balzers)

3.6 In situ-FTIR- Spektroskopie:

Die IR-Spektroskopie beruht auf der Absorption infraroter Strahlung durch die zu untersuchende Substanz. Die Energie der meisten Molekülschwingungen entspricht dem infraroten Bereich des Spektrums der elektromagnetischen Wellen. Wie bei der UV-vis-Spektroskopie erfolgt die Absorption nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Funktionelle Gruppen in Molekülen haben charakteristische Schwingungsfrequenzen, die in definierte Regionen des IR-Bereichs fallen. So erhält man durch die Analyse eines IR-Spektrums Aussagen über die molekulare Struktur der Substanz. Da die Extinktion E_λ linear von der Probenkonzentration c abhängt, sind auch quantitative Auswertungen möglich.

Moderne Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FTIR-Spektrometer) arbeiten ohne die spektrale Zerlegung des Lichtes und im Einkanalverfahren. Probe (z.B. organischer Feststoff als KBr-Preßling) und Leerprobe (Preßling aus reinem KBr) werden zeitlich nacheinander gemessen. Um das Intensitäts-Rausch-Verhältnis im Spektrum zu minimieren, werden viele Interferogramme (sog. scans) hintereinander aufgezeichnet, summiert und zum Einkanalspektrum transformiert. Durch die Subtraktion der jeweiligen Einkanalspektren erhält man das FTIR-Spektrum der Probensubstanz. Alle in dieser Arbeit gezeigten FTIR-Spektren wurden mit einem Biorad Digilab FTS40-Spektrometer mit MCT-Detektor gemessen. Es wurden meist pro Einkanalspektrum 250 scans summiert.

In dieser Arbeit werden zwei Meßmethoden am FTIR-Spektrometer genutzt:

- flüssige Monomere und KBr-Preßlinge von festen Monomeren oder Polymeren werden **in Transmission** vermessen.

Bei flüssigen Substanzen, die zwischen zwei ZnSe-Scheiben gehalten werden, wird als Referenz ein Einkanalspektrum der ZnSe-Scheiben gemessen und vom eigentlichen Meßspektrum abgezogen. Bei einigen Polymeren wurden neben den umfangreichen *in situ*-Messungen auch *ex situ*-FTIR-Spektren aufgenommen. Dies war nur dann möglich, wenn eine ausreichende Menge des Polymers abgeschieden werden konnte. Als Referenz wurde dann ein Preßling aus reinem KBr vermessen.

- Elektrochemische *in situ*-FTIR-Messungen werden **in externer Reflexion** gemessen. Der Aufbau ist bereits mehrfach ausführlich beschrieben worden^{172,173,174,175} und wird hier nur kurz skizziert:

Für die Untersuchungen in externer Reflexion an einer Elektrode wird in die Probenkammer des Spektrometers eine speziell angefertigte elektrochemische Zelle eingebaut. Der Lichtstrahl des Spektrometers wird mit Hilfe eines Reflexionszusatzes aus drei planaren Spiegeln und einem Hohlspiegel auf die Elektrode fokussiert. Dort kommt es zur Interaktion des Lichtes mit der Elektrode, mit einer dünnen Elektrolytschicht vor der Elektrode, und mit einer zu untersuchenden Adsorbatschicht

auf der Elektrode. Schließlich gelangt der Lichtstrahl nach dortiger Reflexion zum Detektor. Der Strahlengang innerhalb der Probenkammer ist in der folgenden Abbildung gezeigt:

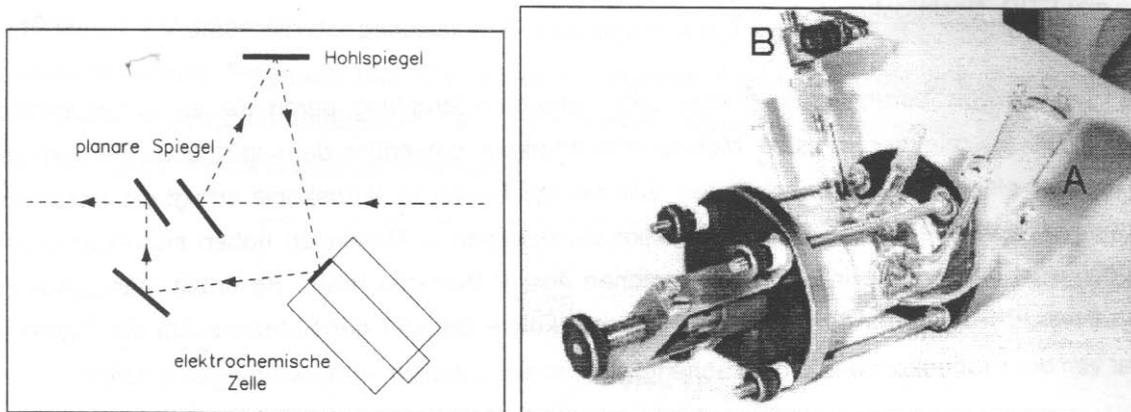


Abb. 17 links: Strahlengang in der Probenkammer des FTIR-Spektrometers; rechts: Fotos von der elektrochemischen Meßzelle für die *in situ*-FTIR-Spektroskopie, A=Anschluß für Referenzelektrode, B=Gegenelektrode

Die elektrochemische Meßzelle für *in situ*-FTIR-Spektroskopie ist in Abb. 17 skizziert. Sie besteht aus einem zylindrischen, ca. 7 cm langen Grundkörper aus Glas, in dem sich die Arbeitselektrode befindet. Flansche für die Gegen- und Bezugslektrode, sowie Spülgasauslaß und Elektrolyteinlaß befinden sich seitlich davon. Mit einer Anpreßvorrichtung wird die Arbeitselektrode gegen das IR-Lichtdurchlässige ZnSe-Fenster gepreßt, so daß der Lichtstrahl außer dem ZnSe-Fenster nur eine dünne Elektrolytschicht passieren muß, bevor er die Elektrode erreicht. Die Arbeitselektrode besteht aus einer planaren, runden Goldscheibe (Durchmesser: 10 mm, Dicke: 2 mm), welches rückseitig mit einem Kupferdraht kontaktiert ist und zu einem Zylinder (Durchmesser: 100 mm, Länge: 20 mm) mit Epoxidharz eingegossen wurde. Die Frontseite mit der Elektrode wurde vor jeder Messung mit Al_2O_3 (3 μm) poliert.

In situ FTIR-Spektroskopie an leitfähigen Polymeren

Die FTIR-Spektroskopie wird an polymerbeschichteten Elektroden eingesetzt, um den molekularen Aufbau der Polymere zu studieren. Im Gegensatz zu *ex situ*-Messungen kann bei *in situ*-Messungen die tatsächliche Struktur in der "elektrochemischen Umgebung" und außerdem der Einfluß des Elektrodenpotentials auf die molekulare Struktur direkt beobachtet werden. Der Meßablauf vollzieht sich dabei wie folgt:

- Die Abscheidung eines Polymerfilms wird direkt in der elektrochemischen Meßzelle für die *in situ*-FTIR-Spektroskopie durchgeführt. Da eine Goldelektrode verwendet wird und in der Zelle nur geringe Ohm'sche Widerstände auftreten, kann dies potentiodynamisch erfolgen.
- Die Probenkammer des Spektrometers wird vor und während jeder Messung gründlich mit trockener, CO_2 -freier Luft gespült, da sowohl H_2O - als auch CO_2 -Moleküle starke IR-Absorber sind.

- Wenn ein ausreichend dicker Film abgeschieden ist, wird er bei $E = 0$ mV entladen. In diesem neutralen, chemisch stabilen Zustand wird der Abscheidungselektrolyt gegen einen monomerfreien Elektrolyten ausgetauscht.
- Als Referenzspektrum wird jetzt ein Spektrum bei $E_r = 0$ mV aufgenommen. Die Meßspektren werden bei beliebigen Potentialen (i.d.R. in 100 mV-Schritten bis zu $E_m = + 1000$ mV) aufgenommen. Vor jeder Änderung des Meßpotentials wurde ein neues Referenzspektrum bei $E = 0$ mV aufgenommen, um die Zeitspanne zwischen Referenz- und Meßspektrum möglichst klein zu halten. Das Referenzspektrum wird vom Meßspektrum abgezogen und man erhält das eigentliche Differenzspektrum.

Dieser Meßablauf wurde bei allen untersuchten Polymeren durchgeführt. Alle in dieser Arbeit gezeigten *in situ*-FTIR-Spektren sind also Differenzspektren. Referenzzustand ist immer das jeweilige Polymer bei $E = 0$ mV. Da die "Differenz" von Redoxprozessen im untersuchten System verursacht ist, nennt man solche Differenzspektren auch Redoxspektren.

Abb.18 zeigt das Zustandekommen von Differenzspektren durch Subtraktion des Referenzspektrums vom Meßspektrum. Die Problematik der Peakzuordnung im Differenzspektrum soll kurz erläutert werden:

Im Referenzspektrum treten die Peaks *a*, *c* und *f* sowie eine schwache Bande *d* auf. Im Meßspektrum treten die Peaks *b*, *c'*, *e* und *g* auf, wobei die Peaks *b* und *g* breiter sind als *c'* und *e*. Die Peaks *a* und *f* erscheinen im Differenzspektrum als deutliche negative, also nach unten weisende Peaks. Der Peak *c* erscheint als undeutliche, schwache Bande. Grund hierfür ist das Vorliegen eines gleichstarken Peaks (*c'*) im Meßspektrum. Alle übrigen Peaks des Meßspektrums treten im Differenzspektrum als positive Peaks auf. Der breite Peak *g* ist in zwei schmale Peaks aufgespalten, da im Referenzspektrum an fast der gleichen Wellenzahl der scharfe Peak *f* vorhanden ist.

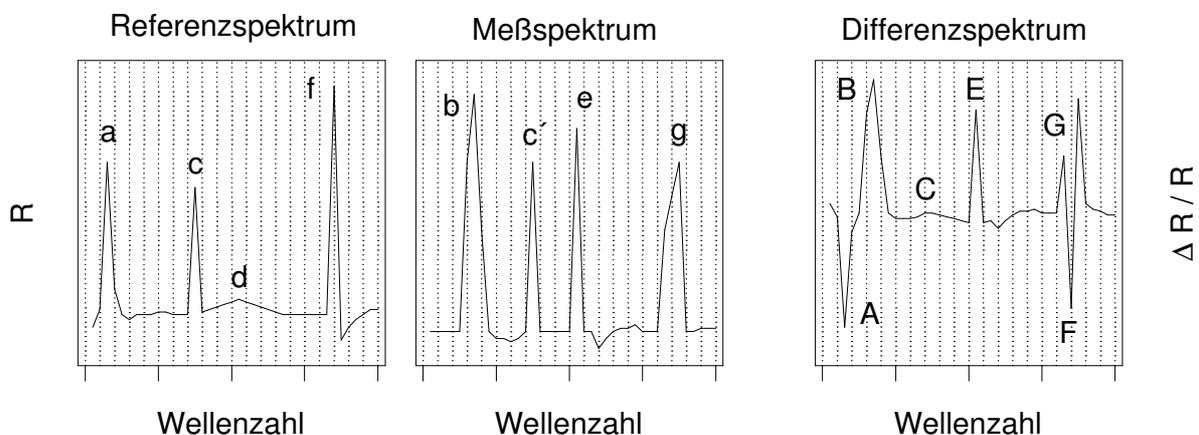


Abb. 18 Beispiel zur Erzeugung eines Differenzspektrum aus Referenz- und Meßspektrum

Alle Spektren werden auf der x-Achse in Richtung abnehmender Wellenzahlen dargestellt. Die Auflösung ist bei allen Spektren 4 cm^{-1} . Durch die Normierung ergibt sich als Maß für die Intensität auf der y-Achse " $\Delta R / R$ ". Bei einigen FTIR-Spektren in dieser Arbeit sind zusätzlich zu den Redox-spektren, die durch unterschiedliche Potentiale an der Arbeitselektrode zustande kommen, auch Spektren dargestellt, bei denen sowohl das Referenzpotential als auch das Meßpotential 0 mV beträgt. Diese Spektren stellen die spektrale Grundlinie dar, ihr "Rauschen" ist lediglich durch die zeitliche Differenz zwischen Referenz- und Meßspektrum verursacht, welches auch beim vorsichtigen, kontinuierlichen Spülen zu Unterschieden in der Luftzusammensetzung des Probenraumes führen kann.

3.7 Raman-Spektroskopie:

Bei der Raman-Spektroskopie^{176,177,178} wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Als Lichtquelle dient ein Laser. Beim Auftreten des Lichts auf die Probe treten Reflexion, Transmission und Streuung auf. Der elastisch gestreute Anteil des Lichtes hat die Frequenz des auftreffenden Laserlichtes und ist für die Raman-Spektroskopie nicht von Bedeutung. Ein kleiner Teil des auftreffenden Lichtes wird inelastisch gestreut. Die dabei auftretenden Frequenzen des Lichtes sind von der molekularen Struktur der Probe abhängig. Die Auftragung der Intensität des inelastisch gestreuten Lichtes gegen die relative Wellenzahl (d.h. relativ zum Laser) ergibt das Raman-Spektrum. Der sog. Raman-Effekt wurde 1923 von Smekal vorausgesagt und 1928 von Raman experimentell nachgewiesen.

Bei der inelastischen Streuung kommt es zu folgenden Wechselwirkungen zwischen dem Laserlicht und der bestrahlten Probe: Durch die Energie eines Laserquants wird die Probe in ein virtuelles elektronisches Niveau angeregt (Abb. 19). Die Probe nimmt also primär Energie auf. Die Abgabe der Energie erfolgt in den ersten angeregten Schwingungszustand. Dadurch entsteht eine Energiedifferenz zwischen dem anregenden und dem emittierten Licht. Diese Energiedifferenz gleicht vom Betrag her der Anregung vom Schwingungsgrundzustand in den ersten angeregten Schwingungszustand^{179,180}. Ist die Energie des emittierten Lichtes - wie im beschriebenen Fall - kleiner als die der Laseranregung, so spricht man im Raman-Spektrum von Stokes-Linien. Bei hoher Temperatur oder im Fall von Rotationsanregungen kann die Laserenergie vom ersten angeregten Zustand ausgehend aufgenommen werden und in den Grundzustand hinein abgegeben werden. Die Energie des emittierten Lichtes ist dann größer als die der Laseranregung; man spricht dann von Anti-Stokes-Linien. Schwingungen, bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert, sind Raman-aktiv. Raman-inaktiv sind somit nur einige Schwingungen in hochsymmetrischen Molekülen, die ein Inversionszentrum besitzen, wie z.B. CO_2 . Die Quantenausbeute beim Raman-Effekt beträgt ungefähr 10^{-6} , d.h. nur jeder 10^6 te Streuprozess ist inelastisch und führt zu Stokes- oder Anti-Stokes-Linien. Es gibt jedoch experimentelle Möglichkeiten, die Quantenausbeute zu erhöhen, bzw. den Raman-Effekt zu verstärken:

- Die Intensität der Ramanlinien ist stark mit dem Dipolmoment p , verknüpft. Hierfür gilt:

$$\mathbf{p}_i = \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}},$$

- wobei α die Polarisierbarkeit und E_{loc} die auf die Probe wirkende lokale Feldstärke ist. Bei der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (**SERS**, **s**urface **e**nhanced **r**aman **s**cattering) untersucht man Adsorbate auf rauen Elektrodenoberflächen. Der Verstärkungs-Mechanismus ist in der Literatur nicht vollständig geklärt. Es gibt hierzu zwei grundlegende Theorien, und man geht davon aus, daß sowohl die Polarisierbarkeit der Probe als auch das lokale Feld an rauen Oberflächen vergrößert wird.
- Eine weitere Verstärkung wird beobachtet, wenn die zu untersuchende Probe einen elektronischen Übergang aufweist, der nahe an der Anregungswellenlänge des Lasers liegt. Dann vollzieht sich die Laseranregung nicht in ein virtuelles Energieniveau, sondern in einen höheren elektronischen Zustand des zu untersuchenden Moleküls. Dies wird u.a. bei der Oberflächen-Resonanz-Raman-Spektroskopie (**SRRS**, **s**urface **r**esonance **r**aman **s**cattering) ausgenutzt.

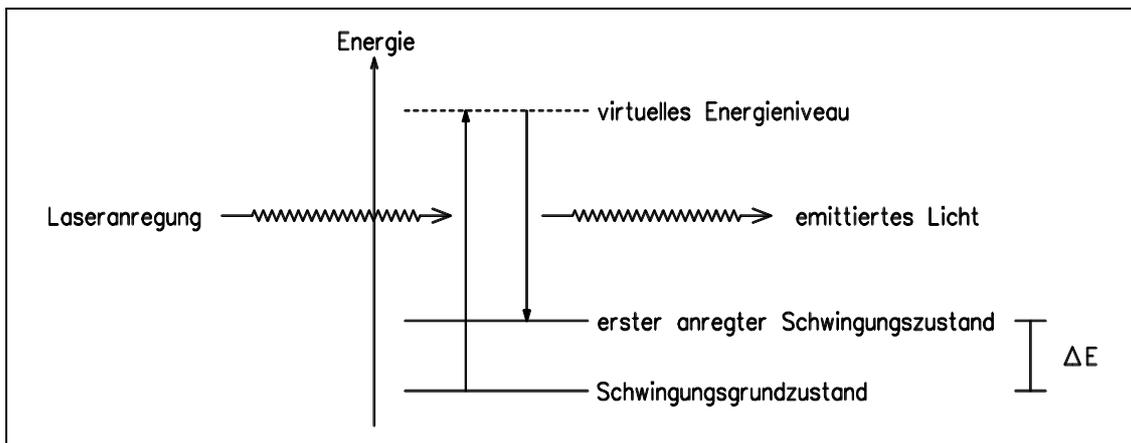


Abb.19 Prinzip der Ramanstreuung

Zu beiden Verfahren finden sich in der Literatur etliche Übersichtsartikel, die auch auf die Theorie des Verstärkungseffektes eingehen^{181,182,183,184}, sowie Veröffentlichungen zu speziellen Adsorbaten, die mit dieser Methode untersucht worden sind^{185,186}.

Anwendung der Raman-Spektroskopie in dieser Arbeit

Konventionelle Messungen wurden innerhalb dieser Arbeit nur an den zur Polymerbildung herangezogenen Monomeren durchgeführt. Der Laserstrahl durchtritt dabei zunächst einen Vormonochromator (Prismaprinzip), der Plasmapanden herausfiltert, und wird dann direkt auf ein mit der Probe gefülltes Schmelzpunktröhrchen oder auf die zu einem Pellet gepreßte Probe gelenkt. Das emittierte Licht wird mit einem Kameraobjektiv ($f = 80 \text{ mm}$) auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert.

Alle Raman-Untersuchungen an leitfähigen Polymeren wurden *in situ* in einer speziellen elektrochemischen Zelle durchgeführt. Hiermit können potentialinduzierte Strukturveränderungen der Polymere direkt sichtbar gemacht werden. Außerdem können durch Austausch des Elektrolyten Einflüsse des pH-Wertes auf die Struktur und dadurch auf die Gestalt der Raman-Spektren beobachtet werden. Im Gegensatz zu *ex situ*-Messungen kann dies an einem einzigen Film durchgeführt werden, ohne daß dieser von der Elektrode entfernt und aufgearbeitet werden muß. Vielmehr kann der zu untersuchende Polymerfilm direkt in der Meßzelle auf einer speziellen Arbeitselektrode im Abscheidungselektrolyten hergestellt und nach Elektrolytaustausch Raman-spektroskopisch vermessen werden. Der Aufbau des Raman-Meßplatzes ist in Abb.20 sichtbar. Spektrometer (Jobin Ivon T-64000), Gasionenlaser (Coherent Innova-70) sowie Meßzelle mit Potentiostat findet auf einem massiven Tisch Platz.

Abb.21 zeigt eine Skizze der Zelle für die *in situ*-Raman-Untersuchungen. Die Arbeitselektrode besteht aus einem ca. 4 x 1,5 mm großen in Epoxidharz eingegossenen Stück Gold bzw. Platin, welches rückwärtig mit einem Kupferdraht kontaktiert ist. Die Form des Edelmetallstücks ist dem Eintrittspalt des Spektrometers nachempfunden. Der elektrische Anschluß wurde durch das Epoxidharz nach außen geführt. Rechts und links von der Arbeitselektrode werden Bezugs- und Gegenelektrode positioniert. Die dritte Schliiffhülse dient der Zufuhr von Elektrolyt, an dem kleinen Schliffkern wird die Gasspülung (Stickstoff oder Argon) angeschlossen.

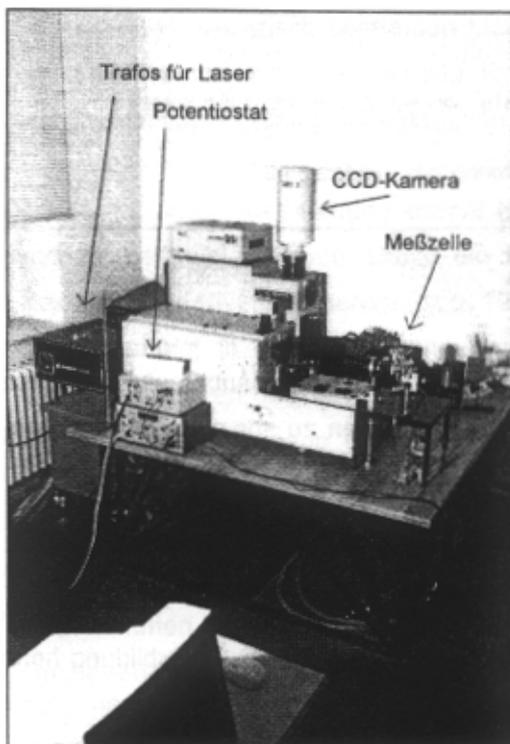


Abb. 20 Aufbau des Raman-Spektrometer-Meßplatzes

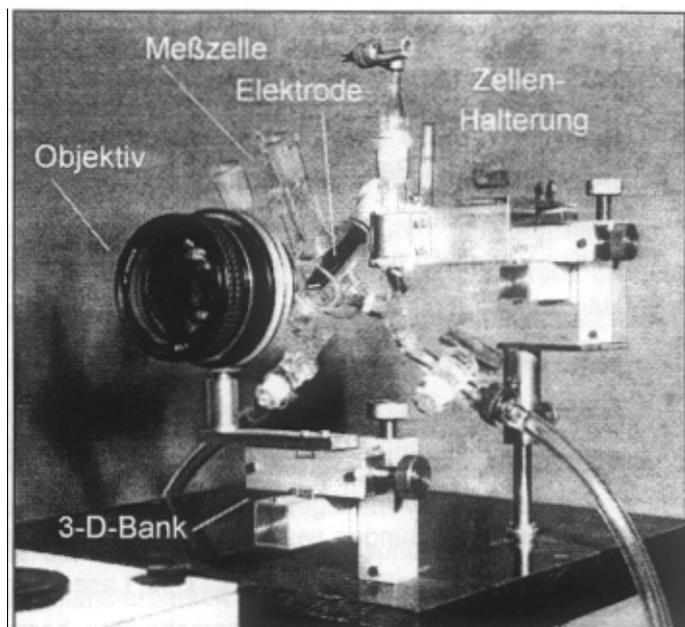


Abb. 21 Elektrochemische Meßzelle für *in situ*-Raman-Untersuchungen

Als Lichtquellen standen ein Gasionenlaser der Firma Coherent (Modell Innova-70) mit folgenden Wellenlängen und Leistungen zur Verfügung (Tab.2):

Tab.2 verwendete Laserlinien

Wellenlänge / nm:	maximale Leistung _{am} Laseraustritt / mW:
514,532	2200
488,0	2000
476,5	500
459	270

Als Detektor wurde eine stickstoffgekühlte CCD-Kamera mit einem 1024-Pixel-Chip eingesetzt, der eine Auflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$ erlaubt. Alle Ramanspektren wurden mit dieser Auflösung gemessen. Auf Glättungen und Grundlinienkorrekturen wurde weitgehend verzichtet. Falls sie doch notwendig waren, sind sie im Ergebnisteil jeweils an den Spektren gekennzeichnet.

Der Meßablauf der *in situ*-Untersuchungen verläuft wie folgt:

- Die Meßzelle wird montiert, der Abscheidungselektrolyt wird eingefüllt und mit N_2 gespült.
- Der Laserstrahl wird auf die Elektrode fokussiert und das Abbild der Elektrode mit dem Objektiv auf den Eintrittsspalt des Spektrometers.
- Der Polymerfilm wird elektrochemisch abgeschieden. Dies dauert zwischen 10 min und 3 Stunden.
- Bereits während des Filmwachstums können Spektren aufgezeichnet werden. Dies wird meist im reduzierten Zustand bei $E = 0 \text{ mV}$ durchgeführt.
- Erhält man ein deutliches Raman-Spektrum, werden zunächst im Abscheidungselektrolyten und dann in verschiedenen monomerfreien Elektrolyten Spektren bei unterschiedlichen Elektrodenpotentialen aufgenommen. Ausgehend von 0 mV wird das Potential in 100 mV - oder 150 mV -Schritten erhöht.
- Zum Entfernen der Polymerfilms wird die Elektrode anschließend mit $3\text{-}\mu\text{m-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver poliert.

Von allen Monomeren und Polymeren wurden Raman-Spektren im Fingerprintbereich, d.h. zwischen 600 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} aufgenommen. Die im Bereich um 3000 cm^{-1} auftretenden Peaks der CH-Valenzschwingungen sind für die Strukturaufklärung, insbesondere zur Identifizierung von benzoiden und chinoiden Systemen, nicht von Interesse.

Bei den Polymeren wurde die oben beschriebene SRRS-Methode angewandt. Aus den UV-vis-Spektren der Polymere konnten die elektronischen Übergänge abgelesen werden. Meist wurden zu Untersuchungen eines Film sämtliche leistungsstarken Linien des grün-blauen Ar-Lasers eingesetzt. Die meisten hier untersuchten Polymerfilme weisen eine starke Elektrochromie, also eine vom Elektrodenpotential abhängige Farbe, auf. Das bedeutet, daß sich die Größe der Resonanzverstärkung bei Änderung des Elektrodenpotentials ebenfalls ändert. Dies bedingt folgendes:

- Eine Auftragung "Peakintensität gegen Elektrodenpotential" gibt nicht unbedingt die Veränderung der Molekülstruktur aufgrund des veränderten Elektrodenpotentials wieder, weil mit der Farbänderung des Films auch die Resonanzbedingungen variieren. Hierauf wird im Ergebnisteil detailliert eingegangen.
- Die Grundlinien der Raman-Spektren von farbigen Stoffen sind in der Regel von breiten Fluoreszenzbanden überlagert, die im Fall der hier untersuchten farbigen Polymere zu einem Anstieg der Grundlinie in Richtung größere Wellenzahlen führt. Diese "Schräglage" der Spektren, bzw. deren Steilheit ändert sich ebenfalls bei verändertem Elektrodenpotential.

Polyanilin, PAni

Herstellung:

PAni kann potentiodynamisch (0 bis 1000 mV) und potentiostatisch (950 mV) an Gold, Platin und ITO-Elektroden hergestellt werden. Es wurden Lösungen von 0,1 bzw. 0,2 M Monomer in 1 M HClO₄ verwendet.

Die jeweils ersten Zyklovoltammogramme an Gold in sauren anilinhaltigen Lösungen (Abb. 22) zeigen oberhalb von ca. 1000 mV einen anodischen Oxidationsstrom. Hier wird das Anilinmolekül zum Radikalkation oxidiert. Bei verdünnten Lösungen (Abb. 22, rechts) erkennt man zusätzlich einen sehr schwachen und breiten Peak bei ca. 1400 mV, der die Bildung des Diradikals aus dem Radikalkation anzeigt. Im kathodischen Rücklauf erkennt man mehrere Reduktionspeaks, die bereits auf einen auf der Elektrode entstandenen Film zurückzuführen sind. Dieser Film erscheint im anodischen Hinlauf des CVs grün und entfärbt sich beim kathodischen Rücklauf. Oberhalb von ca. 1200 mV treten im Hinlauf zusätzlich dunkelgrüne Schlieren auf.

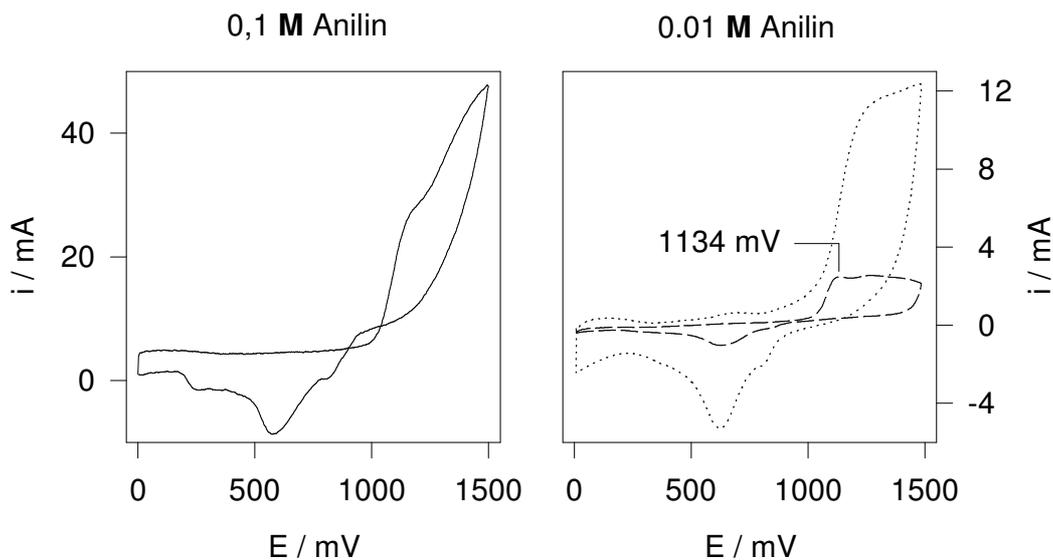


Abb. 22 CVs an Platin in monomerhaltiger 1 M HClO₄, (— und - - - = 100 mV/s, --- = 10 mV/s)

In der folgenden Grafik (Abb. 23) sind CVs wiedergegeben, die während der Polymerabscheidung mit $E_{\text{anod}} = 1100$ mV fortwährend aufgezeichnet worden sind. Im ersten Zyklovoltammogramm kann man einen anodischen Grenzstrom bei ca. 1000 mV erkennen. Im Laufe der Polymerabscheidung bilden sich zwei deutliche Redoxpaare bei ca. 310 mV und bei ca. 910 mV. Außerdem ist ein annähernd lineares Polymerwachstum mit der Zeit aus den übereinandergelagerten CVs sehr gut sichtbar.

Die nachfolgenden Grafiken geben Aufschluß über den Einfluß der anodischen Potentialgrenze auf Polymerwachstum und -beschaffenheit. Zunächst wird in Abb. 24 der zeitliche Verlauf der Polymerabscheidung gezeigt. Der Peakstrom des ersten anodischen Oxidationspeaks ($i_{\text{ox},1}$) ist gegen die Zahl der Zyklen - also gegen die Zeit - aufgetragen. Man erkennt, daß man bei höherem anodischen

Grenzstrom eine beschleunigte Polymerbildung erreicht. In jedem Fall erhält man ein annähernd lineares Wachstum mit der Zeit. Die Kurve für $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ ist leicht gekrümmt, ihre Steigung nimmt mit fortschreitender Zyklenzahl leicht ab. Dies bedeutet eine leichte Abnahme der Abscheidungsrate.

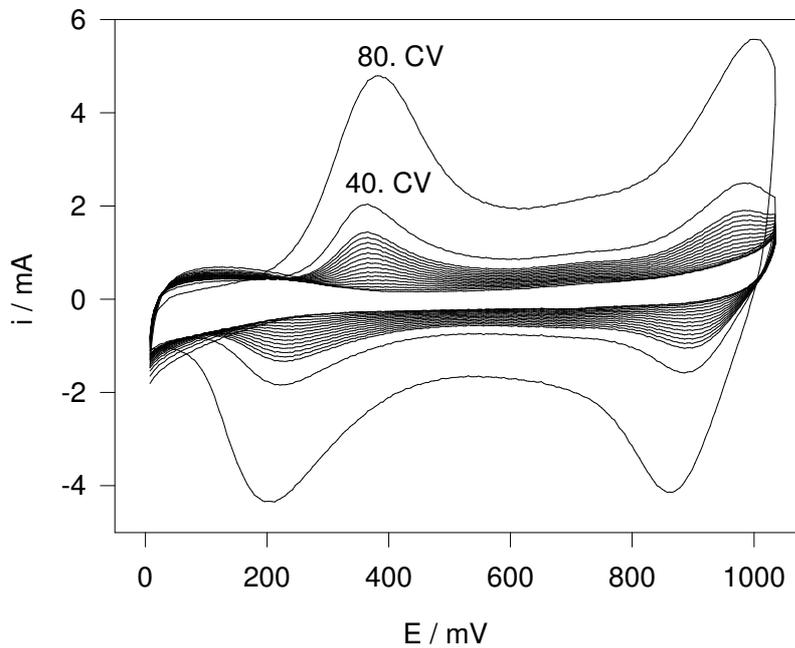


Abb. 23 CVs während der PANi-Abscheidung (2.;4.;6...30.;40. und 80. CV)

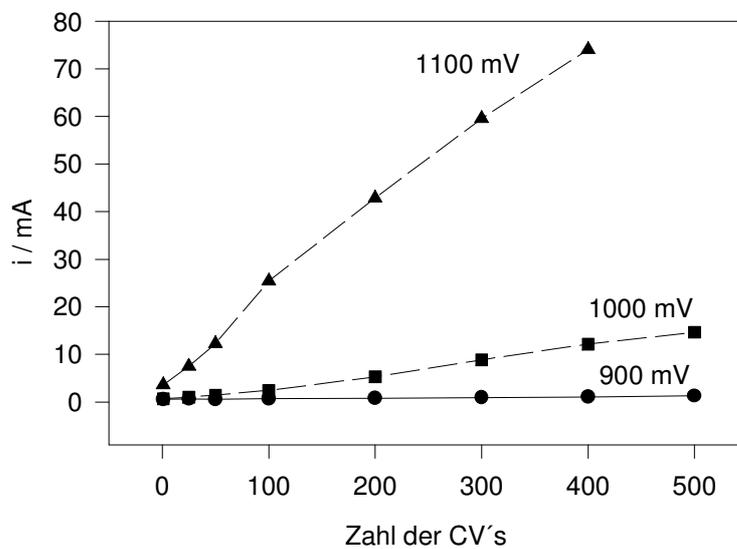


Abb. 24 PANi / $i_{\text{ox},1}$ gegen Zahl der CVs

Das nächste Bild (Abb. 25) zeigt zwei CVs, die man jeweils nach dem Abscheiden von PANi innerhalb 50 Zyklen bei $E_{\text{anod}} = 1000$ bzw. bei $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ erhält. Neben dem quantitativen Unterschied - mehr Polymer bei höherem E_{anod} - erkennt man außerdem, daß bei der schnelleren Methode im CV ein weiteres, wenn auch schwach ausgeprägtes, Redoxpaar auftritt. Dessen Redoxpotential liegt bei ca. 640 mV. Während aller PANi-Abscheidungen ist eine Drift der Peakpotentiale zu beobachten. Die Oxidationspeaks driften in anodische, die Reduktionspeaks in kathodische Richtung. Daraus resultiert

eine Zunahme der Peakpotentialdifferenzen während des Polymerwachstums, die Redoxpotentiale bleiben jedoch konstant.

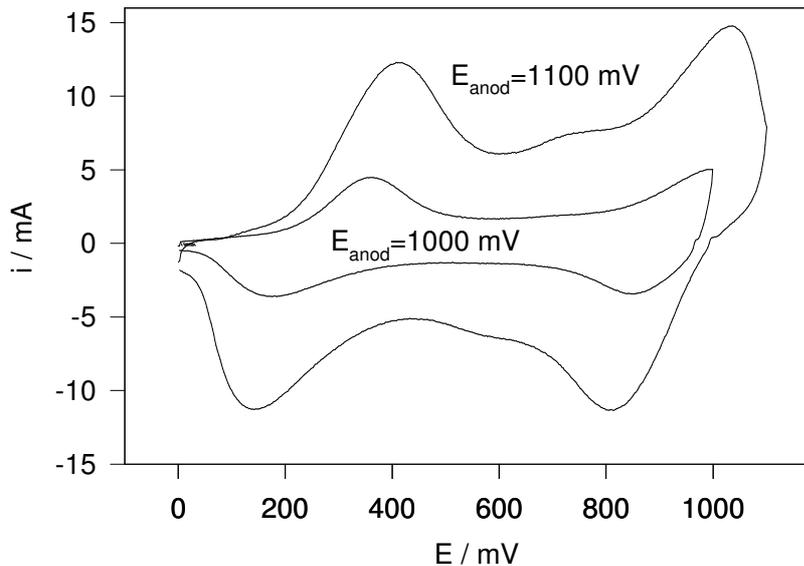


Abb. 25 CVs von Polyanilinfilmern, die mit unterschiedlicher anodischer Potentialgrenze abgegrenzt worden sind, gemessen in 0,1 M Anilin / 1 M HClO₄

Charakterisierung:

Auf Edelmetallelektroden erhält man einen gut haftenden elektrochromen PAni-Film, der im entladenen Zustand ($E = 0$ mV) hellgelb ist, und der beim reversiblen anodischen Oxidieren grün bis dunkelblau wird. Bleibt man beim Oxidieren unter 1000 mV, so erhält man beim anschließenden Reduzieren wieder die ursprüngliche hellgelbe Farbe. Der Film ist in Aceton und anderen organischen Lösemitteln unlöslich und läßt sich nur durch eine Mischung von 50% H₂SO_{4, konz} und 50 % H₂O₂ von der Elektrode lösen.

CV:

Zunächst wurden CVs bei unterschiedlicher Scangeschwindigkeit aufgenommen. Sie sind in der folgenden Abbildung (Abb. 26) wiedergegeben. Der Potentialbereich (0 - 750 mV) wurde so gewählt, daß der erste Oxidations- und der erste Reduktionspeak beobachtet werden konnten. Mit steigender Scangeschwindigkeit nehmen die Peakströme von Oxidations- und Reduktionspeak zu.

Von einem frisch hergestellten PAni-Film wurden CVs in Elektrolyten verschiedener pH-Werte aufgezeichnet. Es sollte untersucht werden, ob Polyanilin auch in weniger sauren Lösungen seine Elektroaktivität behält bzw. wie sich diese unter dem Einfluß veränderter Protonenaktivität verändert. Es zeigt sich, daß das ausgeprägte Redoxverhalten von PAni bei pH 1,5 nicht mehr erkennbar ist: Im CV sind keine scharfen Peaks mehr zu sehen. Bei pH 4 fließt im gesamten Potentialbereich nur sehr wenig Strom, die Elektroaktivität ist sehr gering. Zeichnet man CVs bei niedrigeren Scangeschwin-

digkeiten auf (Abb. 27), so erhält man zumindest bei pH 1,5 wieder ausgeprägte Oxidations- und Reduktionspeaks. Das CV sieht dem bei pH 0 aufgezeichneten sehr ähnlich. Bei pH 4 erhält man mit $v = 10 \text{ mV/s}$ nur noch einen Oxidations- und einen Reduktionspeak und die Elektroaktivität hat gegenüber pH 1,5 weiter abgenommen.

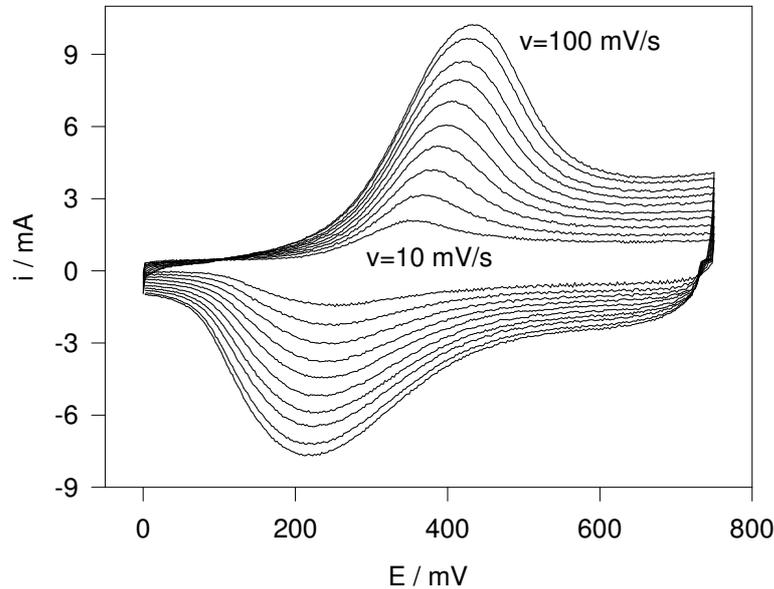


Abb. 26 CVs von PAni mit verschiedenen Scan-Geschwindigkeiten in 1 M HClO_4

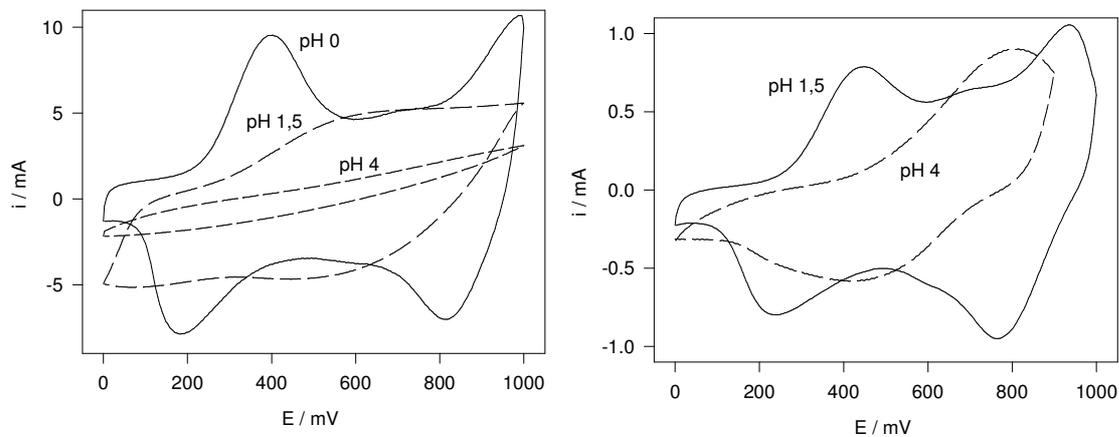


Abb. 27 CVs von Polyanilin auf Platin in Elektrolyten verschiedener pH-Werte, links: $v = 100 \text{ mV/s}$, rechts: $v = 10 \text{ mV/s}$, gemessen in 1 M HClO_4

Zur Untersuchung der anodischen Überoxidation, also der irreversiblen Oxidation, wurden von einem frisch hergestellten PAni-Film laufend CVs gemessen, bei denen die anodische Potentialgrenze - ausgehend von 1000 mV - in 100 mV -Schritten erhöht wurde, wobei nach jeder Potentialbereichsaufweitung das jeweils 3. CV aufgezeichnet wurde. So wurde bis $E_{\text{anod}} = 1600 \text{ mV}$ verfahren. Anschließend wurde im zuletzt gewählten Potentialbereich weiter gezykelt, und nach 30 min sowie nach 45 min wurden weitere CVs aufgezeichnet.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 sichtbar. Die Pfeile neben einigen Peaks deuten deren Wachstum bzw. Abnahme während der Messung an. Mit den Großbuchstaben sind einige CVs gekennzeichnet. Mit "A" ist das erste CV gekennzeichnet. Der erste anodische Oxidationspeak geht bei CV "B", dem ersten CV mit $E_{\text{anod}} = 1600 \text{ mV}$, durch ein Maximum und verringert seinen Peakstrom schließlich auf ca. 30 % des Ausgangswertes, wobei sich sein Peakpotential von 375 mV nach ca. 500 mV verschiebt. Ähnlich verhalten sich auch alle anderen Strompeaks. Ab $E_{\text{anod}} = 1200 \text{ mV}$ beginnt sich die Gestalt der Zyklovoltammogramme deutlich zu verändern. Dies äußert sich in einer Verschiebung von Peakpotentialen und Veränderung der Peakströme. Dies wird als Einsetzen der Überoxidation interpretiert. Die CVs "C" und "D" erhält man nach 30 bzw. 50 minütigen Zykeln bei $E_{\text{anod}} = 1600 \text{ mV}$. Die deutliche Elektrochromie ist dabei völlig verschwunden.

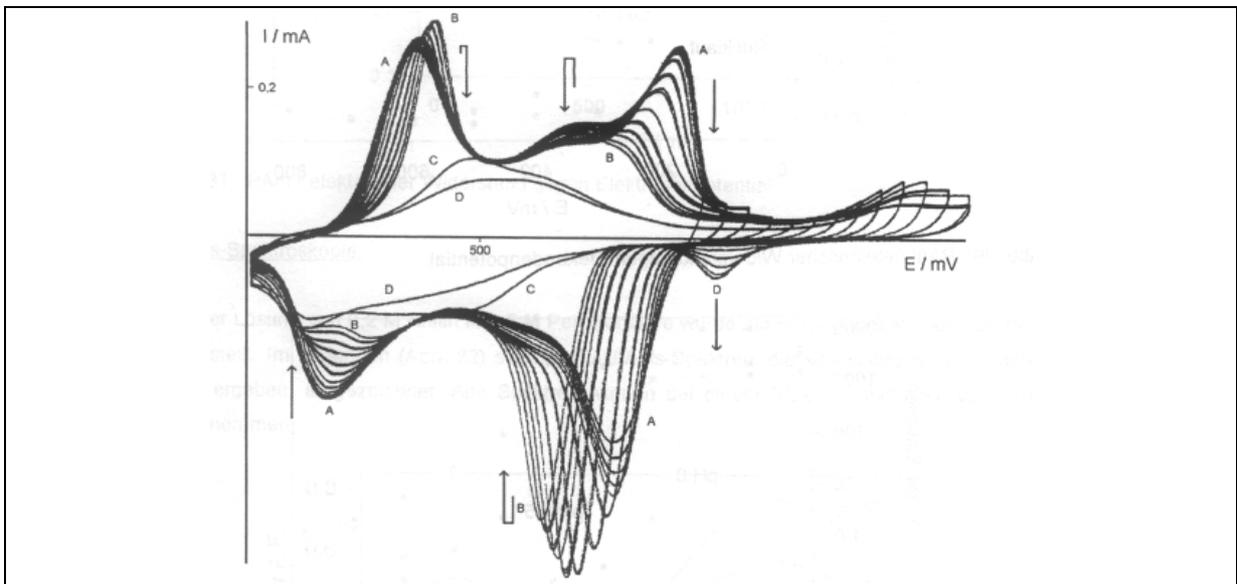


Abb. 28 Überoxidation von PAni, CVs in 1 M HClO_4 mit zunehmendem anodischen Grenzpotential

Leitfähigkeitsmessungen:

Auf der LF-Elektrode wurde innerhalb von 2 Stunden eine ausreichende Menge PAni abgeschieden, um die Kontakte zu überbrücken. Dabei wurde potentiodynamisch (0-1040 mV) gearbeitet. Abb. 29 zeigt einen kompletten Potentialhin- und rücklauf. Der elektrische Widerstand ist logarithmisch aufgetragen. Der Widerstand fällt im anodischen Hinlauf ab $E = 300 \text{ mV}$ steil ab, durchläuft bei 650 mV ein Minimum und nimmt bis 800 mV wieder leicht zu. Im kathodischen Rücklauf wird das Minimum bei 600 mV erreicht, die steile Zunahme des Widerstandes setzt ab 200 mV ein. Es ergibt sich somit eine Hysteresekurve.

In Abbildung 30 sind die Hinläufe der R-E-Kurve in Elektrolyten verschiedener pH-Werte gezeigt. Mit steigendem pH-Wert nehmen die Widerstände von PAni bei allen Potentialen zu. Außerdem verschiebt sich das Widerstandsminimum in anodische Richtung, es liegt im pH-Elektrolyten 1,5 bei 800 mV und

bei pH 4 liegt es außerhalb des gemessenen Potentialbereichs. Dieser wurde nicht weiter ausgedehnt, um eine Überoxidation des Films völlig auszuschließen.

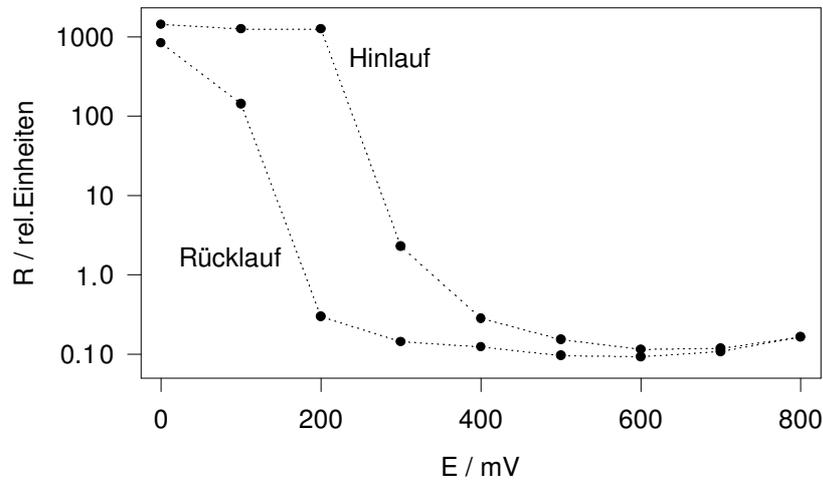


Abb. 29 PANi / elektrischer Widerstand gegen Elektrodenpotential

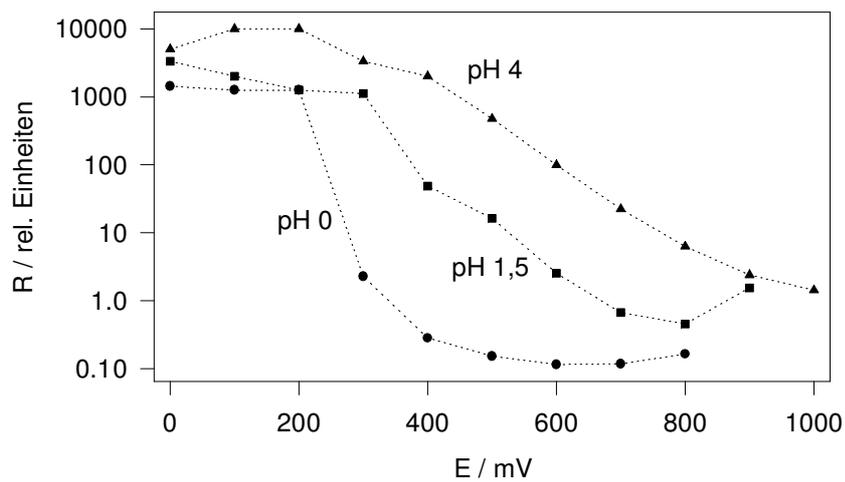


Abb. 30 elektrischer Widerstand gegen Potential bei verschiedenen pH-Werten

Weitet man den Potentialbereich anodisch auf, so stellt man fest, daß der Widerstand bis 1500 mV weiter zunimmt. Dies wird in Abbildung 31 dargestellt. Der Widerstand nimmt im Rücklauf zwar wieder ab, erreicht aber nur ein Maximum, welches um ca. 2,5 Zehnerpotenzen über dem des Hinlaufs liegt. Der Film ist irreversibel oxidiert, was sich in einer Abnahme seiner elektrischen Leitfähigkeit zeigt.

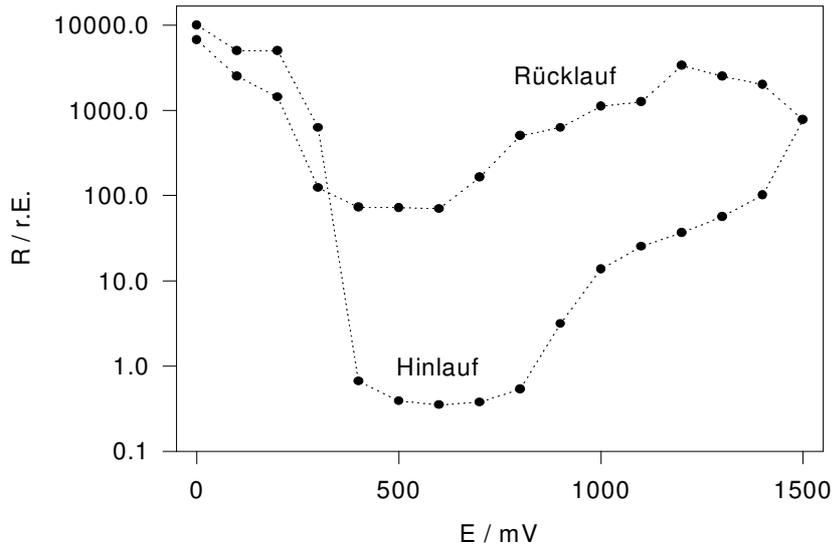


Abb. 31 PAni / elektrischer Widerstand gegen Elektrodenpotential

UV-vis-Spektroskopie:

In einer Lösung von 0,2 M Anilin in 0,5 M Perchlorsäure wurde auf einer ITO-Elektrode ein PAni-Film hergestellt. Im folgenden (Abb. 32) sind *in situ*-UV-vis-Spektren, die sich während der Filmabscheidung ergeben, aufgezeichnet. Alle Spektren wurden bei einem Elektrodenpotential von 1000 mV aufgenommen.

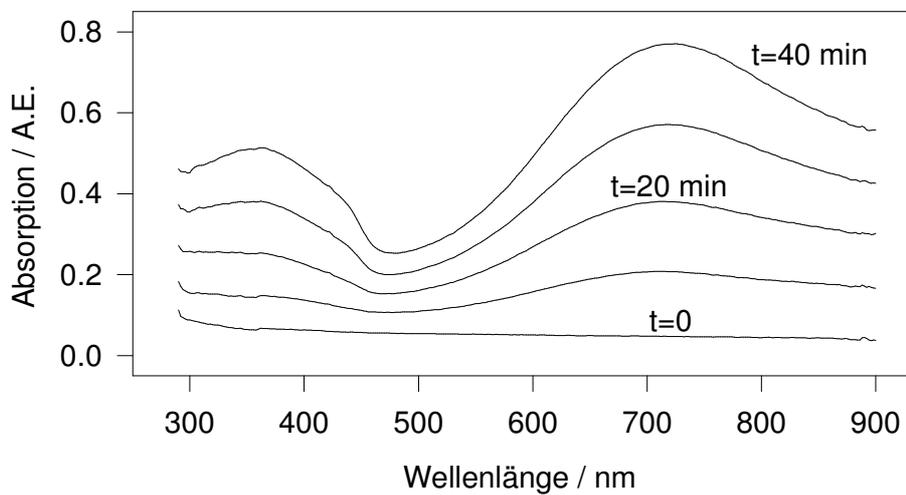


Abb. 32 UV-vis-Spektren während der PAni-Abscheidung in 0,5 M HClO₄

Es zeigt sich deutlich, daß auch die PAni-Abscheidung auf einer ITO-Elektrode mit der Zeit linear verläuft. Es treten dabei Absorptionen bei 360 nm und 750 nm auf. In den folgenden Abbildungen 33 und 34 werden die Spektren des auf der ITO-Elektrode befindlichen Films in monomerfreien Lösungen bei verschiedenen pH-Werten gezeigt.

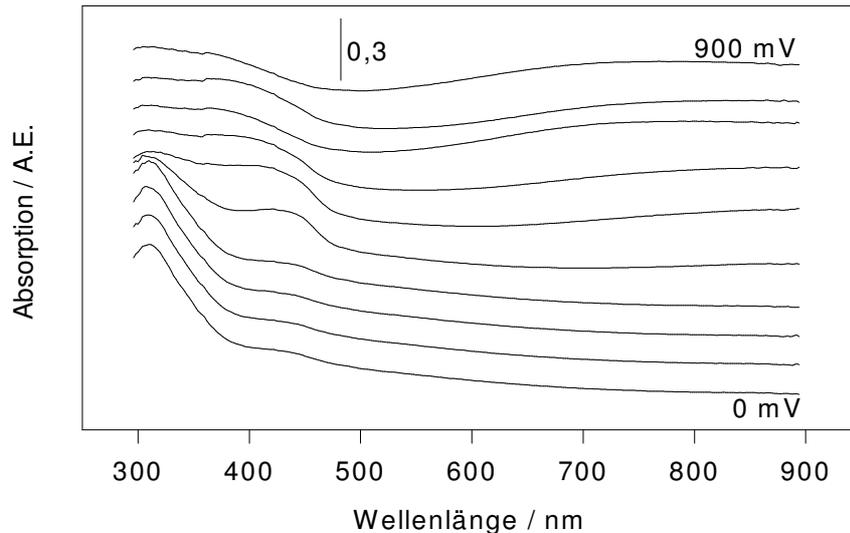


Abb. 33 UV-vis-Spektren von PANi bei pH 0

Bei pH 0 besitzt der PANi-Film im entladenen Zustand eine starke Absorptionsbande bei 309 nm, deren Intensität beim anodischen Oxidieren abnimmt. Hierbei entstehen zwei weitere Banden: Zunächst eine bei ca. 420 nm und fast gleichzeitig eine breite langwellige Bande, deren Maximum anfangs langwellig-außerhalb des Meßbereichs liegt, um bei $E = 900$ mV ungefähr bei 900 nm zu liegen. Bei pH 1,5 erhält man ein ähnliches Verhalten, die langwellige Bande driftet jetzt beim Oxidieren noch stärker in Richtung niedriger Wellenlängen; ihr Maximum erreicht bei $E = 750$ mV bereits 750 nm.

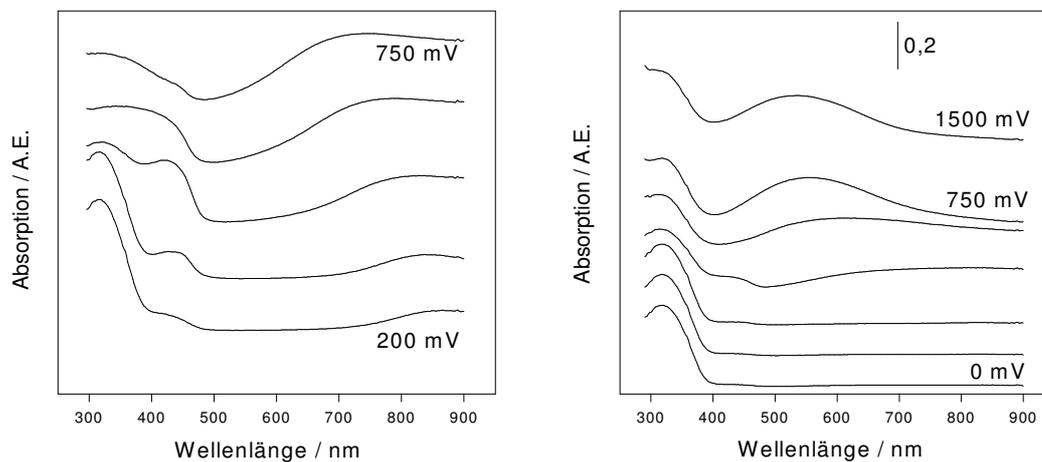


Abb. 34 UV-vis-Spektren von PANi bei pH 1,5 (links) und pH 4 (rechts)

Bei pH 4 tritt im entladenen Zustand eine starke kurzwellige Absorptionsbande auf, deren Maximum jetzt bei ca. 320 nm liegt. Ihre Intensität verändert sich beim Oxidieren nicht mehr so stark wie bei niedrigerem pH-Wert. Neben einer sehr schwachen Bande bei 430 nm tritt wieder eine langwellige Absorption auf, deren Maximum von 900 nm (bei $E = 300$ mV) nach 535 nm (bei $E = 750$ mV) driftet. Das elektrochrome Verhalten ist jetzt nicht mehr reversibel! Wird der Film für 15 min bei 1500 mV

überoxidiert erhält man das gleiche Spektrum wie bei 750 mV. Der Film scheint bei pH 4 also bereits bei 750 mV überoxidiert zu sein.

Abbildung 35 zeigt die Peakintensitäten sämtlicher bei pH 0, pH 1,5 und pH 4 auftretender Absorptionsbanden. Betrachtet man die Absolutwerte der Y-Achse, so erkennt man, daß die Absorptionen - ausgedrückt durch die Extinktionseinheiten - mit steigendem pH-Wert abnehmen. Außerdem nehmen die relativen Änderungen - und damit die *Elektrochromie* - ab. Insbesondere bei pH 0 wird deutlich, daß der Wendepunkt der Kurve B (400 nm - Absorption) auf der Potentialachse vor dem der Kurve C (900 nm - Absorption) liegt.

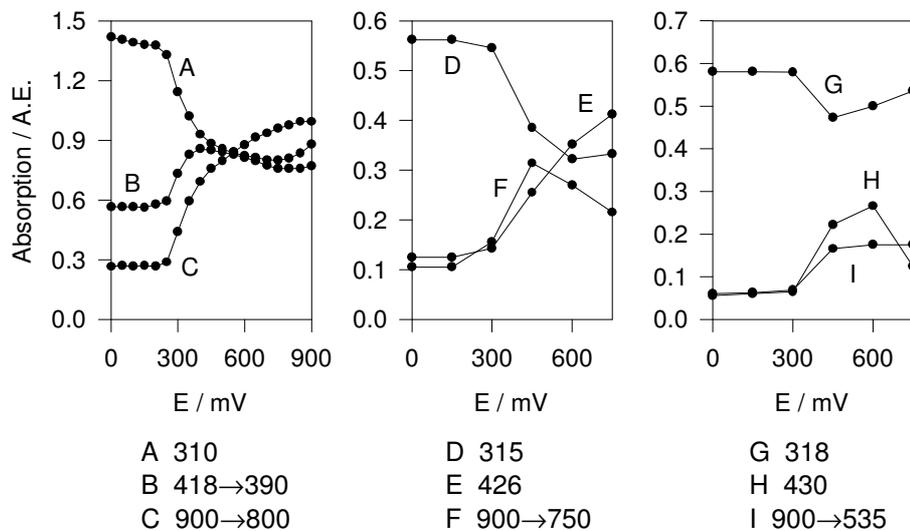


Abb. 35 PAni / Absorptionen gegen Elektrodenpotential (Wellenlängen in nm), links: pH 0, mitte: ph 1,5 und rechts: pH 4

FTIR-Spektroskopie:

Abb. 36 zeigt ein *ex situ*-FTIR-Spektrum von Polyanilin. Es wurde als KBr-Preßling in Absorption gemessen, nachdem eine polymerbeschichtete Elektrode bei 0 mV vollständig entladen, mit monomerfreier Perchlorsäure gespült und anschließend im Vakuum (ca. 5 mBar) getrocknet wurde. Der trockene Film wurde von der Elektrode gekratzt und mit KBr homogenisiert. Obwohl der Film völlig entladen wurde, und sich das Polyanilin somit im reduzierten Zustand befand, konnte eine Oxidation durch Luftsauerstoff nicht ausgeschlossen werden. Deshalb treten im *ex situ*-FTIR-Spektrum Banden vom reduzierten und oxidierten Zustand des Polymers auf. Es treten sowohl die benzoide Ringschwingung bei 1609 cm^{-1} auf, als auch die chinoide Ringschwingung bei 1570 cm^{-1} . Die C-N-Einfachbindung ist gegenüber der Lage im Monomer (1280 cm^{-1}) in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben, was auf eine Lockerung der Bindung in der Polymerkette hinweist. Zusätzlich tritt eine Bande bei 1305 cm^{-1} auf, die als eine CN-Schwingung in semi-chinoiden Systemen erklärt werden kann. Die starke Bande bei ca. 1100 cm^{-1} zeigt die Anwesenheit von ClO_4^- -Ionen an, allerdings

befinden sich in diesem Wellenzahlbereich auch benzoide und chinoide in plane-Schwingungen der Ringsysteme.

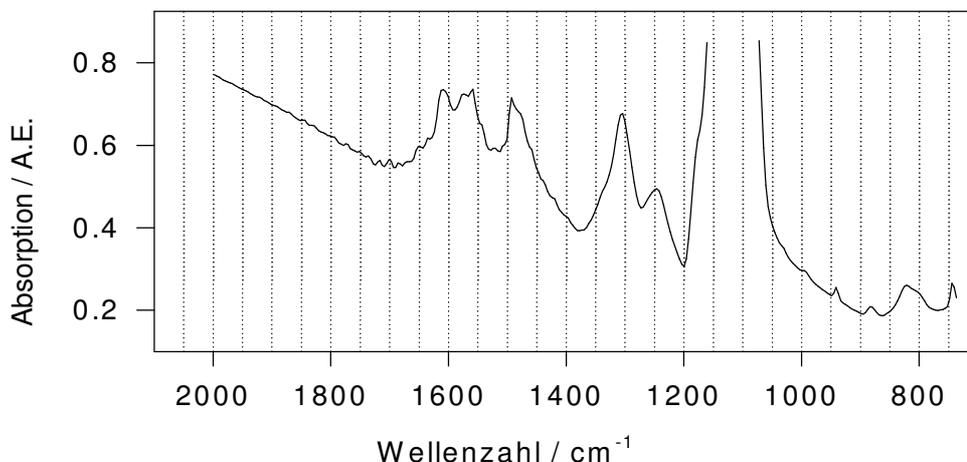


Abb. 36 *Ex situ*-FTIR-Spektrum von Polyanilin als KBr-Preßling

Als *in situ*-Spektren sind in Abb. 37 zunächst die Redoxspektren bei 0 mV und 900 mV im gesamten untersuchten Wellenzahlbereich dargestellt.

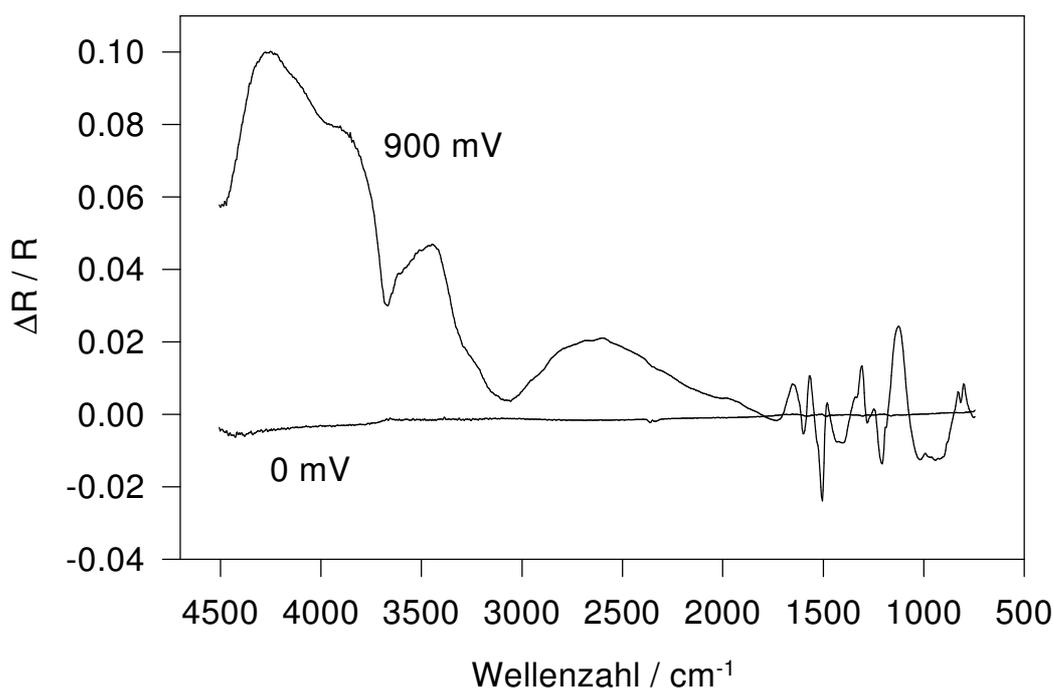


Abb. 37 *In situ*-FTIR-Redoxspektrum von PANi, $E_R = 0$ mV, $E_M = 900$ mV, 4500 cm^{-1} bis 700 cm^{-1}

Neben einer starken Absorptionsbande, deren Maximum bei ca. 4255 cm^{-1} liegt, erkennt man im Fingerprintbereich (1700 cm^{-1} bis 700 cm^{-1}) mehrere scharfe Peaks. Zusätzlich erkennt man zwei unstrukturierte breite Banden bei ca. 3700 cm^{-1} und 3050 cm^{-1} . Bei Subtraktionsspektren treten oft sog. ghost-Banden auf. Bei den beobachteten Banden kann es sich allerdings auch um eine H_2O -Schwingung (3700 cm^{-1}) und um die benzoide aromatische CH-Valenz (3050 cm^{-1}) handeln. H_2O wird

beim Oxidieren des Films von Perchlorsäure verdrängt, die benzoiden Systeme werden zu chinoiden oxidiert. Dadurch treten in beiden Fällen negative, nach unten weisende Peaks auf.

Die starke Absorptionsbande bei 4255 cm^{-1} führt zu einer Verschiebung der Grundlinie bis in den Fingerprintbereich. Deshalb ist eine Auftragung der Absorptionen der Fingerprintpeaks gegen das Elektrodenpotential nicht sinnvoll. In der folgenden Grafik sind Spektren in diesem Wellenzahlbereich bei $E_M = 350$ und $E_M = 1000$ mV gezeigt. Die Ringschwingungen bei 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} sowie die C-N-Einfachbindungsvalenz bei 1280 cm^{-1} (Monomer bzw. terminal) bzw. 1207 cm^{-1} (in der Polymerkette) beschreiben den reduzierten Zustand des Polymers. Beim Oxidieren treten sowohl semichinoide als auch N-chinoide Strukturen auf. Die Peaks sind in Tab.3 aufgelistet.

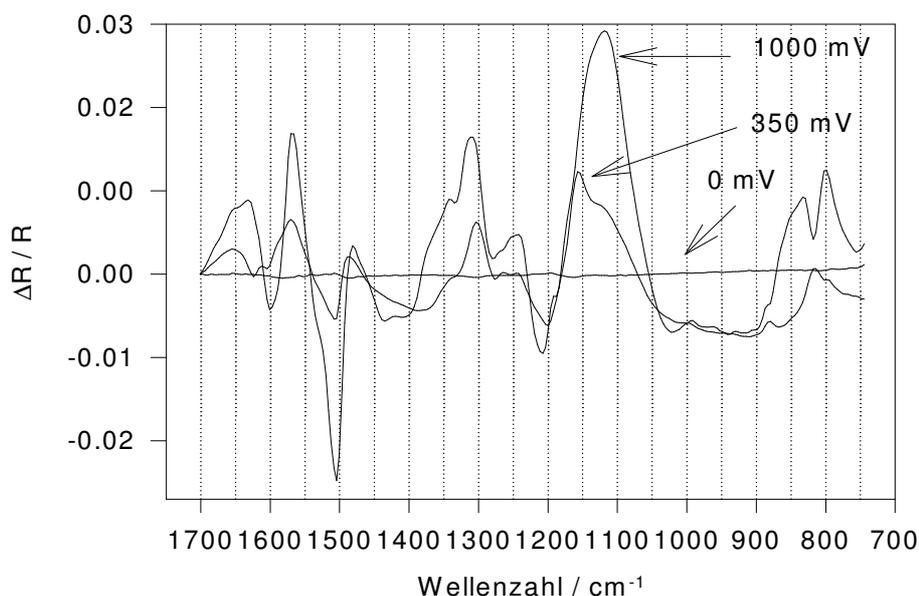


Abb. 38 PANi, Redoxpektren des Fingerprintbereiches, $E_M = 350$ und 1000 mV, pH 0

Tab.3 Peakzuordnung: FTIR-Spektrum von Anilin, *ex situ*- und *in situ*-FTIR-Spektren von PANi

Anilin	PANi, ex situ	PANi, in situ reduzierte Form	PANi, in situ oxidierte Form	Zuordnung [Wilson-Nr.]
-	-	-	1631	ν C=N
1620	-	-	-	β NH_2
1601	1609	1600	-	ν Ring, benzoid [8a]
-	≈ 1570	-	1568	ν Ring, chinoid
1501	1493	1504	-	ν Ring, benzoid [19b]
-	1305	-	1400-1300	ν CN, semichinoid
1280	1246	1280 und 1207	-	ν C-N
-	≈ 1100	-	1119 und 1157	ν_3 (F2) ClO_4^- und δ CH
-	822	-	800 und 833	δ CH

Bei pH 1,5 und pH 4 erhält man fast identische Spektren. Das Spektrum bei pH 4 in Na_2SO_4 -Lösung ist in Abb. 39 gezeigt. Bei ca. 1140 cm^{-1} erkennt man im oxidierten Zustand die Insertion des Sulfatanions. Alle anderen Peaks sind wie bei pH 0 zuzuordnen.

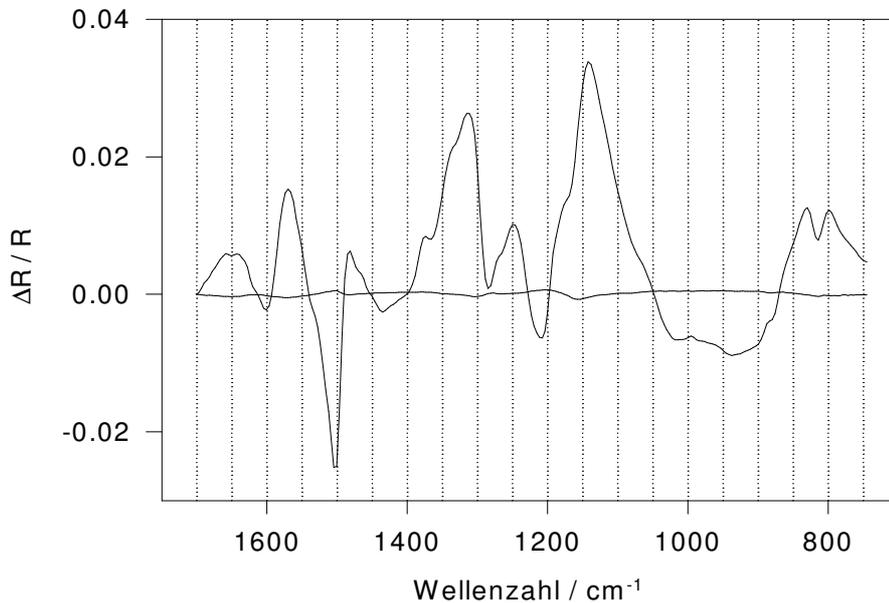


Abb. 39 PAni, Redoxspektren des Fingerprintbereiches, $E_M = 900 \text{ mV}$, pH 4

In der folgenden Abbildung (Abb. 40) sind zwei Redoxspektren von PAni abgebildet, wobei das Polymer bei unterschiedlichen anodischen Grenzpotentialen abgeschieden wurde, die jeweils am Spektrum notiert sind. Bei $E_{\text{anod}} = 1000 \text{ mV}$ wurde das Polymer drei Stunden lang abgeschieden, bei $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ eine Stunde. Es zeigen sich sehr deutliche quantitative Unterschiede in den Spektren. Bei $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ wächst das Polymer wesentlich schneller, also sind bei einem dickeren Film auch die Differenzen zwischen Meß- und Referenzspektrum deutlicher. Demzufolge fallen die Peaks stärker aus. Qualitative Unterschiede - also eine eventuelle Wellenzahlverschiebung von einigen Peaks - sind nicht erkennbar. Ein Wechsel des anodischen Grenzpotentials von 1000 mV auf 1100 mV zur beschleunigten Polymerabscheidung verändert also die aus FTIR-Spektren ableitbare chemische Struktur des Polymers nicht.

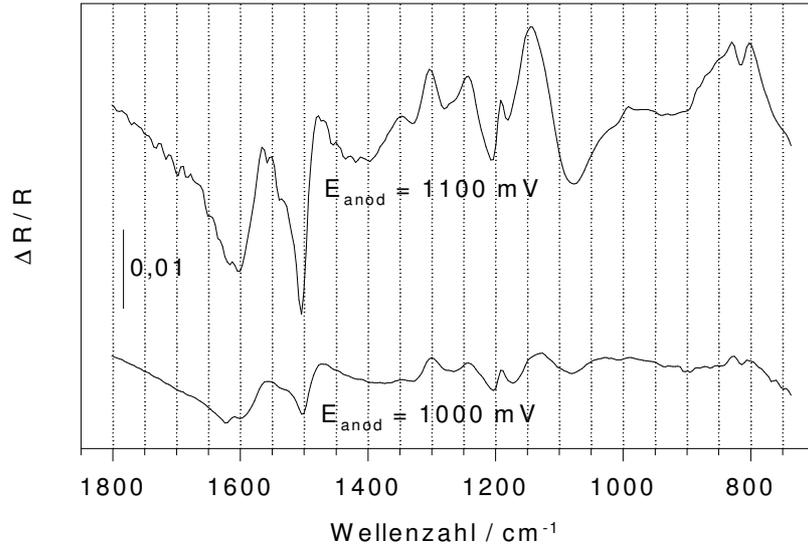


Abb. 40 PAni, Redoxpektren von PAni-Filmen, die bei verschiedenen anodischen Grenzpotentials hergestellt worden sind, ($E_R = 0 \text{ mV}$, $E_M = 800 \text{ mV}$)

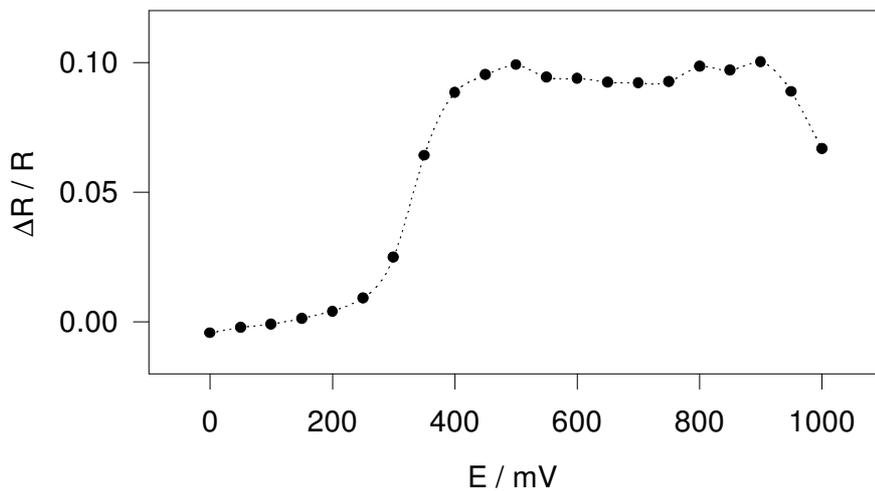


Abb. 41 4255-cm^{-1} -Absorption als Funktion des Elektrodenpotentials, gemessen bei pH 0, Film bei $E_{\text{anod}} = 1000 \text{ mV}$ abgeschieden.

Die bereits erwähnte 4255 cm^{-1} -Absorption nimmt bei $E = 350 \text{ mV}$ steil zu, bleibt dann auf einem Plateau, um bei $E = 900 \text{ mV}$ wieder abzunehmen (Abb. 41). Der Verlauf ist dem der Leitfähigkeit sehr ähnlich. In der Literatur wird diese Absorption als elektronische Anregung freier, beweglicher Ladungsträger erklärt.

Raman-Spektroskopie

In Abb. 42 sind *in situ*-Spektren gezeigt, die während der Abscheidung von Polyanilin auf Platin aufgezeichnet wurden. Zu Beginn der Abscheidung ($t=0$) erkennt man nur einen Peak bei ca. 930 cm^{-1} . Dieser wird durch die Cl-O-Schwingung im Perchloration verursacht. Außerdem erkennt man einen schwachen Peak bei ca. 1000 cm^{-1} . Dies ist das einzige Signal, das durch die Anwesenheit des Monomers in der Elektrolytlösung verursacht wird.

Während der potentiodynamischen PANi-Abscheidung wurden alle 5 min Spektren vom vollständig reduzierten Zustand ($E = 0$ mV) aufgenommen. Dabei treten allmählich zwei Peaks auf: Bei 1200 cm^{-1} tritt eine CC-Deformationsschwingung und bei ca. 1620 cm^{-1} die benzoide Ringschwingung. Die Lage beider Peaks verschiebt sich während der Abscheidung nicht. Schon bei $t = 5$ min befinden sie sich - wenn auch sehr schwach - bei den o.g. Wellenzahlen. In den beiden letzten Spektren ($t = 20$ und 25 min) erkennt man zusätzlich sehr schwache Peaks zwischen 600 cm^{-1} und 900 cm^{-1} , die auf CH-Deformationsschwingungen innerhalb der Polymerketten zurückzuführen sind.

Während der Polymerabscheidung nimmt der Peak bei 930 cm^{-1} (HClO_4) an Intensität ab. Der entstehende Polymerfilm dunkelt die Goldelektrode ab, so daß das in Richtung der Elektrode emittierte Licht nicht mehr vollständig reflektiert wird und somit weniger emittiertes Licht in den Monochromator gelangen kann.

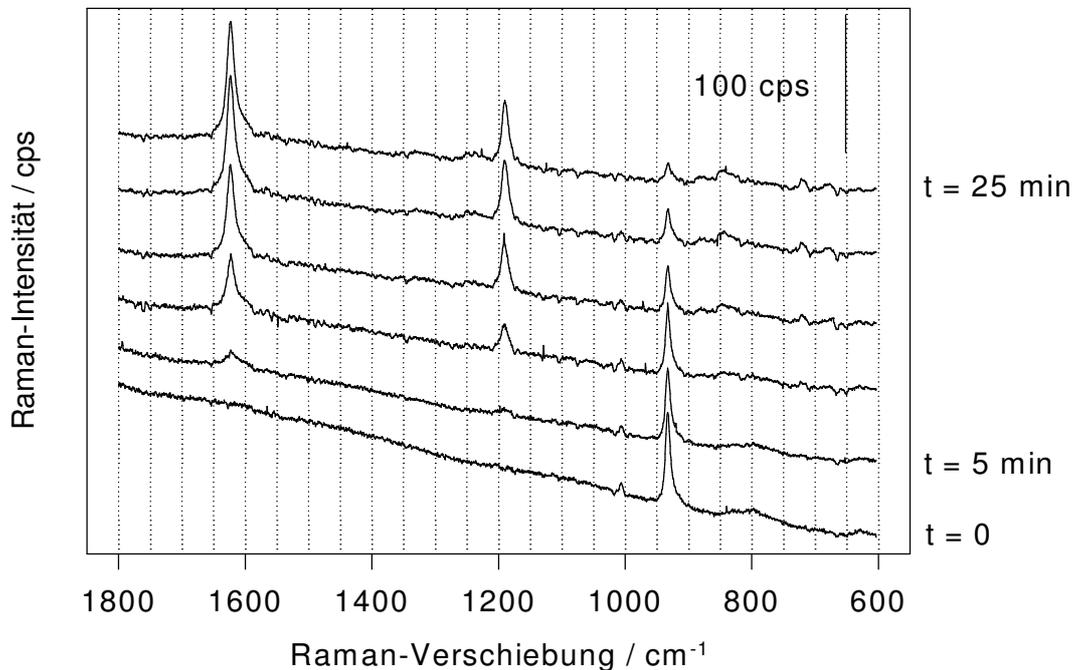


Abb. 42 *In situ*-Raman-Spektren während der Abscheidung von Polyanilin in $0,1\text{ M}$ Anilin / 1 M Perchlorsäure, $\lambda_L = 514\text{ nm}$, $E_{\text{anod}} = 1000\text{ mV}$, $P = 80\text{ mW}$

Nachdem ein ausreichend dicker Film auf der Elektrode abgeschieden war, wurden mit höherer Laserleistung bei verschiedenen Elektrodenpotentialen Spektren aufgenommen, die in Abbildung 43 wiedergegeben sind.

Im reduzierten Zustand erkennt man auf einer zu hohen Wellenzahlen ansteigenden Grundlinie neben der benzoide Ringschwingung (1624 cm^{-1}), der C-N-Valenz in der Polymerkette (1225 cm^{-1}) und der CH-Deformationsschwingung (1188 cm^{-1}) noch mehrere Peaks zwischen 1250 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} , die in der Literatur bisher nicht eindeutig beschrieben sind. Ab $E = 300\text{ mV}$ nehmen die Intensitäten der bisher beobachteten Peaks stark ab; auch die Grundlinie wird flacher. Bei $E = 750\text{ mV}$ sind die Peaks nur noch als sehr schwache Banden erkennbar. Bei $E = 900\text{ mV}$ treten neue Peaks auf. Anstelle der benzoide Ringschwingung bei 1624 cm^{-1} bilden sich zwei Peaks bei 1625 cm^{-1} und 1583 cm^{-1} . Die CH-

Deformationsschwingung liegt jetzt bei 1177 cm^{-1} . Weitere Peaks sind im Anschluß in Tab.4 tabellarisch aufgeführt.

Während die Intensitäten der "benzoiden" Peaks im Potentialbereich zwischen 0 mV und 600 mV abnehmen, entstehen neue Peaks, die durch chinoiden Systeme hervorgerufen werden, nicht im gleichen Potentialbereich, sondern sprunghaft erst ab 750 mV. Daß die benzoiden Systeme direkt zu chinoiden oxidiert werden, ist jedoch unbestritten. Das beobachtbare Verhalten kann man damit erklären, daß die Abnahme der Peakintensität im Bereich 0 mV bis 600 mV nicht von einer Abnahme von benzoiden Systemen durch deren Oxidation verursacht wird, sondern durch veränderte Resonanzbedingungen. Der PAni-Film verändert in diesem Potentialbereich seine Farbe von gelb-grün nach grün-blau. Dabei treten die im vorherigen Kapitel besprochenen neuen elektronischen Übergänge auf und der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang tritt zurück. Oberhalb von 600 mV geschieht dann die eigentliche Oxidation des Polymers, und die "chinoiden" Banden entstehen.

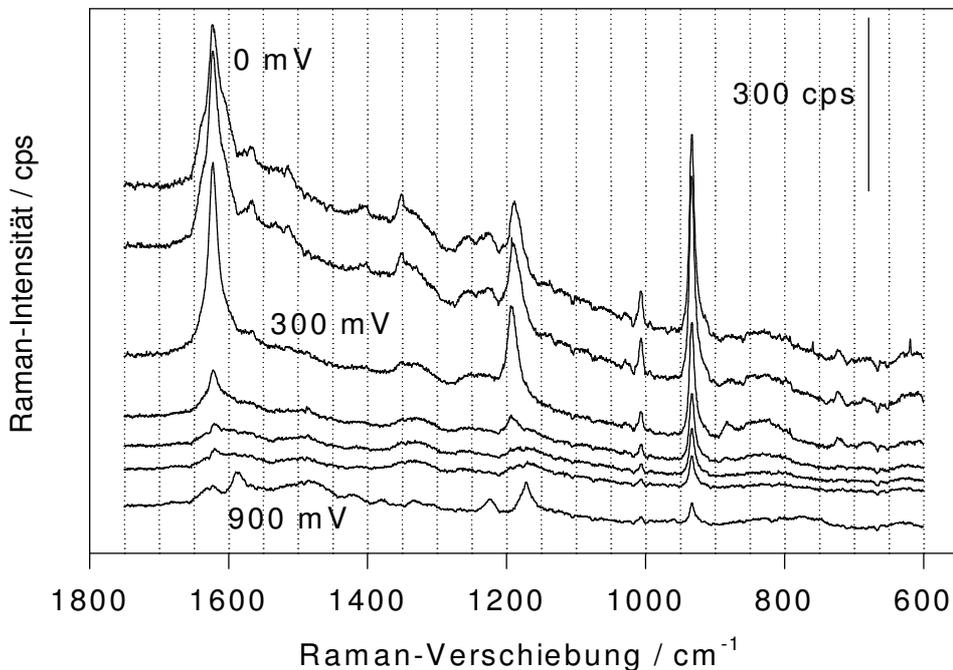


Abb. 43 *In situ*-Ramanspektrum von PAni bei verschiedenen Elektrodenpotentialen, $\lambda_L = 514\text{ nm}$, $P_L = 200\text{ mW}$

Tab.4 Peakzuordnung: Raman-Spektrum von Anilin, *in situ*-Ramanspektren von PAni

Anilin:	PAni, E = 0 mV	PAni, E = 900 mV	Zuordnung: [Wilson-Nr.]
1600	1624	1625	ν Ring, benzoid [8a]
-	1569	-	ν Ring, benzoid [8b]
-	-	1583	ν Ring, chinoid
-	-	1450-1500	ν CN, geschwächt
-	1352	-	?
1276	1260 und 1225	1220	ν C-N, [13]
1142	1188	1177	β CH, [9b]
1014	1007	-	δ CH, [18a]
989	-	-	δ CC, [12]
-	933	933	$\nu_3(\text{F}_2)$, HClO_4

807	-	-	δ CC, [1]
-----	---	---	-----------

Diese Erklärung beschreibt jedoch nur einen Grenzfall. Sie vernachlässigt die Tatsache, daß die neu auftretenden elektronischen Übergänge von durch Oxidation entstandenen neuen, chinoiden Systemen verursacht werden. Beide Effekte treten vielmehr gleichzeitig auf:

- Übergang von benzoiden zu chinoiden Systemen durch anodische Oxidation der Polymerkette
- Veränderung der Resonanzbedingungen durch Farbänderung des polymeren Feststoffes.

Eine Auftragung der Peakintensitäten gegen das Elektrodenpotential und deren Interpretation nur auf Grund von Strukturänderungen (benzoid → chinoid) ist - im Gegensatz zu einigen *in situ*-FTIR-Spektren - bei *in situ*-Raman-Spektren leitfähiger Polymere also nicht möglich.

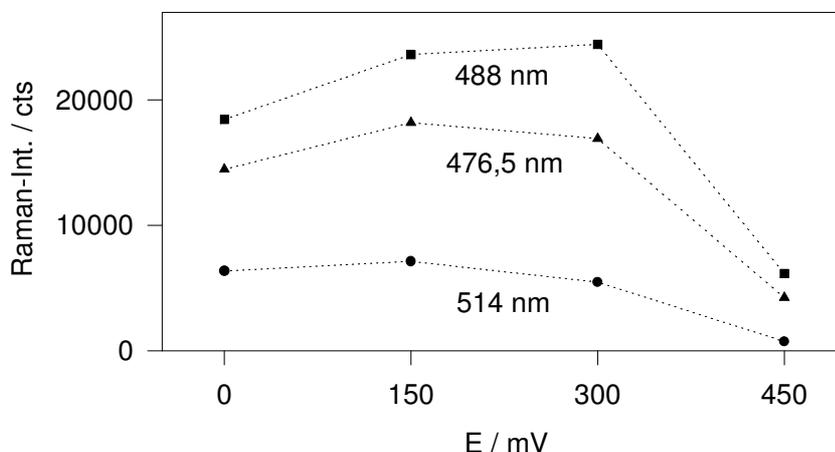


Abb. 44 Verlauf der Raman-Intensität der benzoiden Ringschwingung bei 1625 cm^{-1} gegen das Elektrodenpotential bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Abbildung 44 zeigt, daß durch die veränderten Resonanzbedingungen die Intensität der benzoiden Ringschwingung $8a$ (1625 cm^{-1}) als Funktion des Elektrodenpotentials sogar durch ein Maximum geht. Dieses Verhalten nur auf Grund von Strukturveränderungen im Polymergerüst zu erklären, wäre vom chemischen Standpunkt aus gesehen unsinnig. Die Abbildung zeigt außerdem, daß die Lage des Maximums von der Anregungswellenlänge des Lasers abhängig ist. Allerdings ist hier kein eindeutiger Trend erkennbar. Bei 488 nm liegt das Maximum bei 300 mV, bei höherer und niedrigerer Wellenlänge des Lasers erscheint das Maximum bei 150 mV.

Vermißt man den selben Film bei anderen Anregungswellenlängen, so erhält man im Prinzip die gleichen Spektren, d.h. Peaks bei gleicher Wellenzahl. Es ändern sich jedoch die Intensitätsverhältnisse zwischen Polymerpeaks und Elektrolytpeak. Im reduzierten Zustand gilt: Je kleiner die Anregungswellenlänge wird, desto deutlicher erscheinen die Peaks des Polymers im Verhältnis zu denen von HClO_4 . Sämtliche Spektren des oxidierten Zustandes werden mit abnehmender Anregungswellenlänge undeutlicher.

Poly(ortho-Toluidin), PoTI

Herstellung

Die Abscheidung von PoTI erfolgte auf Edelmetallelektroden potentiodynamisch in 1 M HClO₄ / 0,1 M o-Toluidin. Als anodische Potentialgrenze während der Polymerisierung wurde $E_{\text{anod}} = 1050$ mV gewählt. Auf ITO-Elektroden gelang die Abscheidung eines dünnen, elektrochromen Filmes bei 1100 mV potentiostatisch im o.g. Elektrolyten.

Die jeweils ersten CVs in sauren o-toluidinhaltigen Elektrolyten werden in Abb.45 gezeigt. Man erkennt einen starken anodischen Strom oberhalb von 1000 mV. In 0,01 M o-Toluidinlösung bildet sich ein starkes Strommaximum, das bei einer Scangeschwindigkeit von $v = 10$ mV/s bei 1080 mV liegt und bei höherer Scangeschwindigkeit anodisch zu 1177 mV verschoben ist. Ein zweites schwaches Strommaximum wird bei ca. 1400 mV erreicht. Am ersten Strommaximum wird das Monomer zum Radikalkation oxidiert, am zweiten wird daraus das Diradikal gebildet. In 0,1 M o-Toluidin / 1 M Perchlorsäure sind die Potentiale für beide Oxidationen weiter kathodisch verschoben. Während dieser ersten CVs bildet sich auf der Elektrode ein dünner, grüner Film, der sich jeweils beim kathodischen Rücklauf wieder entfärbt. Außerdem erhält man ab ca. 1200 mV gelbe Schlieren, die von der Elektrode fließen.

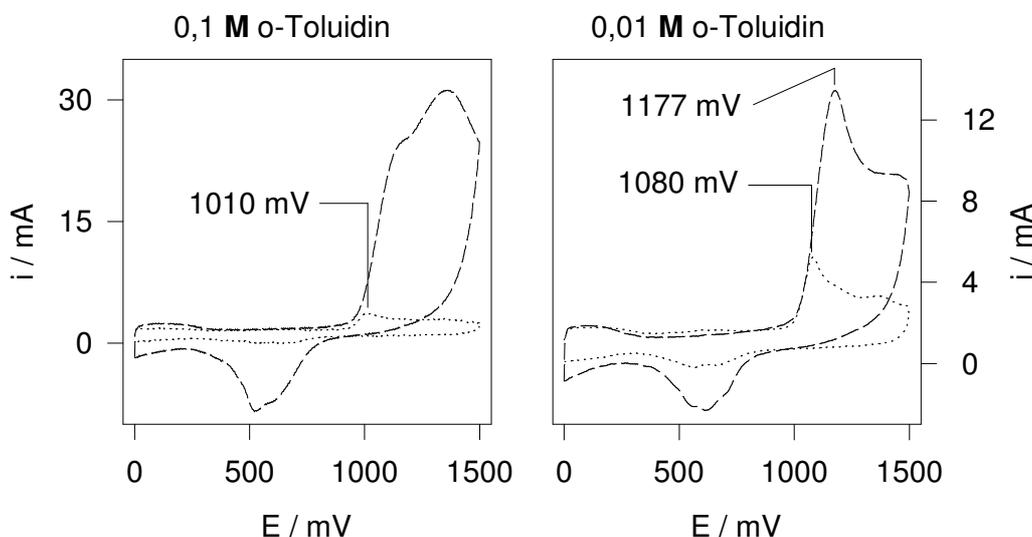


Abb. 45 CVs an Platin in monomerhaltiger 1 M HClO₄, (— = 10 mV/s, --- = 100 mV/s)

Während der potentiodynamischen Abscheidung an Pt wurden einige CVs aufgenommen, die in Abb. 46 dargestellt sind. Bei ca. 340 und ca. 730 mV treten Redoxpaare auf. Um den Einfluß des anodischen Grenzpotentials auf das Polymerwachstum zu ermitteln, wurde PoTI bei $E_{\text{anod}} = \{900;1000;1100\}$ mV auf Platin potentiodynamisch abgeschieden. Anschließend wurde der zeitliche Verlauf des Polymerwachstums graphisch dargestellt. Als Zeitachse diente die Zahl der CVs, als Maß für die *Quantität* des Films diente der Peakstrom der ersten anodischen Oxidation $i_{\text{ox},1}$. Das Polymerwachstum verändert sich in Abhängigkeit vom anodischen Grenzpotential während der Abscheidung sowohl quantitativ als auch qualitativ. Abb. 47 zeigt, daß man bei Verwendung höherer

Potentiale in der gleichen Zeit, bzw. nach gleich viel Zyklen, einen höheren Peakstrom erhält, also mehr elektroaktives Polymer abscheidet. Bei $E_{\text{anod}} = 900$ mV erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen Peakstrom und der Zahl der CVs. Die Kurven bei 1000 mV und 1100 mV weisen eine deutliche Krümmung auf. Die Abscheidungsrate nimmt mit fortschreitender Zeit, bzw. Zyklenzahl ab, man erhält aber bei diesen höheren Grenzpotentialen in gleicher Zeit mehr elektroaktives Polymer.

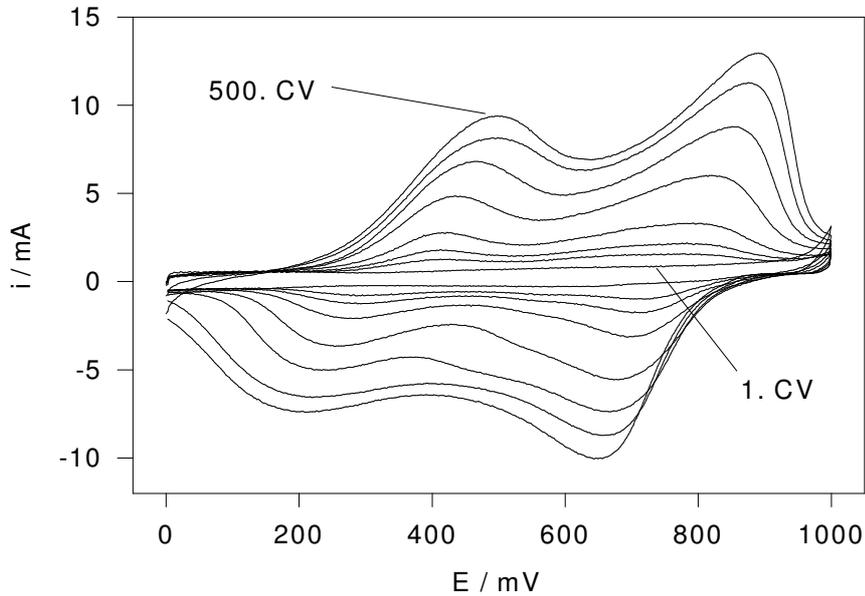


Abb. 46 PoTI / CVs an Platin während der Abscheidung bei $E_{\text{anod}} = 1000$ mV in 0,1 M o-Toludin / 1 M HClO_4

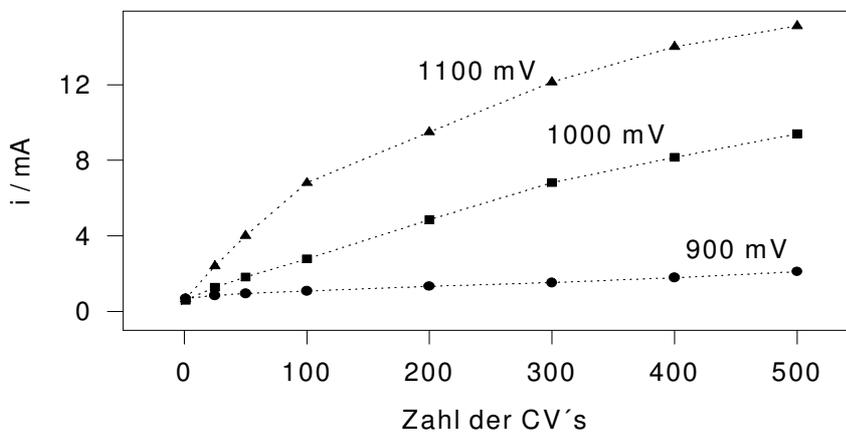


Abb. 47 PoTI / $i_{\text{ox,l}}$ gegen Zahl der CVs bei der potentiodynamischen Abscheidung

Die *qualitativen* Unterschiede im elektrochemischen Verhalten der bei unterschiedlichen anodischen Grenzpotentialen abgeschiedenen PoTI-Filme sind nicht sehr groß. Bei $E_{\text{anod}} = 1100$ mV tritt in den CVs während der Filmabscheidung ein dritter Reduktionspeak auf, dessen Potentiallage zwischen den beiden ursprünglich beobachteten liegt. Im weiteren Verlauf der Filmbildung verschwindet dieser Peak aber wieder, so daß man letztlich beim 500. Zyklovoltammogramm das gleiche Bild erhält wie bei der $E_{\text{anod}} = 1000$ mV, nur mit höheren Strömen, also mit mehr Polymer. Zur Veranschaulichung ist das 100. und 500. CV während der PoTI-Abscheidung mit $E_{\text{anod}} = 1100$ mV in Abb. 48 gezeigt.

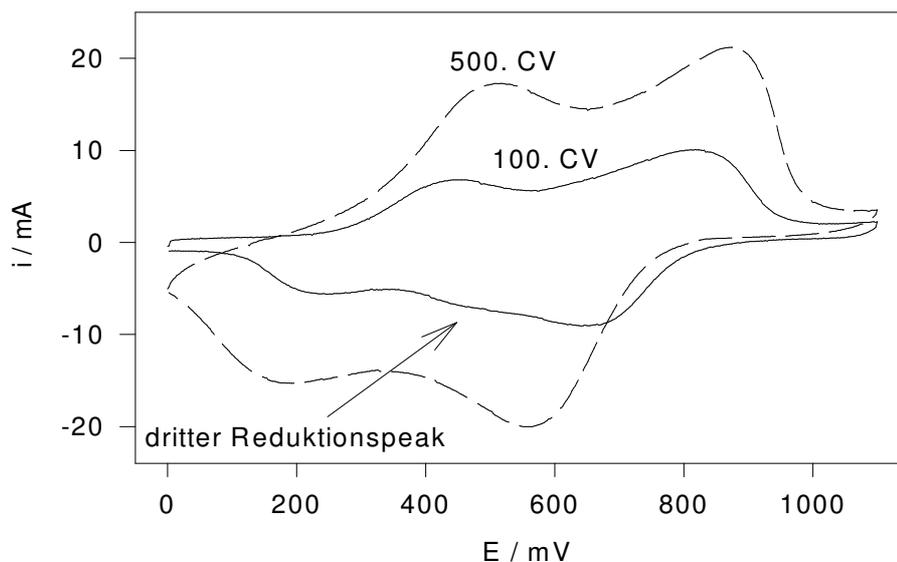


Abb. 48 PoTI / CVs an Pt während der Filmabscheidung bei $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ in $0,1 \text{ M o-Toluidin} / 1 \text{ M HClO}_4$

Charakterisierung:

PoTI ist im entladenen Zustand gelb, wird beim Elektrooxidieren grün und ist bei Potentialen über 900 mV dunkelgrün und über 950 mV dunkelblau. Es haftet auf Edelmetallelektroden sehr gut, so daß sich auch dicke Filme (bis ca. 0,5 mm) abscheiden lassen. Von ITO-Elektroden läßt es sich jedoch schon mit leichtem Wasserstrahl ablösen. Das Polymer ist in Aceton unlöslich.

CV:

Zyklische Voltammogramme in monomerfreier 1 M HClO_4 bei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten ($v = 10; 20; 30 \dots 100 \text{ mV/s}$) sind in Abb. 49 wiedergegeben. Als anodische Potentialgrenze wurde 750 mV gewählt, um eine schonende Behandlung des Polymerfilms zu gewährleisten und Überoxidation auszuschließen. Die Redoxströme steigen mit zunehmender Scangeschwindigkeit deutlich an.

In Abb. 50 sind zyklische Voltammogramme von PoTI in monomerfreien Lösungen bei verschiedenen pH-Werten dargestellt. Es wurde jeweils von 0 bis 850 mV gezykelt. Da bekannt ist, daß leitfähige Polymere bei niedrigeren pH-Werten grundsätzlich stabiler gegenüber Hydrolysereaktionen sind, wurden die Messungen in der Reihenfolge steigender pH-Werte durchgeführt. ($\text{pH } 0 \rightarrow \text{pH } 1,5 \rightarrow \text{pH } 4$). Die polymerbeschichtete Elektrode wurde dabei zunächst mit dem jeweils "neuen" Elektrolyten im entladenen Zustand vorsichtig gespült, dann wurde das CV gemessen. Das jeweils fünfte CV wurde aufgezeichnet. Es zeigt sich sehr deutlich, daß die Elektroaktivität von PoTI mit steigendem pH-Wert abnimmt. Bei pH 0 erkennt man beide Redoxpaare und kann ihnen konkrete Potentiale zuordnen. Bei

höheren pH-Werten kann man keine deutlichen Peaks erkennen, und im gesamten Potentialbereich fließen sehr geringe Ströme.

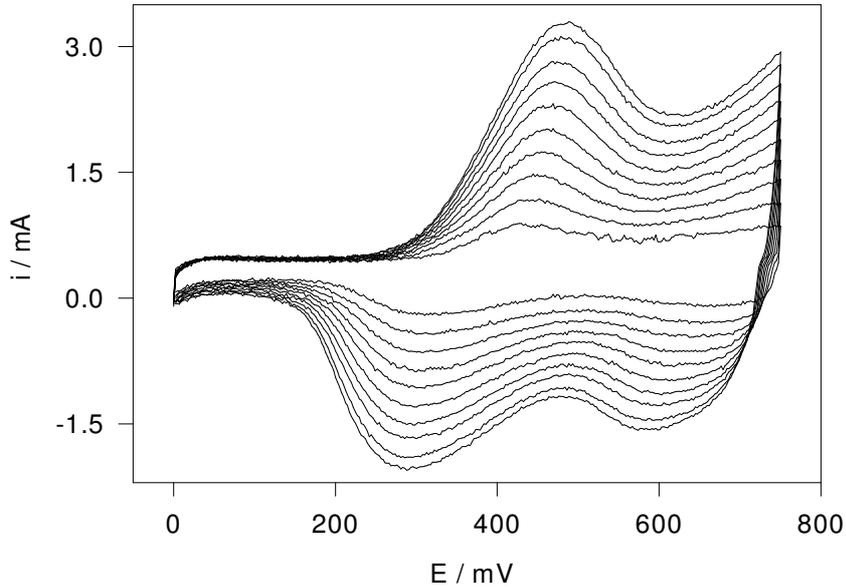


Abb. 49 CVs von PoTI auf Platin bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten in 1 M HClO₄

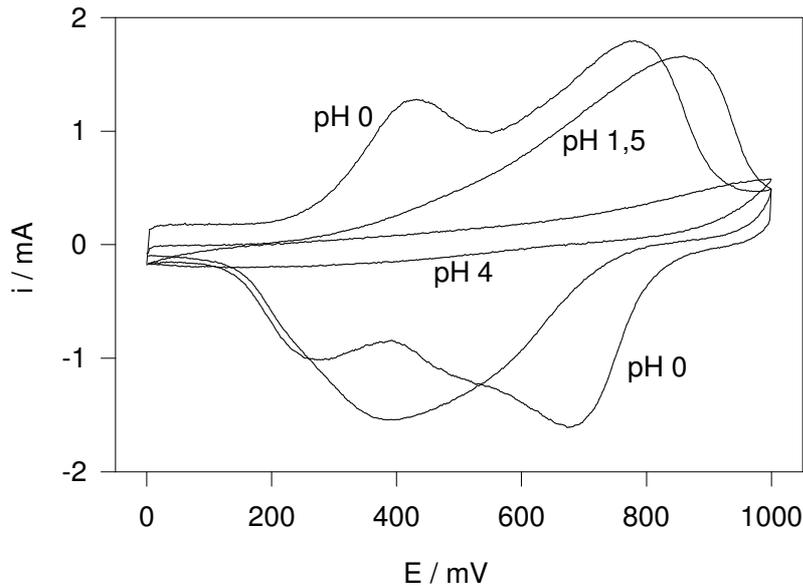


Abb. 50 CVs von PoTI auf Platin bei verschiedenen pH-Werten in monomerfreien Elektrolyten

Zur Untersuchung der Überoxidation eines PoTI-Films wurden in 1 M HClO₄ fortwährend CVs gemessen. Beginnend bei $E_{\text{anod}} = 1000$ mV wurde die anodische Potentialgrenze in 50 mV- bzw. 100 mV-Schritten vergrößert. Nach jeder Potentialaufweitung wurde das 4. Zyklovoltammogramm aufgezeichnet. So wurde bis $E_{\text{anod}} = 1500$ mV verfahren. Anschließend wurde die anodische Potentialgrenze wieder auf 1400 mV zurückgesetzt, und nach weiteren Zykeln wurde das 20. CV aufgezeichnet. In Abb. 51 sind das 1. (A) und das letzte (B) Zyklovoltammogramm gekennzeichnet.

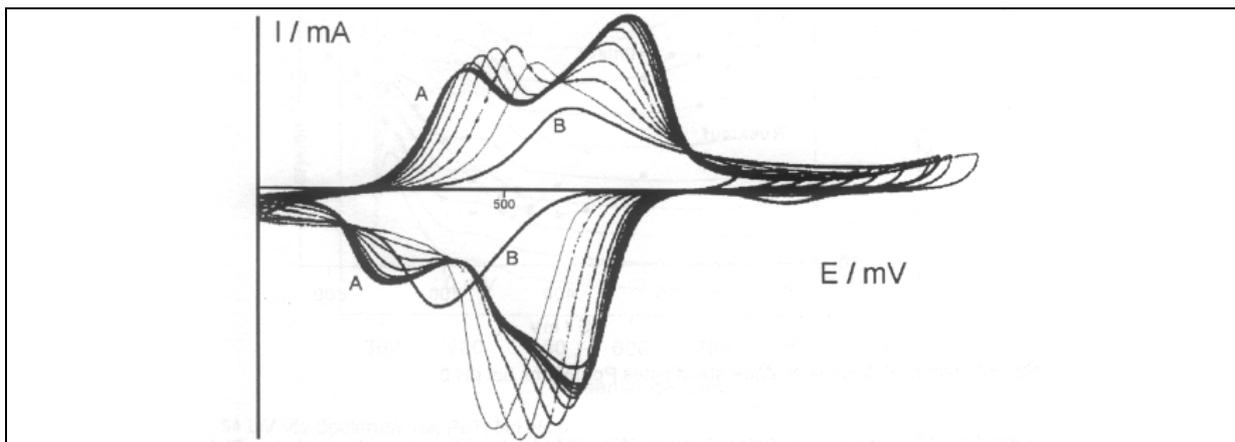


Abb. 51 Zyklovoltammogramme während der Überoxidation von PoTI

Bis $E_{\text{anod}} = 1250 \text{ mV}$ verändert sich das CV nur unwesentlich. Bei höherer anodischer Potentialgrenze veränderte sich das CV drastisch. Der Peakstrom der ersten anodischen Oxidation geht durch ein Maximum und verringert sich danach auf ca. 70 % der ursprünglichen Stromdichte. Die Potentiallage verschiebt sich währenddessen um ca. 200 mV ($430 \text{ mV} \rightarrow 630 \text{ mV}$) in anodische. Der zweite Oxidationspeak, dessen Peakpotential bei ca. 770 mV liegt, verschwindet im Verlauf der Messung fast völlig. Im kathodischen Rücklauf der Zyklovoltammogramme treten ähnliche Beobachtungen auf. Der erste Reduktionspeak (bei 260 mV) verschwindet vollkommen, der Strom des zweiten Reduktionspeak geht durch ein Maximum und nimmt dann stark ab - ungefähr auf 50 % des Anfangswertes. Seine Potentiallage wandert von + 650 mV nach + 370 mV.

Leitfähigkeitsmessungen:

In der Abb. 52 ist das Ergebnis der *in situ* Leitfähigkeitsuntersuchungen an PoTI dargestellt. Der Widerstand der Probe ist logarithmisch gegen das Potential an der Arbeitselektrode aufgetragen. Man erkennt, daß der elektrische Widerstand der Films im Bereich von 0 bis 500 mV um 2,5 Zehnerpotenzen abnimmt. Oberhalb von 550 mV nimmt der Widerstand wieder zu. Im kathodischen Rücklauf ergibt sich ein Minimum bei 400 mV. Die Kurven zeigen ein deutliches, beliebig oft reproduzierbares Hystereseverhalten. Beide Kurven zeigen im Bereich ihrer Minima einen parabelförmigen Verlauf.

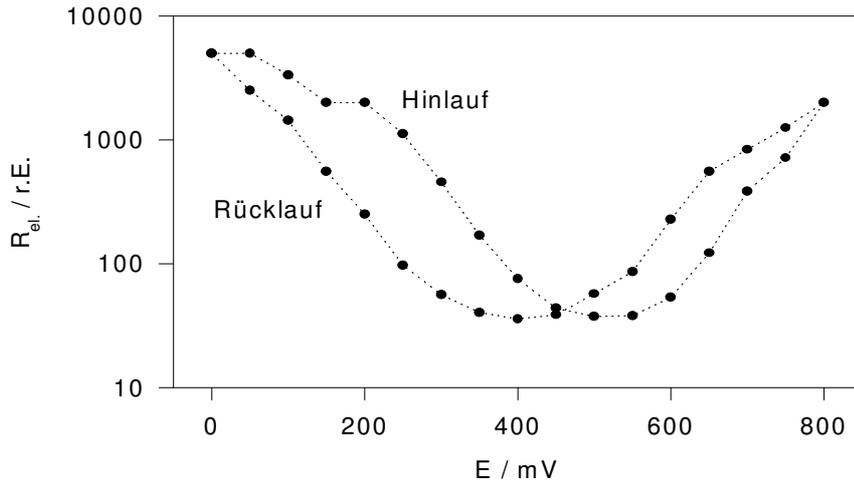
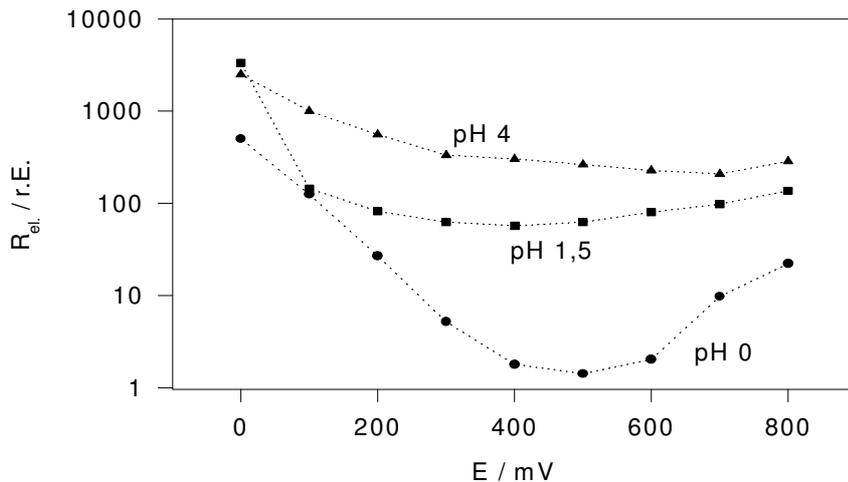


Abb. 52 potentialabhängiger Widerstand eines PoTI-Films bei pH 0

In der Abb. 53 sind die potentialabhängigen Widerstände des Films in monomerfreien Elektrolyten verschiedener pH-Werte dargestellt. Die Widerstände nehmen mit steigendem pH-Wert zu. Die relativen Änderungen der Widerstände mit dem Potential werden mit steigendem pH-Wert kleiner.

Abb. 53 $R_{el.}$ gegen E bei verschiedenen pH-Werten

UV-vis-Spektroskopie

PoTI besitzt eine ausgeprägte Elektrochromie, d.h. eine vom Elektrodenpotential abhängige Farbe. Es liegt daher nahe, UV-vis-Spektren bei verschiedenen Potentialen zu messen. Da man aus den bisherigen elektrochemischen Messungen weiß, daß das Verhalten des Polymerfilms - insbesondere seine Redoxeigenschaften - stark vom pH-Wert abhängen, wurden UV-vis-Messungen bei verschiedenen pH-Werten vorgenommen. Das folgende Bild (Abb. 54) zeigt potentialabhängige UV-vis-Spektren von PoTI in 1 M Perchlorsäure, d.h. bei pH 0. Die Spektren wurden in Richtung steigenden Elektrodenpotentials in 100 mV-Schritten gemessen.

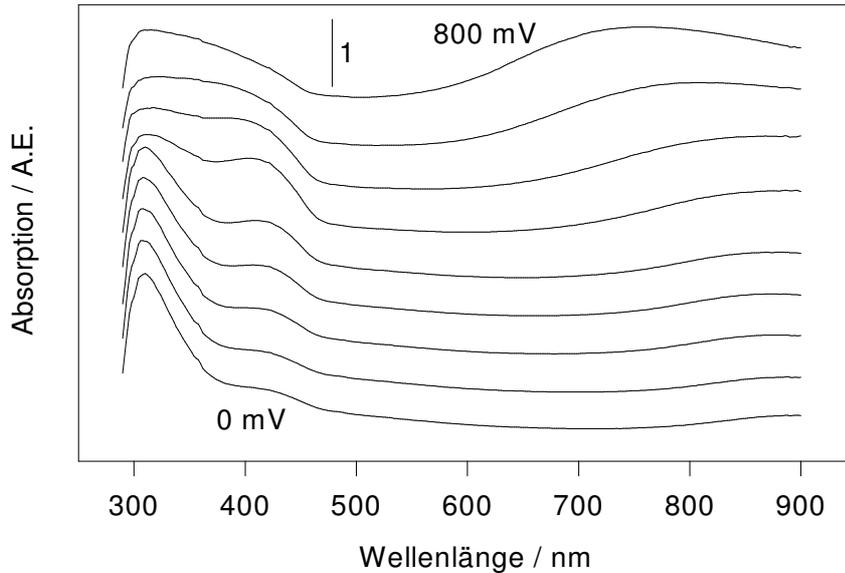


Abb. 54 UV-vis-Spektrum von PoTI bei pH 0

Es treten Absorptionen bei 310 nm, 410 nm und 900 nm auf. Die Bande bei 310 nm, die auf einen aromatischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückzuführen ist, tritt im entladenen Zustand des Polymers (0 mV) mit hoher Extinktion auf. Beim Laden des Polymers auf 800 mV nimmt ihre Intensität ab. Dafür treten jetzt die anderen beiden Banden deutlich in Erscheinung. Die 900 nm-Bande ist sehr breit, ihr Maximum verschiebt sich bei höheren Elektrodenpotentialen, d.h. höherem Oxidationsgrad, in Richtung kleinerer Wellenzahlen; bei 800 mV liegt das Maximum schon bei 760 nm.

Bei pH 1,5 (Abb. 55, links) erhält man fast die gleichen Spektren wie bei pH 0. Die Banden liegen jetzt bei 322 nm, 434 nm und 900 nm. Die UV-vis-Spektren, die sich bei pH 4 ergeben, sind in der rechten Abbildung gezeigt. Im entladenen Zustand (0 mV) tritt lediglich der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 324 nm deutlich in Erscheinung. Beim anodischen Oxidieren des Films tritt eine Bande bei ca. 600 nm auf, sowie ein breites Kontinuum im langwelligeren Bereich. Die Extinktion der 324 nm-Bande nimmt zunächst geringfügig ab. Eine reversible Elektrochromie tritt nicht mehr auf. Hält man das Elektrodenpotential 30 min lang auf 900 mV, so erhält man das in der Abbildung 55 mit X gekennzeichnete UV-vis-Spektrum. Die Bande bei 600 nm wird wesentlich intensiver, ihr Maximum verschiebt sich nach 564 nm. Es handelt sich hierbei um elektronische Übergänge von Hydrolyse- bzw. Überoxidationsprodukten.

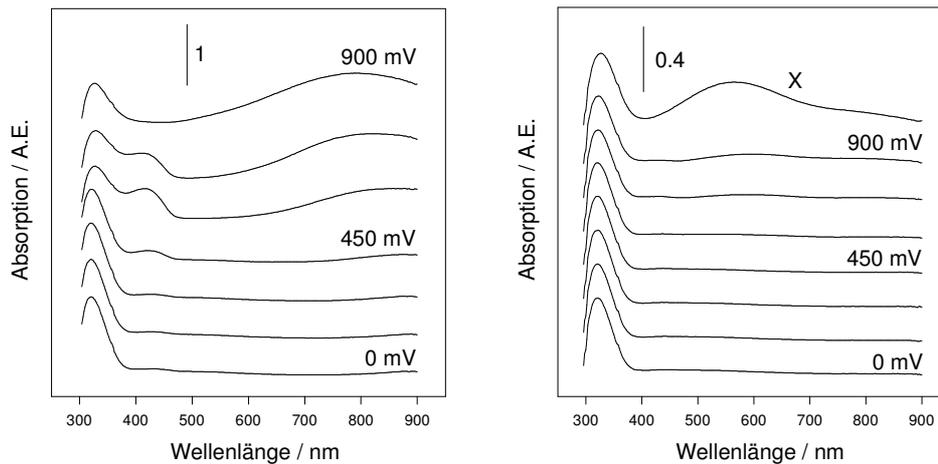


Abb. 55 links: UV-vis-Spektren von PoTI bei pH 1,5; rechts: dito bei pH 4

IR-Spektroskopie

Die FTIR-Spektren von Poly(o-Toluidin) als *ex situ*-Messung ist in Abb. 56 gezeigt. Das Polymer wurde dazu potentiodynamisch auf einer Pt-Elektrode abschieden, bei $E = 0$ mV reduziert, mit Wasser und Aceton gespült, von der Elektrode entfernt und nach Trocknung zu einem KBr-Preßling verarbeitet.

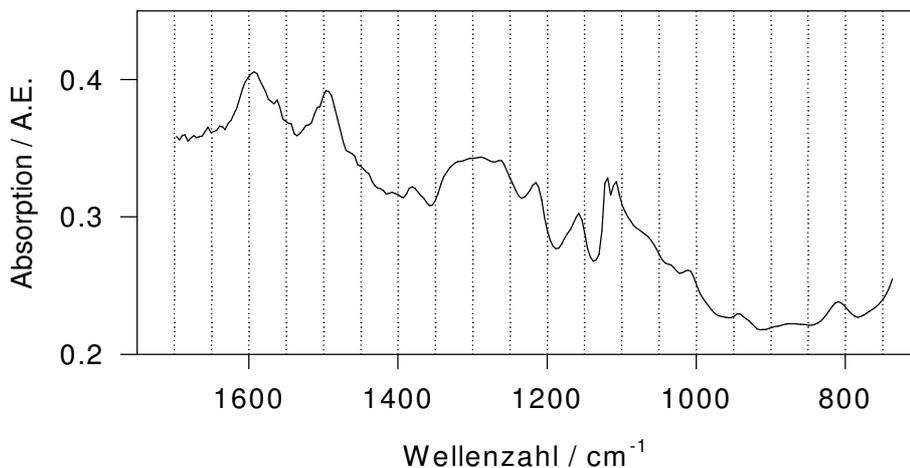


Abb. 56 *Ex situ*-FTIR-Spektrum von Poly(o-Toluidin)

Aufgrund der intensiven grünen Farbe des PoTI/KBr-Preßlings weist das *ex situ*-Spektrum keine gute Grundlinie auf. Die Unterschiede im Absorptionsverhalten zwischen PoTI/KBr-Preßling und reinem KBr, welches als Referenz diente, sind zu groß. Man erkennt u.a. bei ca. 1590 cm⁻¹ die chinoide und bei 1500 cm⁻¹ die benzoide Ringschwingung (siehe Tab. 5). Es liegen also reduzierte und oxidierte Strukturen nebeneinander vor. Dies deutet darauf hin, daß trotz der gründlichen Reduktion des Films bei $E = 0$ mV nicht alle Struktureinheiten reduziert worden sind, oder daß bei der anschließenden Aufarbeitung durch Luftsauerstoff Teiloxidation verursacht worden ist.

In Abb. 57 sind *in situ*-FTIR-Spektren von PoTI im gesamten untersuchten Wellenzahlbereich dargestellt. Der Fingerprintbereich (1750 cm^{-1} bis 750 cm^{-1}) zeigt mehrere deutliche Peaks, und im Bereich hoher Wellenzahlen tritt eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 4255 cm^{-1} auf. Deren potentialabhängiger Verlauf ist in Abb. 60 gezeigt.

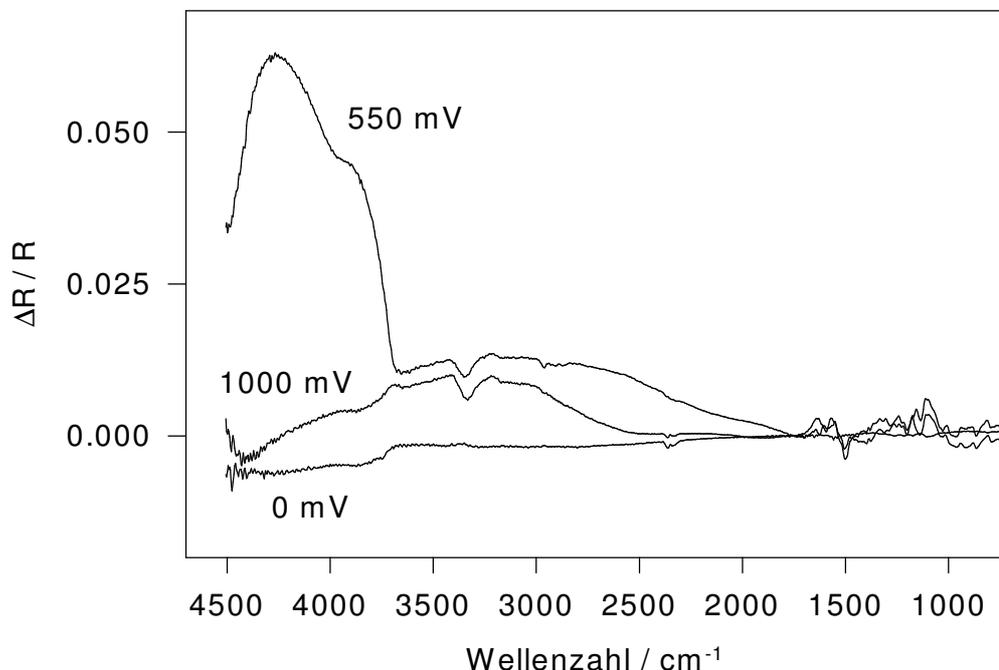


Abb. 57 Redoxspektren von PoTI, pH 0, $E_M = \{0;550;1000\}$ mV

Tab. 5 Peakzuordnung: FTIR-Spektrum von o-Toluidin, *ex situ*- und *in situ*-FTIR-Spektren von PoTI

o-Toluidin	PoTI, <i>ex situ</i>	PoTI, <i>in situ</i> reduzierte Form	PoTI, <i>in situ</i> oxidierte Form	Zuordnung [Wilson-Nr.]
-	-	-	1640	ν C=N
1622	-	-	-	β_s NH ₂
-	ca. 1600	-	1568	ν Ring, chinoid
1499	1496	1500	-	ν Ring, benzoid [19b]
1380	1380	-	-	δ_s CH ₃
-	-	-	1400-1300	ν CN, chinoid
1303	-	-	-	δ Ring, [14]
1273	1215	1225 und 1280	-	ν C-N, [7a]
1200	-	1200	-	δ CC, [13]
-	1157	-	1157	δ CH
1150	-	1130	-	β CH, [9a]
-	1107/ 1119	-	1111	ν_3 (F2) HClO ₄ und δ CH
840	815	866	-	δ CH

Die Spektren im Fingerprintbereich (Abb. 58) zeigen sehr deutlich, daß ab einem Elektrodenpotential von ca. 300 mV aus der Grundlinie einige Peaks in Erscheinung treten. Deren Intensitäten nehmen bis ca. 550 mV kontinuierlich zu. Besonders markant sind der negative Peak der benzoiden Ring-

schwingung [Wilson-Nr. 19a] bei 1500 cm^{-1} sowie ein aufspaltener positiver Peak bei $\approx 1100\text{ cm}^{-1}$, der die Insertion von ClO_4^- -Ionen und das Entstehen einer CH-Deformationsschwingung anzeigt. Der positive Peak bei 1640 cm^{-1} ist auf die C=N-Doppelbindung zurückzuführen. Er tritt erst ab ca. 550 mV auf. Struktureinheiten mit C=N-Doppelbindungen entstehen offensichtlich erst ab diesem Potential. Im Gegensatz dazu sieht man bei $E_M = 450\text{ mV}$ einen positiven Peak bei $\approx 1270\text{ cm}^{-1}$, der bei $E_M = 1000\text{ mV}$ nicht mehr vorhanden ist. Die weitere Zuordnung von Peaks ist in Tab. 5 gegeben.

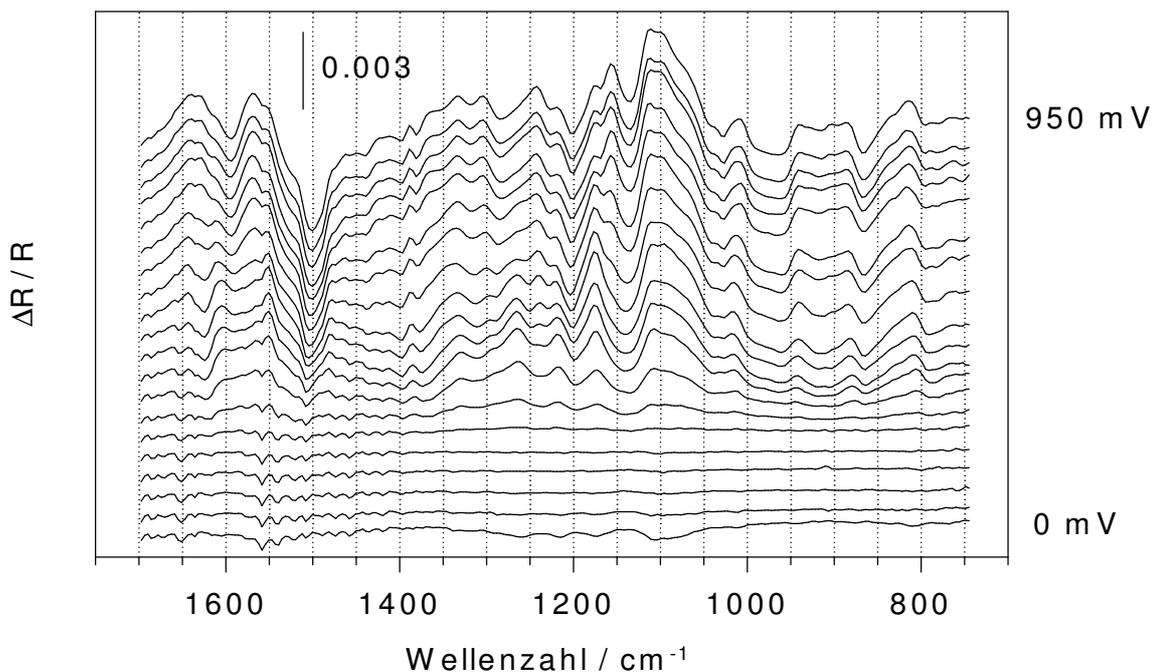


Abb. 58 Redoxspektren von PoTI im Fingerprintbereich, $E_M = \{0;50;100\dots950\}$ mV

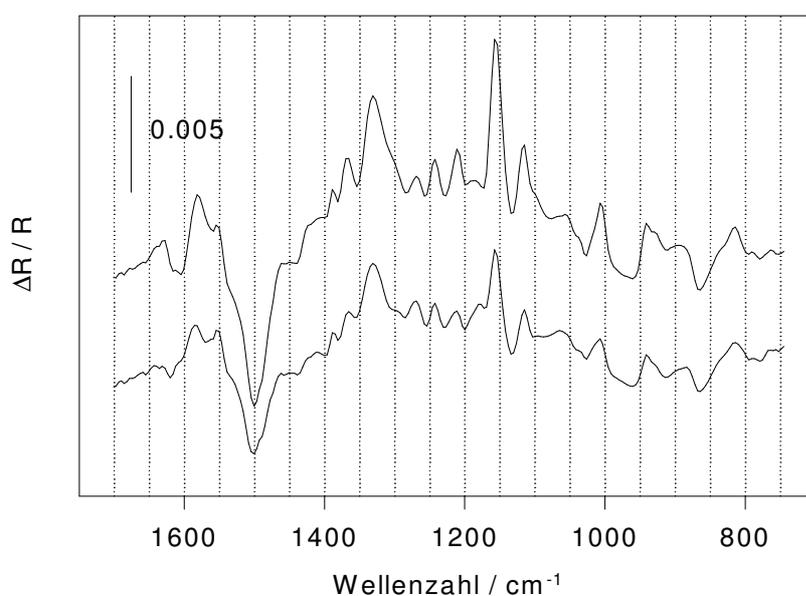


Abb. 59 Redoxspektren von PoTI im Fingerprintbereich bei pH 1,5 in $0,1\text{ M NaHSO}_4$; $E_M = \{400\text{ und }800\}$ mV

Redoxspektren des gleichen Films bei pH 1,5 sind in Abb. 59 gezeigt. Die benzoide Ringschwingung bei 1500 cm^{-1} tritt wieder deutlich in Erscheinung. Die semichinoide CN-Bindung wird durch einen deutlichen positiven Peak bei 1330 cm^{-1} sichtbar. Bei ca. 1150 cm^{-1} erkennt man eine Schwingung des insertierenden Hydrogensulfations. Bedeutende strukturelle Unterschiede gegenüber dem Zustand bei pH 0 treten nicht auf.

Der Potentialverlauf der Intensität der Absorptionbande bei 4255 cm^{-1} (Abb.60) geht durch ein deutliches Maximum und beschreibt damit ein ähnliches Verhalten wie das des elektrischen Widerstandes des gleichen Films.

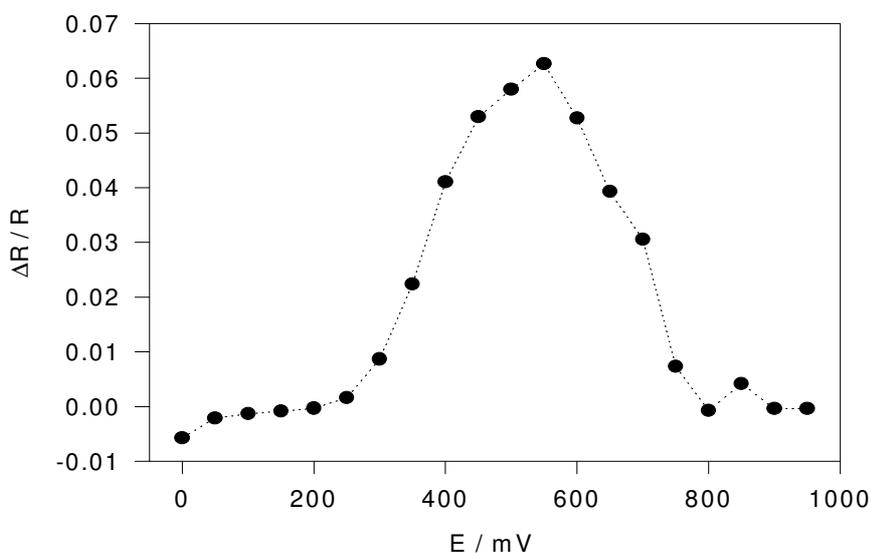


Abb. 60 Intensität der Absorptionbande bei 4255 cm^{-1} gegen das Elektrodenpotential

Raman-Spektroskopie:

Auf der Raman-Elektrode wurde ein PoTI-Film potentiodynamisch abgeschieden. Die anodische Potentialgrenze lag bei 1100 mV. Man erhält nach ca. 120 min einen ausreichend dicken, grünen Film, der sich bei $E = 0\text{ mV}$ fast vollständig entfärbt. *In situ*-Raman-Spektren des PoTI-Films bei einer Anregungswellenlänge von $476,5\text{ nm}$ sind in Abbildung 61 wiedergegeben. Bei 0 mV erkennt man neben dem Elektrolytpeak (930 cm^{-1}) nur die benzoide Ringschwingung bei 1622 cm^{-1} . Bei steigendem Elektrodenpotential bilden sich weitere Peaks zwischen 1000 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} . Die Intensität der benzoiden Ringschwingung nimmt zu, und geht bei 450 mV durch ein Maximum. Hieraus läßt sich ableiten, daß die Peaks zwischen 1000 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} ebenfalls benzoiden Systemen, also dem reduzierten Zustand des Polymers, zuzuordnen sind.

Bei $E = 750\text{ mV}$ treten neue Peaks auf, die bisherigen sind nicht mehr sichtbar. Bei $E = 900\text{ mV}$ nehmen die neuen Peaks an Intensität zu. Im Bereich um 1600 cm^{-1} treten jetzt zwei Peaks auf; der bei 1586 cm^{-1} ist der chinoiden Ringschwingung zuzuordnen, ein zweiter bei 1636 cm^{-1} der C=N-Doppelbindungsvalenz. Bei 1487 cm^{-1} erscheint deutlich ein breiter Peak der geschwächten C=N-

Bindung, wie sie in semichinoiden Systemen auftritt. Ein schwacher Peak bei 1257 cm^{-1} liegt im Bereich der CN-Einfachbindung, ist jedoch nicht eindeutig zuzuordnen. Die Peaks bei 1178 cm^{-1} und 1118 cm^{-1} sind auf Deformationsschwingungen zurückzuführen. Insgesamt ist ein deutlicher Übergang vom benzoiden zum chinoiden Zustand innerhalb der Polymerkette festzustellen.

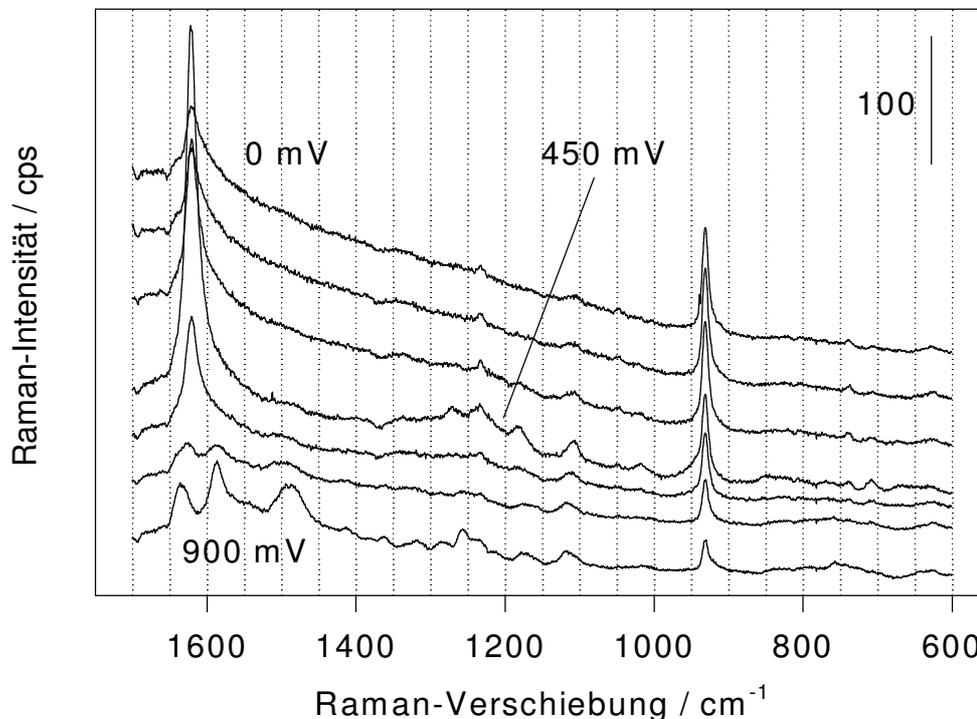


Abb. 61 *In situ*-Raman-Spektren von PoTI, $\lambda_L = 476,5\text{ nm}$, $P = 100\text{ mW}$, $E = \{0,150..900\}\text{ mV}$

Tab. 6 Peakzuordnung zum Raman-Spektrum von *o*-Toluidin und zu *in situ* - Raman-Spektren von PoTI bei $\lambda_L = 476,5\text{ nm}$

ortho-Toluidin	PoTI, E = 0 mV	PoTI, E = 900 mV	Zuordnung, [Wilson-Nr.]
1623	-	-	$\beta_s\text{NH}_2$
-	-	1636	$\nu\text{ C=N}$
1599	1622	-	$\nu\text{ Ring, benzoid, [8a]}$
-	-	1586	$\nu\text{ Ring, chinoid}$
-	-	1487	$\nu\text{ CN, semi-chinoid}$
1395	-	-	$\delta_s\text{ CH}_3$
1283	1270 / 1232	-	$\nu\text{ C-N}$
-	-	1257	?
1215	-	-	$\nu\text{ CH, [13]}$
-	1180	1178	$\delta\text{ CH}$
-	1109	1118	$\delta\text{ CH}$
1048	-	-	$\beta\text{ CH, [18b]}$
-	931	931	$\nu_3\text{ HClO}_4$
760	-	-	$\gamma\text{ CH, [11]}$

Vermißt man den selben Film bei $\lambda_L = 488\text{ nm}$ und bei $\lambda_L = 514\text{ nm}$ so erhält man fast die gleichen Spektren wie bei $\lambda_L = 476,5\text{ nm}$. Die Wellenzahl Lage und die Intensitätsverhältnisse der auftretenden Polymerschwingungen bleiben nahezu konstant.

In situ-Raman-Spektren bei pH 4 sind in Abb. 62 gezeigt. Die geschwächte C=N-Valenzschwingung tritt deutlich schon bei 0 mV und 500 mV in Erscheinung. Bei pH 4 ist der Polymerfilm im "reduzierten" Zustand ($E = 0$ mV) offensichtlich nicht mehr vollständig reduziert.

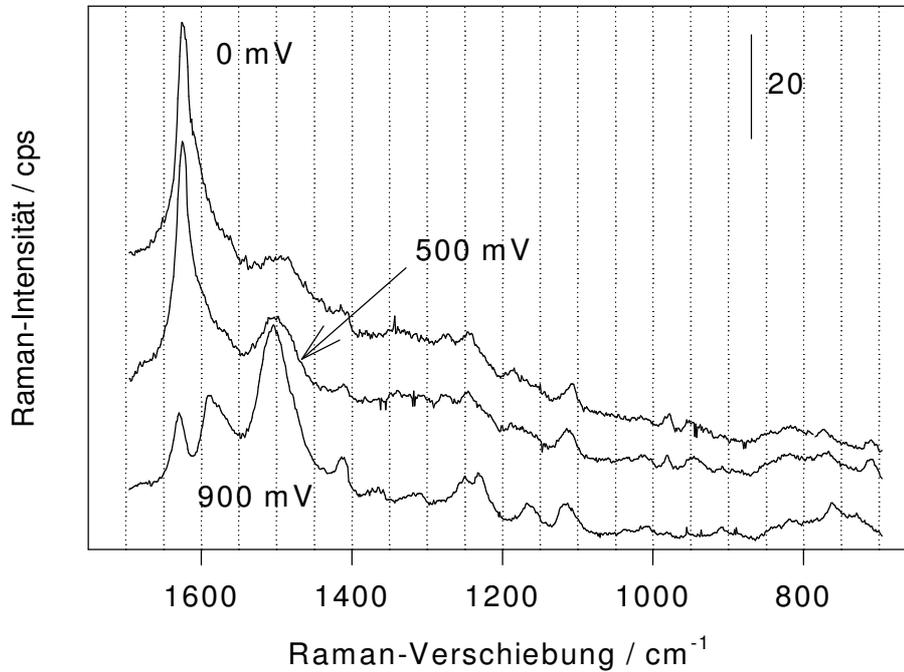


Abb. 62 *In situ*-Raman-Spektren von PoTI bei pH 4, $\lambda_L = 488$ nm, $P_L = 200$ mW, $E = \{0; 500; 900\}$ mV

Poly(meta-Toluidin), PmTI

Herstellung

Die Abscheidung von PmTI erfolgte in Lösungen von 0,1 M Monomer in 1 M HClO₄. Auf Platin- und Goldelektroden gelang die Herstellung eines dünnen Films von PmTI potentiodynamisch. E_{anod} wurde dabei mit 1050 mV gewählt. Auf den ITO-Elektroden konnte ein gut haftender, elektrochromer Film im gleichen Elektrolyten potentiostatisch bei 1100 mV hergestellt werden.

Um die Elektrochemie von sauren m-toluidinhaltigen Lösungen zu beschreiben, und um insbesondere die Potentiale der Radikalkationbildung zu studieren, wurden zunächst CVs an Platin gemessen. Die jeweils ersten Zyklovoltammogramme sind in Abb. 63 wiedergegeben. Oberhalb von ca. 1050 mV erhält man den starken Stromanstieg der Radikalkationbildung. Während des ersten CVs bildet sich ein dünner Film auf der Elektrode sowie blaue Schlieren, die von der Elektrode in die Elektrolyten fließen. Der Film ist elektrochrom; beim anodischen Hinlauf im CV wird er bläulich-violett, beim kathodischen Rücklauf entfärbt er sich wieder und wird hellgelb bis farblos.

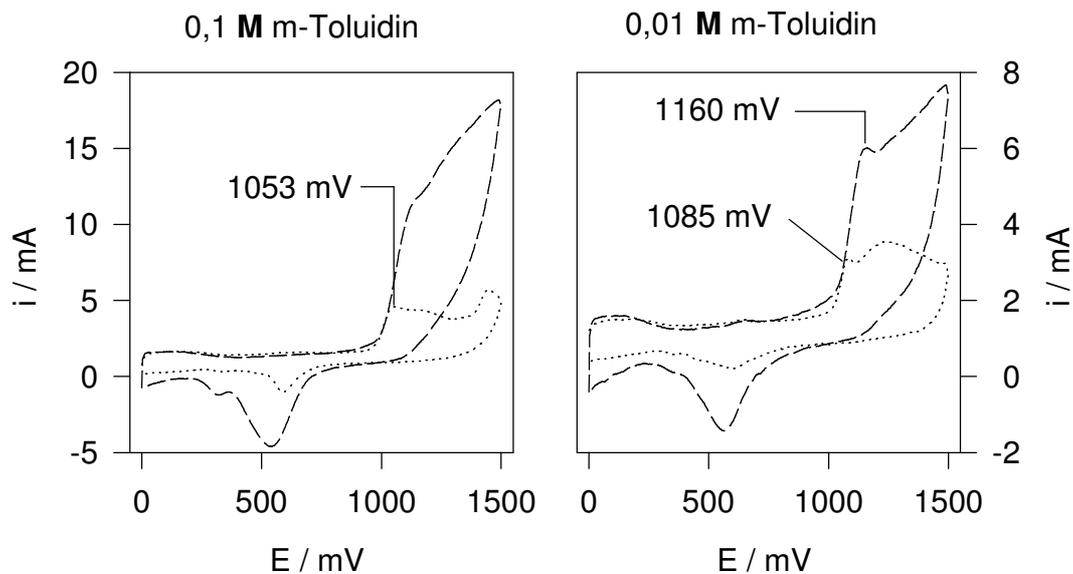


Abb. 63 erste CVs in monomerhaltigen Lösungen, ... = 10 mV/s, --- = 100 mV/s)

Abbildung 64 zeigt einige CVs während der potentiodynamischen Abscheidung von PmTI an Pt. Es treten zwei Redoxpeakpaare - bei 360 und 670 mV - auf, deren Peakströme während der Polymerabscheidung zunehmen und deren Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_{\text{ox,red}}$ mit zunehmender Zyklenzahl und entsprechend dicker werdendem Film größer werden. Um den Einfluß von E_{anod} auf die Polymerbildung zu studieren, wurde Poly(m-Toluidin) bei E_{anod} = {900;1000;1100} mV auf Platin abgeschieden. Abb. 65 zeigt den quantitativen Verlauf des Filmwachstums bei E_{anod} = {900; 1000; 1100} mV als i_{ox,1} gegen die Zahl der Zyklen. Bei 900 mV scheint der zeitliche Verlauf des Wachstums linear zu sein. Bei den höheren Potentialen erhält man gekrümmte Kurven. Bei 1000 mV nimmt die Steigung der Kurve bei zunehmender Zyklenzahl zu. Das Polymerwachstum beschleunigt sich also. Bei 1100 mV erhält man den umgekehrten Fall: Abnahme der Abscheidungsrate mit zunehmender Zyklenzahl.

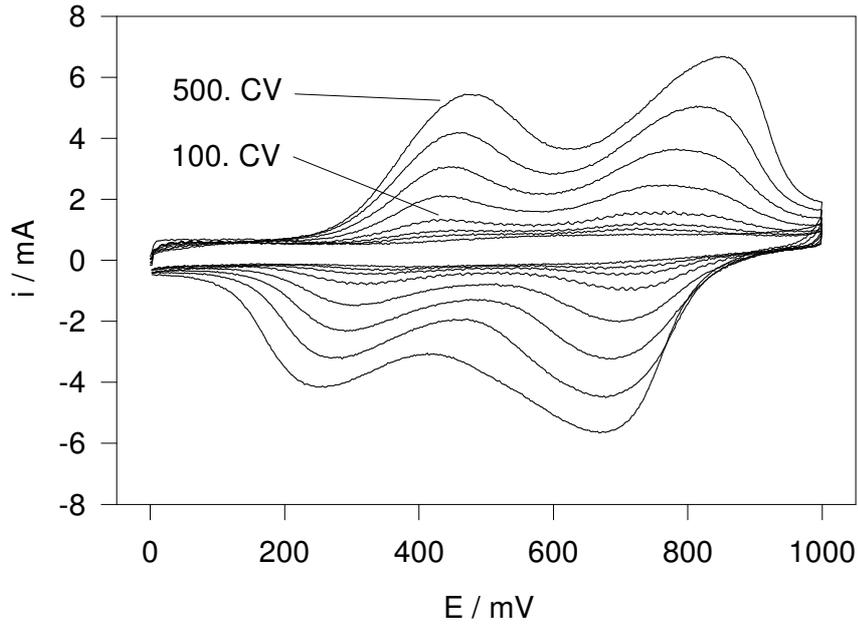


Abb. 64 CVs an Platin während der Abscheidung von PmTI bei $E_{\text{anod}} = 1000 \text{ mV}$ in $0,1 \text{ M m-Toluidin} / 1 \text{ M HClO}_4$, $v = 100 \text{ mV/s}$

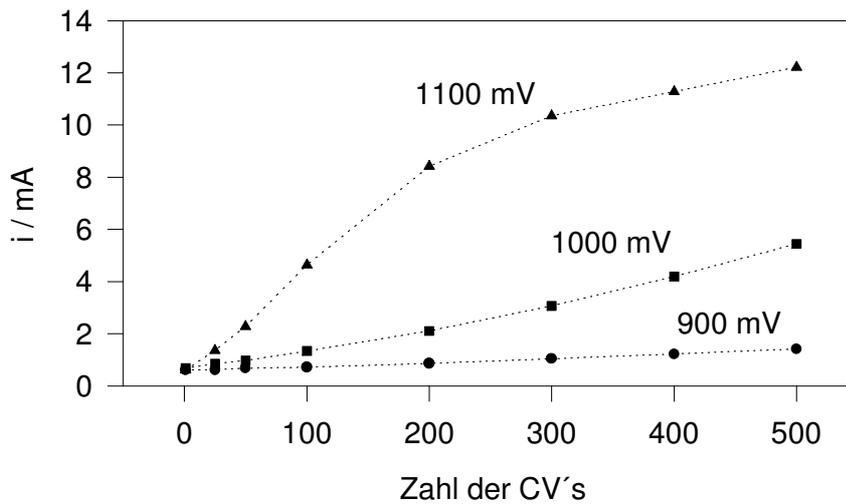


Abb. 65 PmTI / $i_{\text{ox}1}$ gegen Zahl der CVs

Charakterisierung:

PmTI ist im reduzierten Zustand gelb-grün und wird beim reversiblen Oxidieren blau-violett. PmTI ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und läßt sich nur oxidativ mit Peroxyschwefel-säure von Elektroden entfernen.

CV:

Die von einem dünnen Polymerfilm vollständig belegte Goldblechelektrode wurde nach der Polymerisation mit monomerfreier 1 M Perchlorsäure gespült. Es wurden danach Zyklovoltammogramme bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten aufgenommen. Diese sind in der Abbildung 66 wiedergegeben. Zur schonenden Behandlung des Polymers wurde als anodische Potentialgrenze 750 mV gewählt.

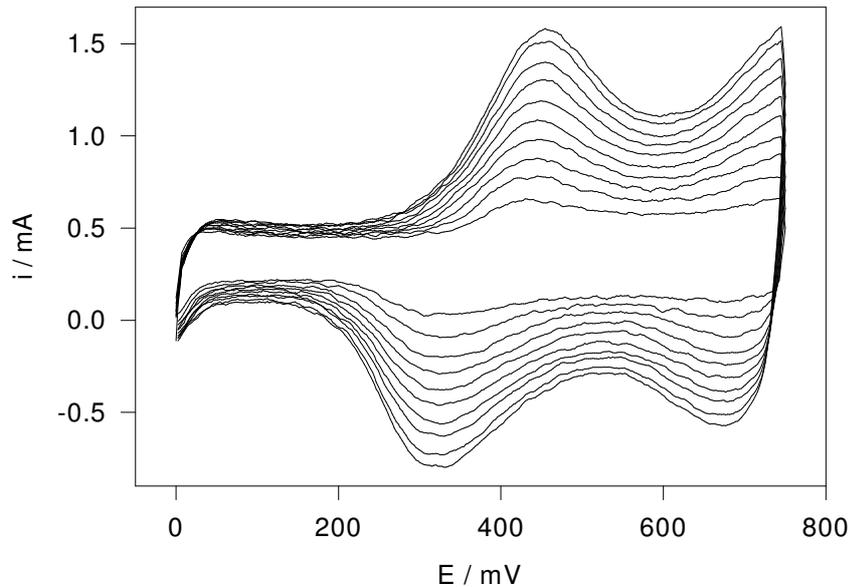


Abb. 66 CVs von PmTI auf Platin bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten ($v = 10; 20 \dots 100$ mV/s) in 1 M HClO_4

Das Redoxverhalten eines PmTI-Films als Funktion des pH-Wertes wurde untersucht, indem in Elektrolyten verschiedener pH-Werte CVs aufgezeichnet wurden. Abbildung 67 zeigt CVs bei pH 0, pH 1,5 und pH 4. Wie bei allen anderen Polymeren wurden die Untersuchungen in der Reihenfolge steigender pH-Werte durchgeführt. Bei pH 0 zeigt sich das Redoxverhalten, welches sich schon während der Polymerisierung ausbildet. Deutliche Redoxpaare treten bei 360 mV und bei 670 mV auf. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Redoxkapazität des Films merklich ab. Schon bei pH 1,5 sind keine ausgeprägten Redoxpeaks erkennbar.

Zur anodischen Überoxidation des Films (Abb. 68) wurden fortwährend CVs gemessen, bei denen die anodische Potentialgrenze in 50 mV-Schritten erhöht wurde. Nach jeder Potentialerhöhung wurde das 4. CV aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Grafik dargestellt. Mit "A" ist das erste CV gekennzeichnet, mit "B" das bei einer anodischen Potentialgrenze von 1500 mV gemessene. Zykelt man anschließend ca. 45 min im zuletzt genannten Potentialbereich, so erhält man schließlich das CV "C". Bei den Oxidationsströmen im anodischen Hinlauf der CVs setzen Veränderungen ab $E_{\text{anod}} > 1200$ mV ein. Es erfolgt eine Abnahme beider Oxidationspeakströme und eine Verschiebung der Peakpotentiale in anodische Richtung. Im letzten CV ("C") erhält man lediglich oberhalb von 1400 mV

einen sehr geringen Oxidationsstrom. Die Reduktionsströme nehmen ebenfalls mit steigender anodischer Potentialgrenze ab. Beide Peaks scheinen sich zu einem neuen zu vereinigen, der sein Maximum bei ca. 100 mV hat. Betrachtet man in CV "B" den Oxidationspeak bei 800 mV und den Reduktionspeak bei 100 mV als ein Redoxpaar, so fällt die außerordentlich große Peakpotentialdifferenz auf. Dies läßt auf ein sehr langsames Redoxsystem schließen oder auf eines, bei dem in einem Schritt mehrere Elektronen übertragen werden.

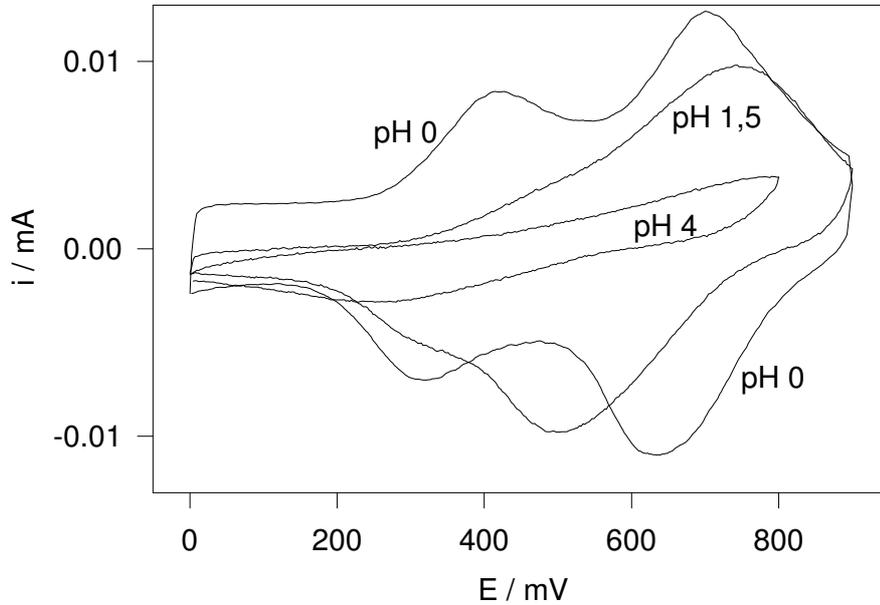


Abb. 67 CVs von PmTI bei verschiedenen pH-Werten, $v = 100 \text{ mV/s}$

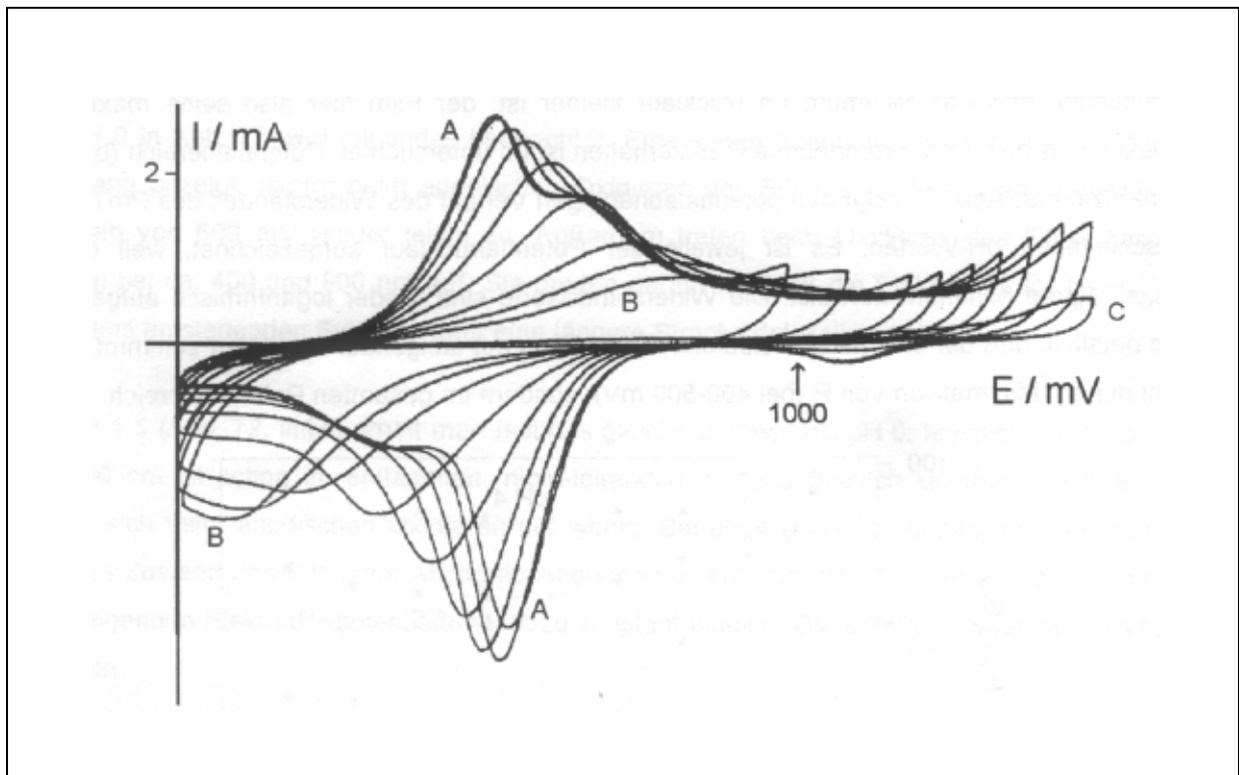


Abb. 68 Anodische Überoxidation von PmTI in 1 M HClO_4 , $v = 100 \text{ mV/s}$

Leitfähigkeitsmessungen:

Innerhalb von 48 Stunden konnte auf der Leitfähigkeitselektrode ein PmTI-Film abgeschieden werden, welcher die Kontakte der Elektrode überwachsen hat. Die folgende Grafik (Abb. 69) zeigt den potentialabhängigen Widerstand des Polymerfilms.

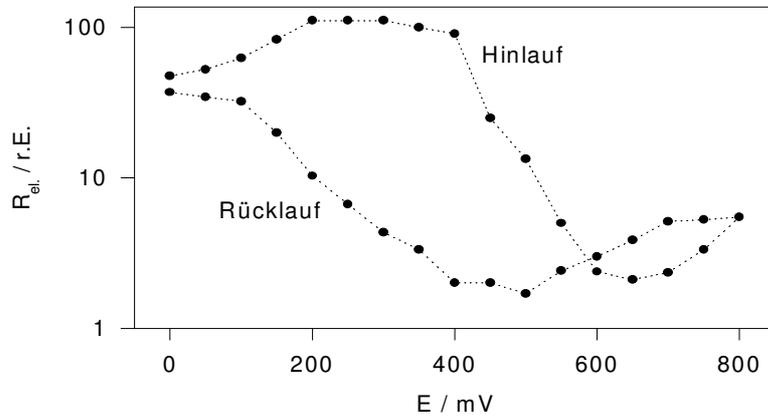


Abb. 69 PmTI / elektrischer Widerstand R_{el} gegen Elektrodenpotential bei pH 0

Im anodischen Hinlauf erhält man ein Minimum des elektrischen Widerstandes bei ca. 650 mV. Bei höheren Potentialen nimmt der Widerstand wieder zu. (Zur schonenden Behandlung des Films wurde nur bis 800 mV gemessen.) Im kathodischen Rücklauf nimmt der Widerstand wieder ab und erreicht sein Minimum bei ca. 500 mV. Es liegt ein deutliches Hystereseverhalten vor. Außerdem ist zu beobachten, daß das Minimum im Rücklauf kleiner ist, der Film hier also seine maximale Leitfähigkeit aufweist. Das beschriebene R-E-Verhalten ist im untersuchten Potentialbereich (bis 800 mV) reproduzierbar. Abb. 70 zeigt den potentialabhängigen Verlauf des Widerstandes des PmTI-Films bei verschiedenen pH-Werten. Es ist jeweils der Potentialrücklauf aufgezeichnet, weil dieser das ausgeprägtere Minimum aufweist. Die Widerstandswerte sind wieder logarithmisch aufgetragen. Es wird deutlich, daß der elektrische Widerstand des Films mit steigendem pH-Wert zunimmt. Und zwar nicht nur am Minimalwert von R (bei 400-500 mV), sondern im gesamten Potentialbereich.

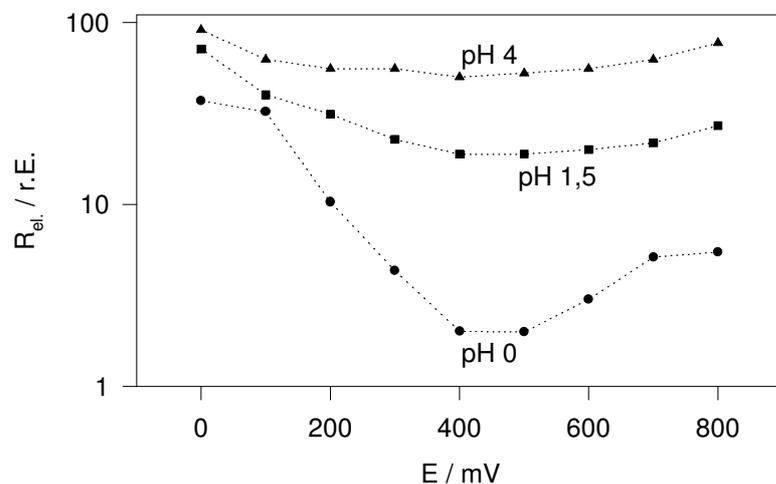


Abb. 70 PmTI, elektrischer Widerstand R gegen Elektrodenpotential bei verschiedenen pH-Werten

UV-vis-Spektroskopie:

Um die Elektrochromie des Polymerfilms quantitativ beschreiben zu können, wurden UV-vis-Spektren in Elektrolyten verschiedener pH-Werte und bei verschiedenen Potentialen von einer PmTI-beschichteten ITO-Elektrode aufgenommen. Es sind die Spektren bei pH 0, pH 1,5 und pH 4 in monomerfreien Lösungen gezeigt.

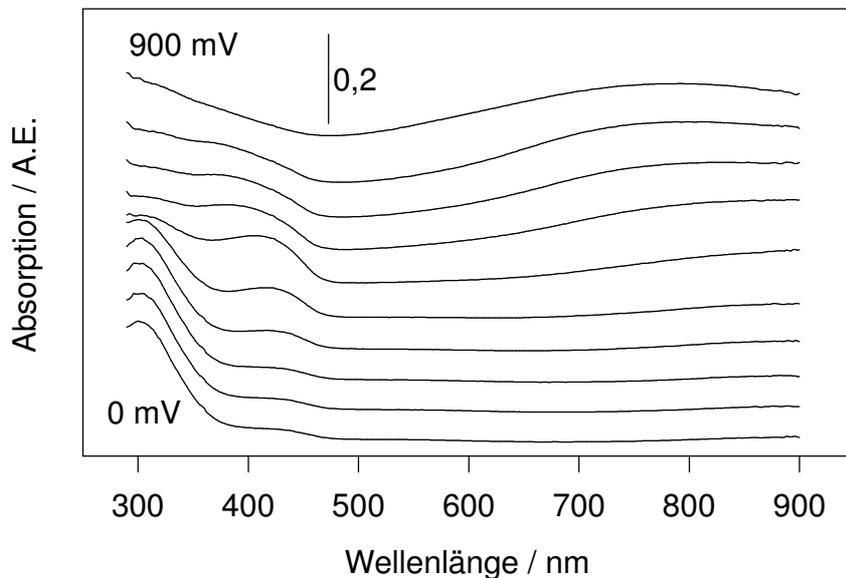


Abb. 71 UV-vis-Spektrum von PmTI bei pH 0

Bei pH 0 in Abb. 71 wird folgendes beobachtet: Eine starke Absorption bei 300 nm, die den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang anzeigt, nimmt beim anodischen Oxidieren des Films bis 600 mV an Intensität ab und oberhalb von 600 mV wieder leicht zu. Außerdem treten beim Oxidieren des Films Absorptionsbanden bei ca. 400 und 900 nm auf. Sie deuten darauf hin, daß die Elektronen der beim Oxidieren des Films entstehenden Systeme über eine längere Strecke delokalisiert sind.

Bei pH 1,5 (Abb. 72, links) erhält man fast das gleiche Bild wie bei pH 0; lediglich die Absorption bei ca. 400 nm ist schon im entladenen, nicht-leitenden Zustand deutlich sichtbar und ihre Intensität ändert sich beim anodischen Oxidieren nur wenig. Bei pH 4 (Abb. 72, rechts) treten schon im entladenen Zustand des Polymers Absorptionsbanden bei 310, 425 und 850 nm auf, deren Intensitäten bei steigenden Elektrodenpotentialen nahezu konstant bleiben. Die Elektroaktivität ist fast vollständig verloren.

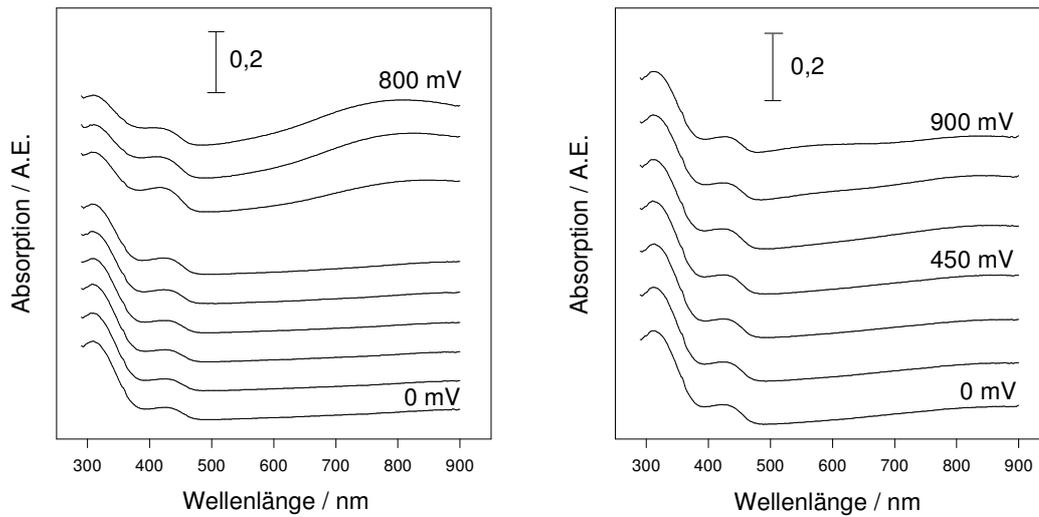


Abb. 72 UV-vis-Spektren von PmTI bei pH 1,5 (links) und pH 4 (rechts)

FTIR-Spektroskopie:

Im FTIR-Redoxspektrum von PmTI (Abb. 73) erkennt man neben einigen positiven und negativen Peaks im Fingerprintbereich ($1800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) ein breites Absorptionskontinuum oberhalb von ca. 3500 cm^{-1} . Außerdem ist eine CO_2 -Bande bei ca. 2300 cm^{-1} erkennbar, die in fast allen Redoxspektren auftritt.

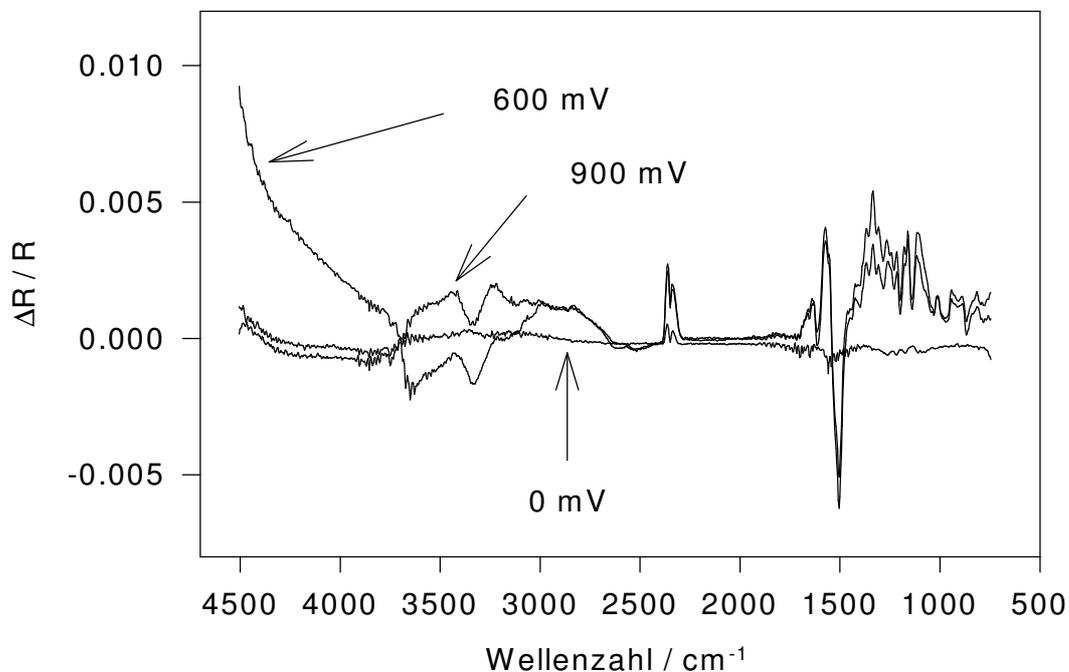


Abb. 73 *In situ*-FTIR-Redoxspektren von PmTI im gesamten untersuchten Wellenzahlbereich, $E_M = 600$ u. 900 mV in 1 M HClO_4

Bei ca. 3300 cm^{-1} tritt eine Bande mit negativer Absorptionsänderung auf, d.h. Abnahme der Bandenintensität bei der Oxidation von PmTI. Im Vergleich zu den Fingerprintpeaks ist diese sehr breit. Die Lage der Bande läßt jedoch vermuten, daß es sich um eine NH-Streckschwingung handelt. Abbildung 74 zeigt anhand von drei Redoxspektren den Fingerprintbereich als Ausschnitt. Im Spektrum bei $E_M = 1000\text{ mV}$ sind einige markante Peaks gekennzeichnet: U.a. die C=N-Doppelbindung bei 1641 cm^{-1} , die benzoide Ringschwingung bei 1505 cm^{-1} und die chinoide Ringschwingung bei 1572 cm^{-1} . Das Spektrum bei $E_M = 250\text{ mV}$ weist durch den positiven Peak bei 1572 cm^{-1} und den negativen Peak bei 1505 cm^{-1} bereits den Übergang von benzoiden zu semichinoiden Strukturen auf, die C=N-Doppelbindung tritt jedoch erst bei höheren Potentialen in Erscheinung. Wie schon beim PoTI ist dies auch hier ein Hinweis darauf, daß die Oxidation der Polymerkette von der benzoiden Form aus in zwei Teilschritten erfolgt.

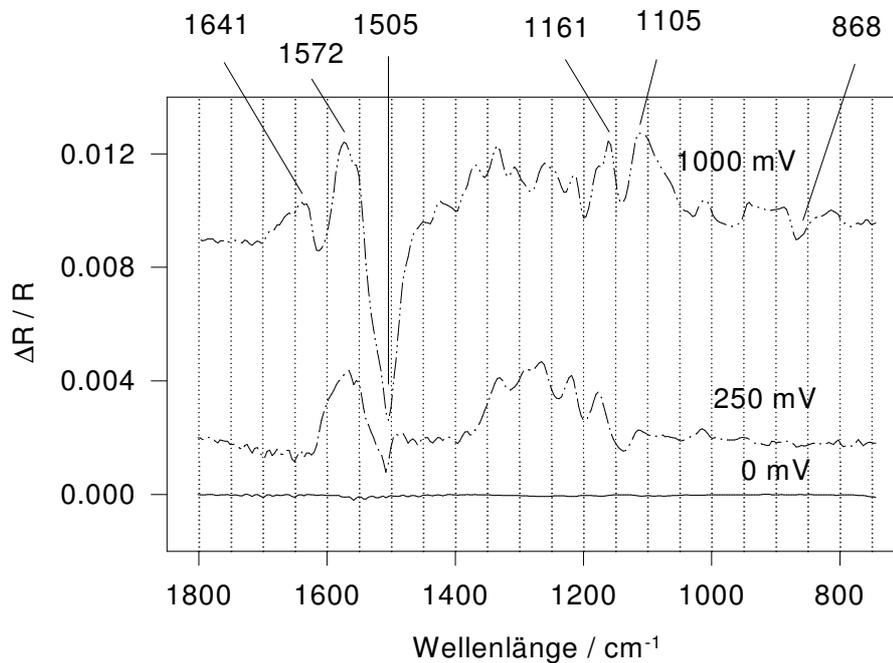


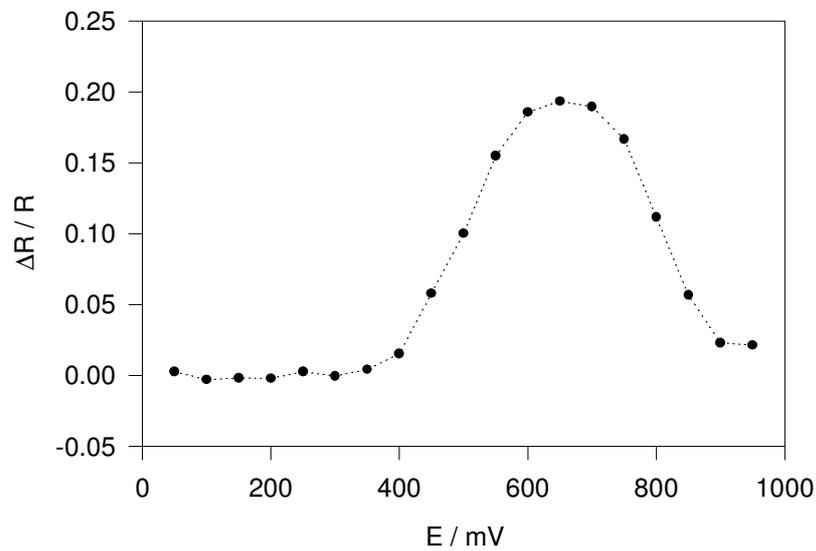
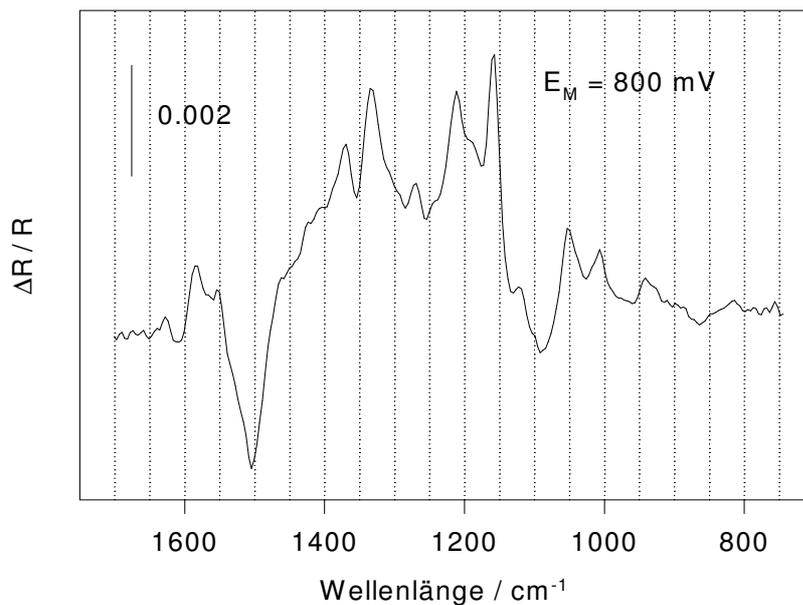
Abb. 74 Fingerprintbereich der Redoxspektren von PmTI bei pH 0, $E_M = \{0;250;1000\}$ mV; die Wellenzahlen einiger Peaks sind eingezeichnet.

In Tabelle 7 ist eine Zuordnung der Peaks zu Molekülschwingungen gegeben. Die Größe des Absorptionskontinuums läßt sich gegen das Elektrodenpotential auftragen (Abb. 75). Es zeigt sich, daß das bei 650 mV ein Maximum durchlaufen wird. An diesem Potential hat der PmTI-Film seine maximale elektrische Leitfähigkeit.

Nach Elektrolytwechsel wurden Redoxspektren bei pH 1,5 und bei pH 4 aufgezeichnet. Nachfolgend sind in Abb. 76 und Abb. 77 jeweils die Spektren bei $E_M = 800\text{ mV}$ dargestellt. Bei beiden pH-Werten treten weiterhin die charakteristischen Peaks der benzoiden (1500 cm^{-1}) und chinoiden (1572 cm^{-1}) Ringschwingungen auf. Die Insertion von Sulfationen erkennt man an einem deutlichen positiven Peak bei ca. 1200 cm^{-1} . Der starke negative Peak bei ca. 1100 cm^{-1} ist auf die Abnahme einer CH-Deformationsschwingung zurückzuführen.

Tab. 7 Peakzuordnung: FTIR-Spektrum von m-Toluidin und FTIR-Redoxpektren von PoTI bei pH 0

meta-Toluidin:	PmTI, reduzierte Form	PmTI, oxidierte Form	Zuordnung, [Wilson-Nr.]
-	-	1641	ν C=N
1620	-	-	β_s NH ₂
1593	-	-	ν Ring, benzoid, [8a]
-	-	1572	ν Ring, chinoid
1495	1505	-	ν Ring, benzoid, [19a]
-	-	1400-1300	ν CN, semi-chinoid
1293	1280 / 1230	-	ν C-N, [13]
1168	-	1161	β CH, [9a]
-	-	1105	ν_3 (F ₂) HClO ₄
868	871	-	β CH, [17b]

Abb. 75 PoTI / 4500-cm⁻¹-Absorptionskontinuum gegen ElektrodenpotentialAbb. 76 FTIR-Redoxspektrum von PmTI bei pH 1,5; E_M = 800 mV

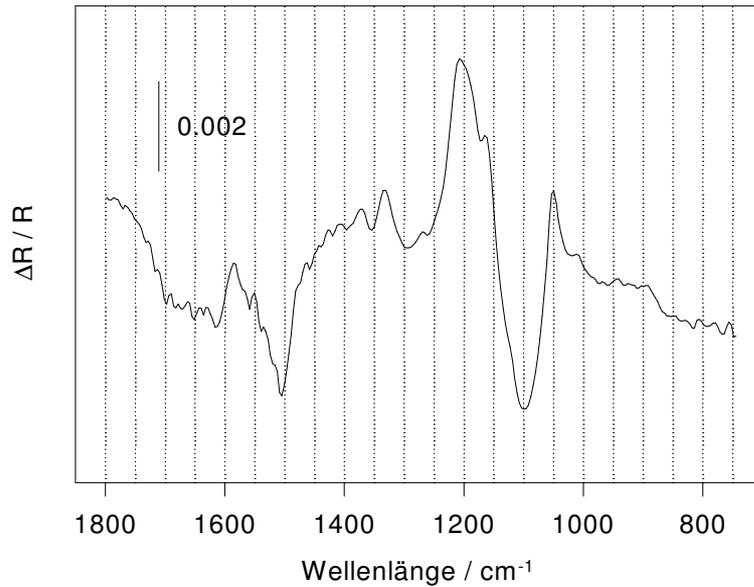


Abb. 77 FTIR-Redoxpektrum von PmTI bei pH 4, $E_M = 800$ mV

Raman-Spektroskopie:

Der auf der Raman-Elektrode abgeschiedene PmTI-Film wurde in monomerfreier 1 M HClO_4 mit verschiedenen Anregungswellenlängen vermessen. Da beim Polymer nur im Fingerprintbereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} Banden auftreten, wurde nur dieser Wellenzahlenbereich zur Auswertung herangezogen. In Abb. 78 werden die potentialabhängigen *in situ*-Ramanspektren von PmTI bei $\lambda_L = 476.5$ nm gezeigt.

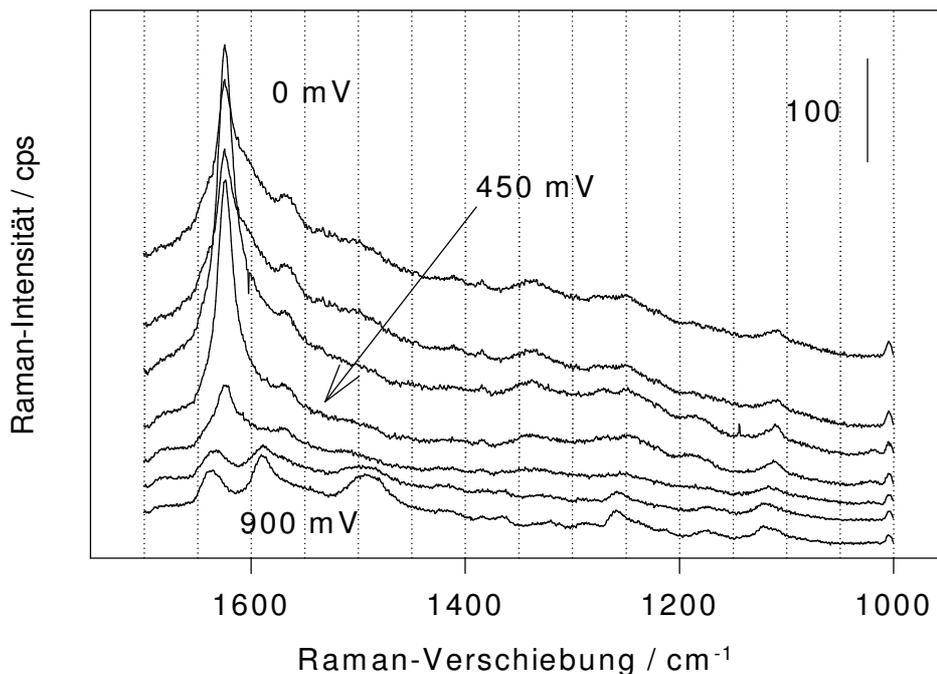


Abb. 78 *In situ*-Raman-Spektrum von PmTI, $\lambda_L = 476,5$ nm, $P_L = 140$ mW, $E = \{0,150,300..900\}$ mV

Tab. 8 Peakzuordnung zum Raman-Spektrum von m-Toluidin und zu *in situ*-Raman-Spektren von PmTI, $\lambda_L = 476,5$ nm

meta-Toluidin	PmTI, E = 0 mV	PmTI, E = 900 mV	Zuordnung, [Wilson-Nr.]
-	-	1638	ν C=N
1620	-	-	β_s NH ₂
?	1625	-	ν Ring, benzoid, [8a]
-	-	1590	ν Ring, chinoid
-	-	1495	ν CN, semichinoid
1395	1340 ?	-	δ CH ₃
1305	1250	-	ν C-N
-	-	1258	?
-	1115	1125	δ CH
994	-	-	δ Ring, [12]
739	-	-	γ CH, [11]

Bei $\lambda_L = 476,5$ nm tritt im reduzierten Zustand nur ein Peak bei 1625 cm^{-1} deutlich in Erscheinung. Dieser Peak lässt sich auf die aromatische Ringschwingung im Polymergerüst zurückführen und zeigt eine benzoide Struktur an. Mehrere schwach ausgeprägte Peaks lassen sich nur schwer zuordnen. Die C-N-Einfachschwingung im Polymer sollte gegenüber der Lage im Monomer in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben sein. Der schwache Peak bei 1250 cm^{-1} kann somit der C-N-Valenz zugeordnet werden. Die schwache Bande bei ca. 1115 cm^{-1} ist einer CH-Deformationsschwingung zuzuordnen. Bis 450 mV erhält man ähnliche Spektren, wobei lediglich die Intensitäten der beschriebenen Peaks bei 150 mV und 300 mV etwas höher sind, und bei 450 mV stark abnehmen. Dies lässt sich mit einer von der Farbe des PmTI-Films abhängigen Resonanzverstärkung erklären, denn beim Oxidieren ändert der Film von gelb über grün nach blau seine Farbe. Ab 750 mV verändert sich die Gestalt der Spektren. Der Peak der benzoiden Ringschwingung verschwindet völlig und wird ersetzt durch einen Peak bei 1590 cm^{-1} , der in chinoiden Ringsystemen beobachtet wird. Außerdem tritt bei 1634 cm^{-1} der Peak der C=N - Doppelbindung auf. Der Peak CH-Deformationsschwingung bei 1115 cm^{-1} driftet nach ca. 1125 cm^{-1} .

Vermißt man den gleichen PmTI-Film mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_L = 488$ nm, so erhält man sehr ähnliche Spektren (Abb. 79). Neben dem Elektrolytpeak bei 930 cm^{-1} und einem Monomerpeak bei 1000 cm^{-1} weisen die Spektren die selben Peaks wie bei $\lambda_L = 476,5$ nm auf. Sowohl im reduzierten als auch im oxidierten Zustand des Polymers sind sämtliche Peaks jedoch stärker ausgeprägt. Bei 0 mV erhält man neben dem Peak der benzoiden Ringschwingung (1625 cm^{-1}) mehrere weitere Peaks: Die CC-Streckschwingung bei 1570 cm^{-1} , eine Bande bei 1340 cm^{-1} , die CN - Valenz bei 1250 cm^{-1} und die CH - Deformationsschwingung bei 1115 cm^{-1} . Im oxidierten Zustand (E = 750 mV und 900 mV) treten ebenfalls die bei $\lambda_L = 476,5$ nm beobachteten Peaks auf, die eine chinoide Struktur in der Polymerkette wiedergeben. Spektren bei $\lambda_L = 514$ nm enthalten die gleichen spektralen Informationen, sind jedoch auch bei höherer Laserleistung verrauschter.

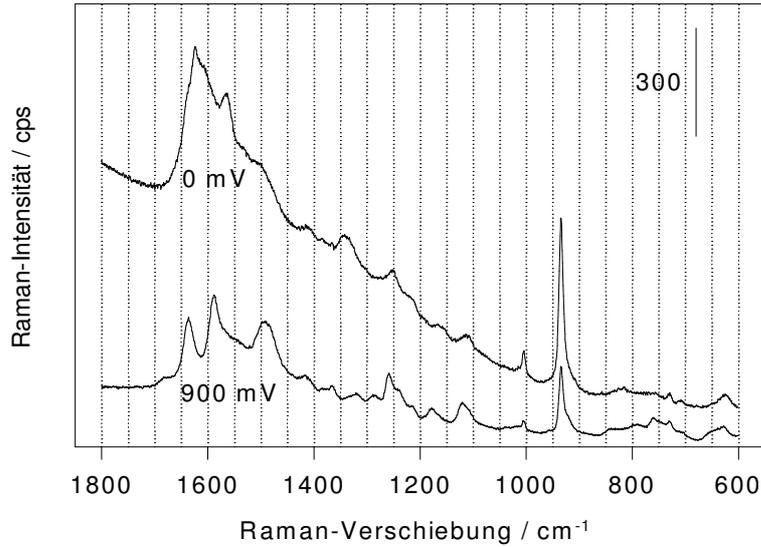


Abb. 79 *In situ*-Raman-Spektren von PmTI, $\lambda_L = 488 \text{ nm}$, $P = 200 \text{ mW}$, $E = \{0, 150, 300 \dots 900\} \text{ mV}$

Für beide verwendete Anregungswellenlängen zeigt sich wie bei PoTI, daß die Intensitäten des 8a-Ringschwingungspeaks mit steigendem Elektrodenpotential nicht kontinuierlich oder stufenweise abnehmen, sondern bei ca. 300 mV zunächst durch ein Maximum gehen, um dann abzunehmen. Dies läßt sich nur mit veränderten Resonanzbedingungen erklären, die durch die Oxidation des Films verursacht werden, bzw. durch die damit verbundenen elektrooptischen Eigenschaften, die zunächst eine Zunahme der Resonanz bedingen.

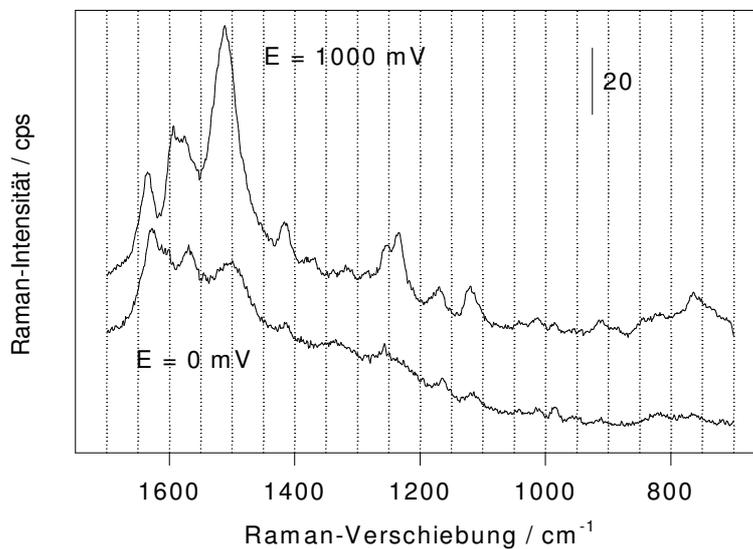


Abb. 80 *In situ*-Raman-Spektren von PmTI bei pH 4, $\lambda_L = 488 \text{ nm}$, $P = 250 \text{ mW}$

Bei pH 4 erhält man Raman-Spektren (Abb. 80), die schon im reduzierten Zustand ($E = 0 \text{ mV}$) die chinoide Ringschwingung und die geschwächte CN-Doppelbildung anzeigen. In Analogie zum PoTI ist es auch beim PmTI nicht möglich, bei pH 4 eine vollständige Reduktion in die Leucoemeraldinform zu erlangen.

Poly(2,3-Xylidin), P23XHerstellung:

P23X konnte potentiodynamisch (0-1100 mV) und potentiostatisch (bei 1080 mV) auf Gold und Platin abgeschieden werden. Die besten Ergebnisse, d.h. Filmabscheidung ohne Schlierenbildung, konnten in 3 M HClO₄ erzielt werden. Es konnten in jedem Fall nur sehr dünne Filme hergestellt werden, die auf Edelmetallelektroden eine schwache Elektrochromie aufwiesen. Auf ITO-Elektroden konnte ein dünner, elektrochromer Film potentiostatisch abgeschieden werden. Auf der Leitfähigkeitselektrode konnte kein für LF-Messungen ausreichend dicker Film abgeschieden werden.

CVs der Monomere in 1 M HClO₄ (Abb. 81) zeigen einen starken anodischen Strom oberhalb von ca. 1000 mV. Bei geringer Monomerkonzentration im Elektrolyten (0,01 M, rechtes Bild) erkennt man deutlich ein Maximum. Bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV/s liegt es bei 1031 mV, bei $v = 100$ mV/s ist es nach 1087 mV verschoben. Dieser Strompeak zeigt die Oxidation von 2,3-Xylidin zum Radikalkation an.

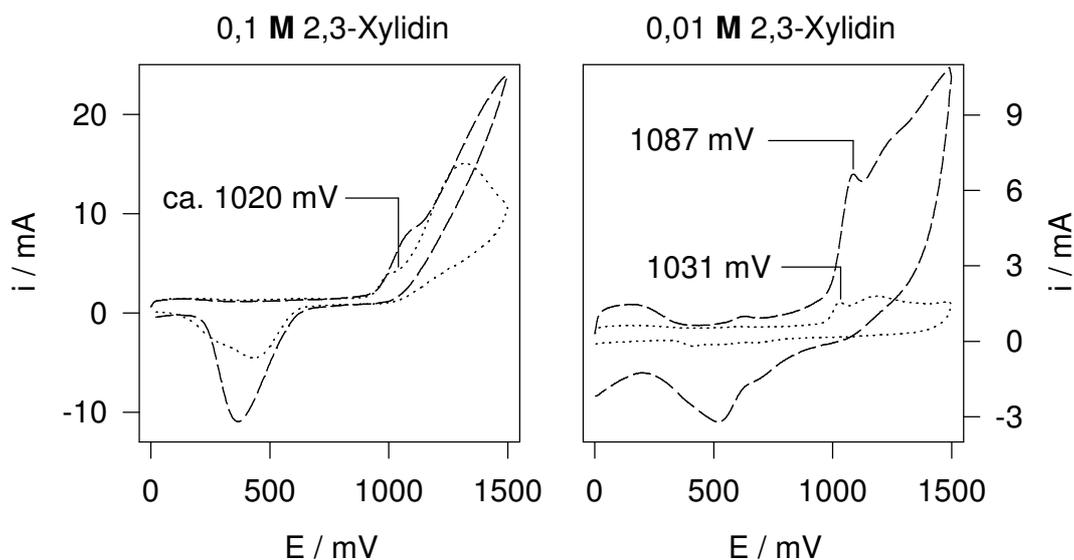


Abb. 81 Zyklovoltammogramme von 2,3-Xylidin in 1 M HClO₄ bei verschiedenen Monomerkonzentrationen und verschiedenen Scangeschwindigkeiten (→ 10 mV/s, -- → 100 mV/s) an Platin

Abb. 82 zeigt Zyklovoltammogramme die während der Abscheidung in 3 M HClO₄ fortwährend aufgezeichnet wurden. Der erste [A] und der letzte [B] Durchlauf sind markiert. Oberhalb von ca. 1000 mV tritt der schon beschriebene Grenzstrom auf, der auf die Bildung des Radikalkations zurückzuführen ist. Schon beim ersten kathodischen Rücklauf [A] erkennt man einen starken Reduktionspeak bei 590 mV. Ab dem zweiten anodischen Hinlauf der CVs bilden sich bei 580 mV und bei 670 mV zwei Oxidationpeaks aus, deren Peakströme bei zunehmender Zyklenzahl anwachsen, um beim ungefähr 20. CV einen maximalen Grenzwert anzunehmen. Bei weiteren Zyklen bleibt der Peakstrom dieser Peaks konstant. Die Lage des Reduktionspeaks verschiebt sich innerhalb der ersten 4 Zyklovoltammogramme von 590 mV nach 550 mV und bleibt dann konstant bei diesem Potentialwert. Der

Peakstrom verhält sich ebenso wie bei den Oxidationspeaks; er nimmt zu und erreicht beim ca. 20. CV einen Grenzwert.

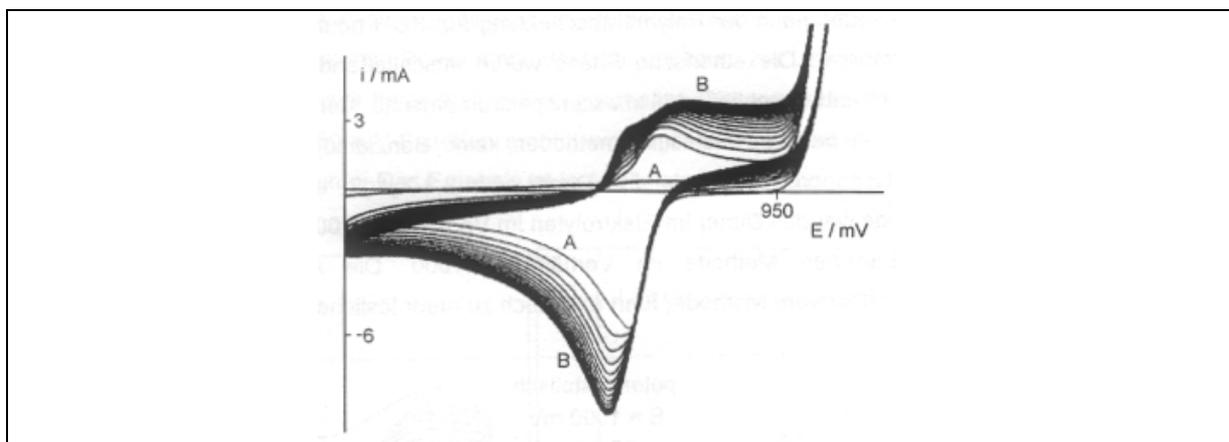


Abb. 82 Zyklovoltammogramme während der potentiodynamischen Abscheidung von P23X in 0,1 M 2,3-Xylidin / 3 M HClO₄, $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV/s}$, "A" = erstes CV, "B" = letztes CV

Die Auftragung des ersten anodischen Peakstroms ($i_{\text{ox},1}$) gegen die Zahl der Zyklen (Abb. 83) zeigt, daß man bei höheren anodischen Grenzpotentialen mehr elektroaktives Polymer abscheidet.

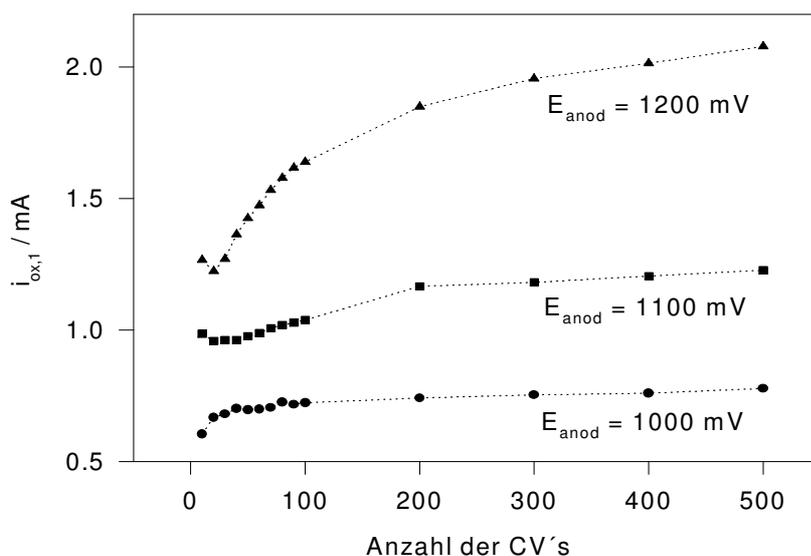


Abb. 83 P23X / $i_{\text{ox},1}$ gegen die Zahl der CVs während der Abscheidung in 0,1 M Monomer / 3 M HClO₄

Mit der potentiostatischen Abscheidungsmethode erhält man in kürzerer Zeit bei niedrigerem Potential (im Vergleich zum anodischen Grenzpotential bei der potentiodynamischen Methode) wesentlich höhere Peakströme. Dies wird in Abb. 84 illustriert. Schon nach 10 min erhält man das gezeigte Zyklovoltammogramm, in welchem - verglichen mit dem 400. CV bei der potentiodynamischen Abscheidung mit $E_{\text{anod}} = 1050 \text{ mV}$, also nach 140 min - ungefähr die 4-fache Ladungsmenge pro

Durchlauf umgesetzt wird. Die Elektroaktivität des potentiostatisch abgeschiedenen Films ist also wesentlich höher, bzw. es ist mehr Film abgeschieden worden.

Beide Elektrolyten wurden nach der Polymerabscheidung mit KOH neutralisiert und mit Diethylether ausgeschüttelt (extrahiert). Die etherische Phase wurde anschließend einer GCMS-Untersuchung (Gaschromatographie und anschließende massenspektrometrische Identifizierung) zugeführt. Diese ergab, daß sowohl bei beiden Herstellungsmethoden keine Benzidinderivate entstanden sind. Als einziges lösliches Nebenprodukt wurde das Dimer von 2,3-Xylidin detektiert. Bei der potentiodynamischen Methode war das Dimer im Elektrolyten im Verhältnis 1:2000 zum Monomer vorhanden, bei der potentiostatischen Methode im Verhältnis 1:1000. Die schnellere, aus Sicht des Polymerwachstums effektivere Methode, führt also auch zu mehr löslichen Nebenprodukten.

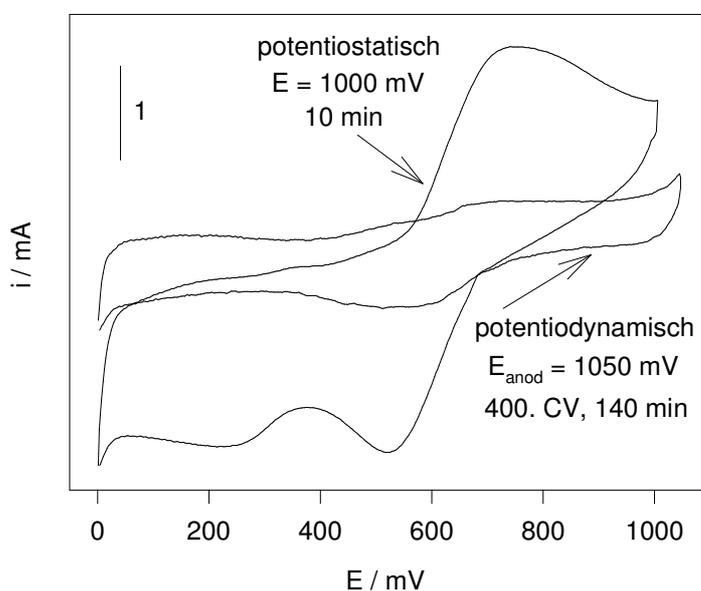


Abb. 84 Zyklovoltammogramme von P23X auf Pt nach potentiodynamischer bzw. potentiostatischer Abscheidung in 0,1 M Monomer / 1 M HClO₄, $v = 100$ mV/s

Charakterisierung:

CV:

Im Potentialbereich von 200 bis 800 mV wurden Zyklovoltammogramme bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten ($v = 10, 20, \dots, 60$ mV/s) aufgezeichnet. Diese sind in Abb. 85 (linkes Bild) wiedergegeben. Mit steigender Scangeschwindigkeit nimmt die umgesetzte Ladungsmenge pro Zyklus zu.

Zyklovoltammogramme in monomerfreien Elektrolyten verschiedener pH-Werte zeigt Abb. 85 (rechtes Bild). Bei pH 0 erkennt man deutlich einen Oxidationspeak bei 670 mV und einen Reduktionspeak im Rücklauf bei 530 mV. Dies sind die Peaks, die im Laufe der Polymerabscheidung auftraten. Da sie auch in der monomerfreien Lösung auftreten, in der Reaktionen am Monomer ausgeschlossen sind, ist

es naheliegend, daß sie auf die reversible Oxidation und Reduktion des Polymerfilms zurückzuführen sind. Bei weniger saurem pH-Wert nimmt der Peakstrom beider Peaks stark ab, d.h. die bei den Redoxreaktionen umgesetzte Ladungsmenge nimmt ab. Man spricht hierbei davon, daß die Elektroaktivität bzw. die Redoxkapazität des Films bei steigendem pH-Wert abnimmt. Außerdem kann man beobachten, daß sich die Potentiale beider Peaks verschieben, und daß man bei pH 4 sogar keine konkreten Peaks mehr identifizieren kann. Zur Überoxidation von P23X wurde in 1 M HClO₄ mit einem frisch hergestellten Film gearbeitet. Die anodische Potentialgrenze wurde von 800 mV ausgehend in 50 mV-Schritten erhöht, wobei jeweils das 3. CV mit veränderter Potentialgrenze aufgezeichnet wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 86 sichtbar.

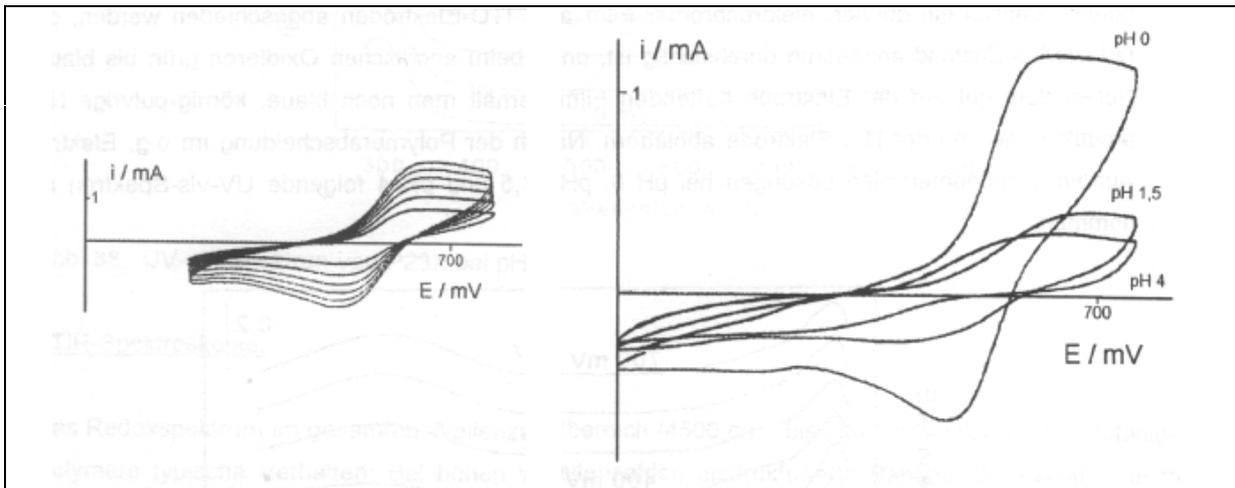


Abb. 85 links: CVs von P23X bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten ($v = 10; 20 \dots 50$ mV/s), rechts: CVs von P23X bei verschiedenen pH-Werten, $v = 100$ mV/s

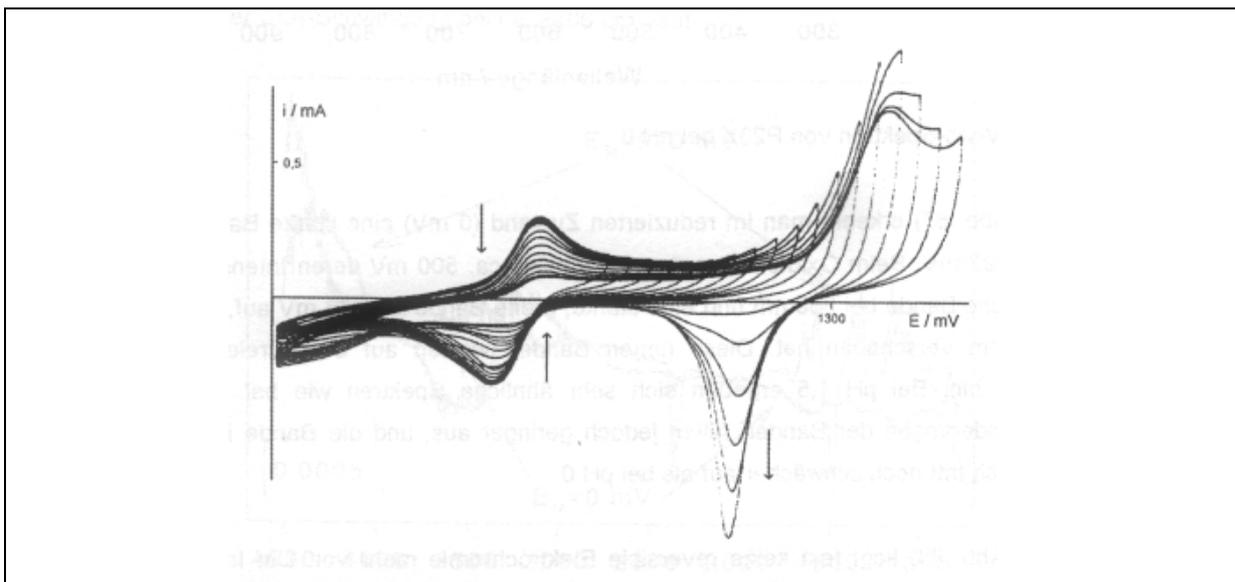


Abb. 86 Überoxidation von P23X in 1 M HClO₄, $v = 100$ mV/s; die Pfeile zeigen die Tendenz der Peakströme im Verlauf des Experimentes an.

Bis zur anodischen Potentialgrenze von 1150 mV verändern sich die CVs nur unwesentlich. Lediglich der Peakstrom der Reduktion bei 550 mV ($E_{red,i}$) vergrößert sich etwas. Ab $E_{anod} = 1200$ mV nimmt er wieder ab, wobei sich der Peak verbreitert. Auch der Peakstrom der anodischen Oxidation nimmt jetzt von Zyklus zu Zyklus ab. Dies wird als Einsetzen der Überoxidation interpretiert. Ab $E_{anod} = 1300$ mV treten die Peaks der Sauerstoffadsorption und -desorption des Grundelektrolyten auf.

UV-vis-Spektroskopie:

In einem Elektrolyten aus 0,2 M 2,3-Xylidin in 1 M Perchlorsäure konnte innerhalb von 2 Stunden potentiostatisch ein dünner, elektrochromer Film auf ITO-Elektroden abgeschieden werden, der im reduzierten Zustand annähernd durchsichtig ist, und beim anodischen Oxidieren grün bis blau wird. Neben dem gut auf der Elektrode haftenden Film erhält man noch blaue, körnig-pulvrige Nebenprodukte, die von der ITO-Elektrode abblättern. Nach der Polymerabscheidung im o.g. Elektrolyten wurden in monomerfreien Lösungen bei pH 0, pH 1,5 und pH 4 folgende UV-vis-Spektren aufgenommen:

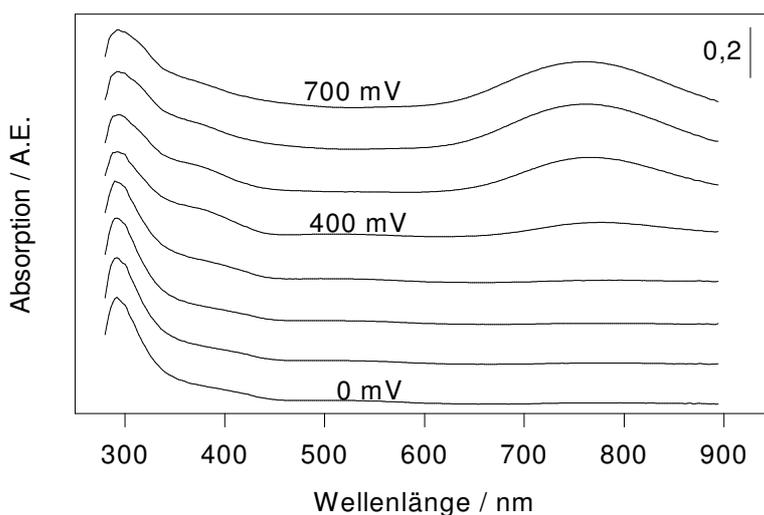


Abb. 87 UV-vis-Spektren von P23X bei pH 0

Bei pH 0 (Abb. 87) erkennt man im reduzierten Zustand (0 mV) eine starke Bande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 292 mV. Beim Oxidieren verringerte sich ab ca. 500 mV deren Intensität, gleichzeitig tritt eine schwache Bande bei 368 nm und eine starke, breite Bande bei 776 mV auf, die sich bei 700 mV nach 760 nm verschoben hat. Diese neuen Banden weisen auf Strukturelemente mit längerer Konjugation hin. Bei pH 1,5 ergeben sich sehr ähnliche Spektren wie bei pH 0. Die relativen Intensitätsänderungen der Banden fallen jedoch geringer aus, und die Bande im mittleren Wellenlängenbereich tritt noch schwächer auf als bei pH 0.

Bei pH 4 (Abb. 88) liegt fast keine reversible Elektrochromie mehr vor. Die Intensitätsänderungen sind nur noch unwesentlich. Ab 500 mV tritt eine weitere Bande bei ca. 550 mV auf. Lässt man den P23X-

Film in pH 4 bei 1500 mV anodisch überoxidieren, so nimmt die Absorption der 550 nm-Bande stark zu. Hieraus kann man schließen, daß es sich um ein Signal einer überoxidierten Spezies von P23X handelt, daß also P23X bei pH 4 schon bei 500 mV überoxidiert wird. Bei anschließendem Reduzieren des Films ($E = 0$ mV) erhält man das gleiche UV-vis-Spektrum wie bei 1500 mV. Der Oxidationsvorgang ist also irreversibel.

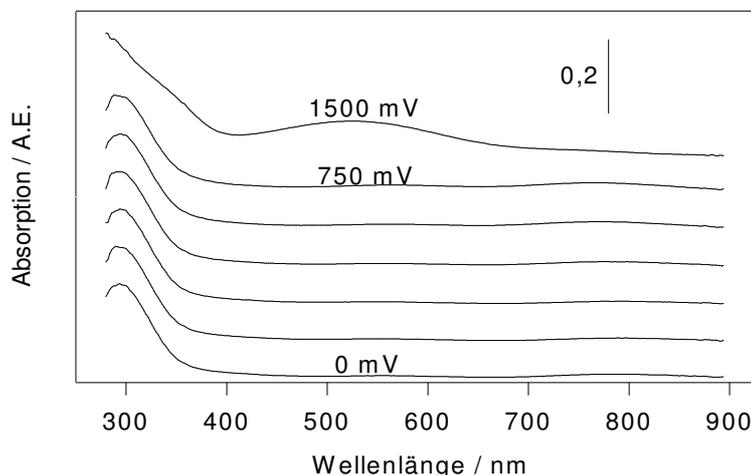


Abb. 88 UV-vis-Spektren von P23X bei pH 4

FTIR-Spektroskopie:

Das Redoxspektrum im gesamten Wellenzahlbereich (4500 cm^{-1} bis 700 cm^{-1}) zeigt das für leitfähige Polymere typische Verhalten: Bei hohen Wellenzahlen unstrukturierte Banden, die eventuell auch hier auf elektronische Anregungen zurückzuführen sind und im Fingerprintbereich deutliche positive und negative Peaks. Auch beim Redoxspektrum bei $E_M = 0$ mV erhält man keine gerade Grundlinie, sondern unstrukturierte breite Banden im Bereich hoher Wellenzahlen und im Fingerprintbereich. Außerdem tritt in allen Spektren trotz intensiven Spülens mit trockener und CO_2 -freier Luft der scharfe Peak einer CO_2 -Schwingung bei ca. 2400 cm^{-1} auf.

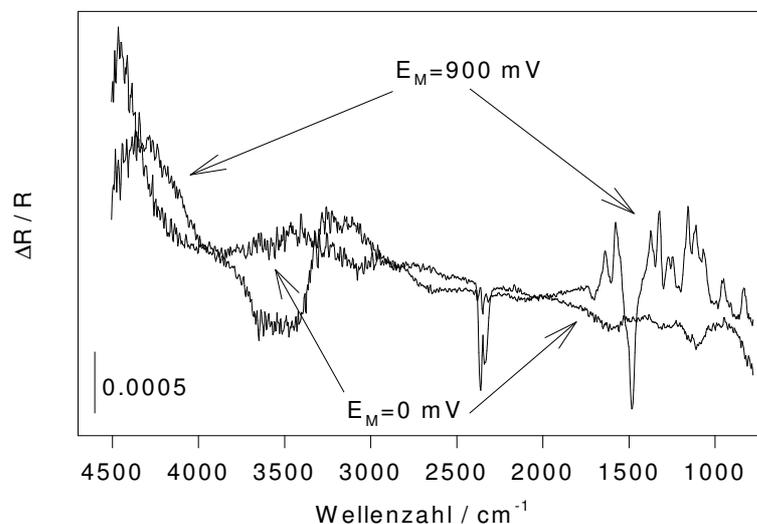


Abb. 89 *In situ*-FTIR-Redoxspektrum von P23X bei pH 0, $E_R = 0$ mV, $E_M = 0$ mV und 900 mV

Redoxspektren wurden ausgehend von 0 mV in 100 mV-Schritten bis zu $E_M = 900$ mV aufgenommen. Aufgrund der schlechten Grundlinie ist eine Auftragung der Peakintensitäten gegen das Elektrodenpotential leider nicht möglich. Zur Auswertung wurde der Fingerprintbereich der Spektren bei $E_M = 500$ mV und 900 mV herangezogen. Bei $E_M = 500$ mV treten bereits ein positiver Peak der chinoiden Ringschwingung und ein negativer Peak der benzoiden Ringschwingung auf. Die reversible Oxidation des Polymers von der benzoiden zur chinoiden Struktur ist also bereits eingesetzt. Bei $E_M = 900$ mV werden alle Peaks (Tab.9) intensiver, einige treten jetzt erst deutlich auf, z.B. der positive Peak der CN-Doppelbindung bei 1638 cm^{-1} , der auf das Vorhandensein dieser Schwingung erst in diesem Oxidationszustand hinweist. Die gleichen Spektren erhält man auch, wenn man P23X im gleichen Elektrolyten jedoch bei höherem anodischen Grenzpotential ($E_{\text{anod}} = 1150$ mV) abscheidet. Die schnellere Abscheidung hat also keinen Einfluß auf die molekulare Struktur innerhalb der Polymerkette, zumindest nicht auf die durch FTIR-Redoxspektroskopie erfaßbaren potentialabhängigen Schwingungspeaks.

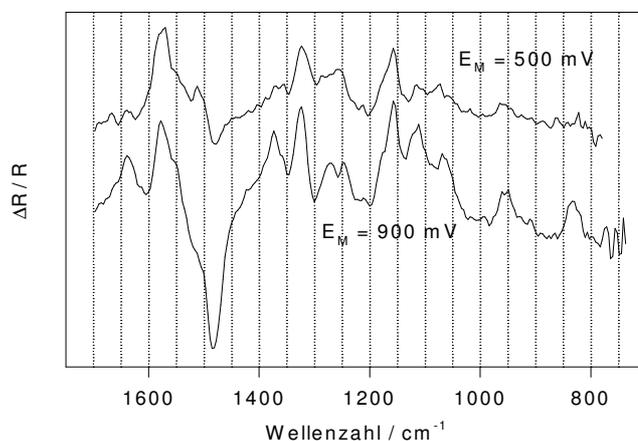


Abb. 90 *In situ*-FTIR-Redoxspektren von P23X im Fingerprintbereich bei pH 0, $E_R = 0$ mV, $E_M = 500$ mV und 900 mV

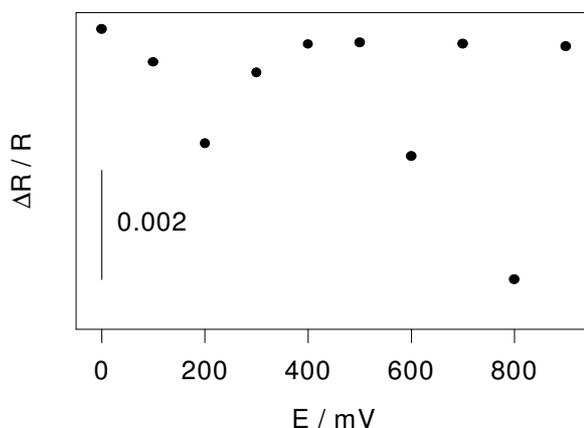


Abb. 91 Intensität der 4400 cm^{-1} -Absorption gegen das Elektrodenpotential bei pH 0

Tab.9 Zuordnung der Schwingungsbanden in FTIR-Spektren von 2,3-Xylidin und P23X

2,3-Xylidin	P23X reduzierte Form	P23X oxidierte Form	Zuordnung [Wilson-Nr.]
-------------	-------------------------	------------------------	---------------------------

	E = 0 mV	E = 500 mV u. 900 mV	
-	-	1638	ν C=N
1623	-	-	β_s NH ₂
1593	-	-	ν Ring, [8a]
-	-	1578	ν Ring, chinoid
-	1484	-	ν Ring, benzoid [19a] ?
1475	-	-	?
1385	-	-	δ_s CH ₃
-	-	1373 / 1324	ν CN, semichinoid
1296		1300 ?	ν C-N, [20a]
-	-	1157	δ CH
-	-	1113	HClO ₄
1091	-	-	δ CH
-	-	1069	δ CH
-	-	957	δ CH
-	-	832	δ CH
774	-	-	δ CH

Ein Auftragung der Intensität der Absorptionsbande bei 4400 cm⁻¹ gegen das Elektrodenpotential ergibt beim P23X leider keinen sinnvollen Zusammenhang (Abb. 91). Im Gegensatz zu den meisten anderen hier untersuchten Polymeren geht die Intensität nicht durch ein Maximum, sondern beschreibt eine "chaotische" Potentialabhängigkeit.

Raman-Spektroskopie

Die in Abb. 92 gezeigten *in situ*-Raman-Spektren zeigen deutliche potentialinduzierte Veränderungen. Das Spektrum der reduzierten Form von P23X (E = 0 mV) weist die charakteristische benzoide Ringschwingung bei 1626 cm⁻¹ auf. Auch die chinoide Ringschwingung bei 1587 cm⁻¹ tritt hier bereits auf. Dies ist ein Hinweis darauf, daß nicht alle Struktureinheiten innerhalb der Polymerkette zur benzoiden Form reduziert sind. Spektren bei Potentialen E < 0 mV, also im stärker kathodischen Bereich, ergaben hier allerdings keinen Unterschied. In der oxidierten Form tritt die CN-Doppelbindung (1637 cm⁻¹) und als starker Peak die semichinoide CN-Doppelbindung (1455 cm⁻¹) auf. Dies weist deutlich auf chinoide Strukturen hin. Deformationsschwingungen in der Alkylreste (δ_s CH₃) sind in ihrer Wellenzahl vom Oxidationszustand der Polymerkette weitgehend unabhängig und erscheinen sowohl in der reduzierten Form bei 1380 cm⁻¹ als auch in der oxidierten Form bei 1381 cm⁻¹. Auch die CN-Einfachbindungsschwingung (1255/1256 cm⁻¹) ist in beiden Oxidationszuständen präsent. Bei Verwendung anderer Anregungswellenlängen und bei höheren pH-Werten des Elektrolyten erhält man keine aussagekräftigen Raman-Spektren.

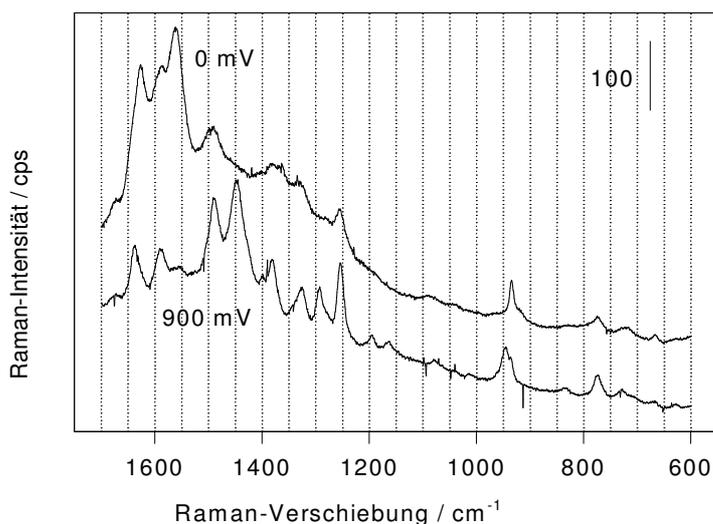


Abb. 92 *In situ*-Raman-Spektren von P23X bei verschiedenen Elektrodenpotentialen, $\lambda_L = 514 \text{ nm}$, $P_L = 200 \text{ mW}$

Tab.10 Zuordnung der Schwingungsbanden in Raman-Spektren von 2,3-Xylidin und Poly(2,3-Xylidin)

2,3-Xylidin:	P23X reduzierte Form E = 0 mV	P23X oxidierte Form E = 900 mV	Zuordnung: [Wilson-Nr.]
1617	-	-	$\beta_s \text{ NH}_2$
-	-	1637	$\nu \text{ C=N}$
1590	1626	-	ν ring, [8a], benzoid
-	1587	1591	ν ring, chinoid
-	1560	-	?
1478	1494	1488	?
-	-	1455	$\nu \text{ C=N}$ (abgeschwächt)
≈ 1450	-	-	$\delta_{as} \text{ CH}_3$
1381	1380	1381	$\delta_s \text{ CH}_3$
-	-	1325	?
1293	1256	1255	$\nu \text{ C-N}$, [20 a]
-	-	1292	?
1257	-	-	$\nu \text{ CH}$, [13]
990	-	-	$\gamma \text{ CH}$, [5]
-	-	945	$\delta \text{ CH}$
-	934	934 (Schulter)	$\nu_3 \text{ (F2)}$ in HClO_4
-	774	772	$\delta \text{ CH}$
668	-	-	$\gamma_s \text{ NH}_2$

Poly(2,5-Xylidin), P25X

Herstellung:

P25X konnte in Lösungen von 0,1 M Monomer in 1 M HClO₄ potentiodynamisch an Platin und Gold und potentiostatisch auf ITO-Elektroden hergestellt werden.

Die folgende Grafik zeigt die jeweils ersten CVs an Platin in den bezeichneten monomerhaltigen Elektrolyten. In 0,01 M 2,5-Xylidin / 1 M HClO₄ (Abb. 93, rechts) erkennt man deutlich zwei Strommaxima im anodischen Hinlauf, von denen der erste die Oxidation des Monomers zum Radikalkation anzeigt. Die Potentiallage der Maxima ist von der Scangeschwindigkeit abhängig und driftet mit steigender Scangeschwindigkeit in anodische Richtung. Setzt man das Monomer in höherer Konzentration ein (Abb. 93, links), so fließen im gesamten Potentialbereich höhere Ströme. Im anodischen Hinlauf der CVs lassen sich die Strommaxima jedoch nicht mehr deutlich voneinander trennen. Bei $v = 100$ mV/s tritt der erste Strompeak nur noch als Schulter bzw. Wendepunkt bei ca. 1000 mV auf. In allen Fällen erhält man in den kathodischen Rückläufen der CVs Reduktionspeaks bei ca. 400 bis 500 mV. Bei beiden Monomerkonzentrationen und beiden Scangeschwindigkeiten erhält man im anodischen Hinlauf einen violetten Film auf der Elektrode. Oberhalb von ca. 1200 mV bilden sich außerdem rote Schlieren. Im kathodischen Rücklauf verfärbt sich der Film und ist bei 0 mV grün.

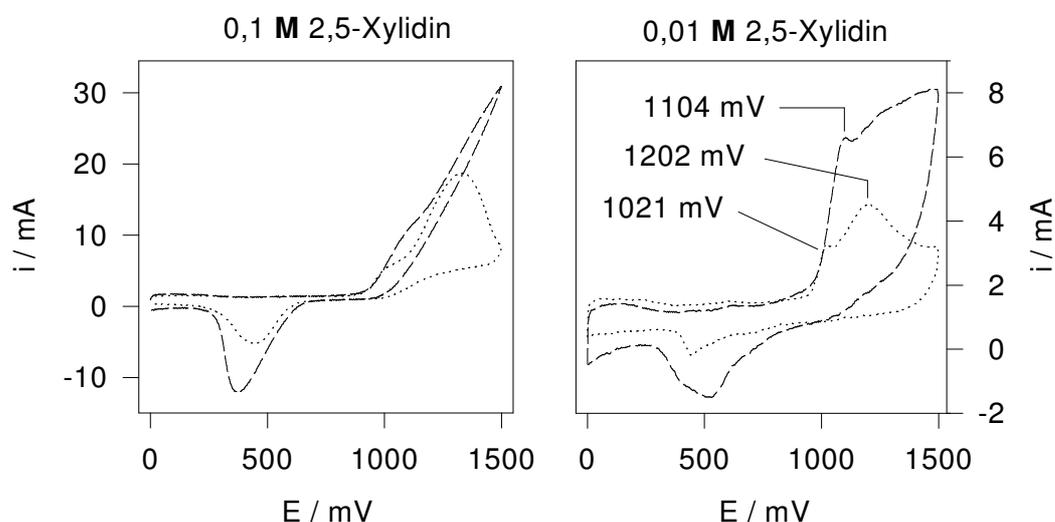


Abb. 93 erste CVs in 2,5-Xylidinhaltigen Lösungen an Pt ($\rightarrow v = 10$ mV/s, $--- \rightarrow v = 100$ mV/s)

In der folgenden Grafik (Abb. 94) sind zyklische Voltammogramme gezeigt, die während der Polymerabscheidung mit $E_{\text{anod}} = 1000$ mV in 0,1 M 2,5-Xylidin / 1 M HClO₄ an Platin aufgezeichnet wurden. Man erkennt in den ersten CVs deutlich einen starken Stromanstieg oberhalb von ca. 920 mV. Dieser Oxidationsstrom ist - wie schon erwähnt - der Bildung des Radikalkations aus dem Monomermolekül zuzuschreiben. Bei weiteren Durchläufen bilden sich zwei Redoxpaare, deren Redoxpotentiale (Mitte zwischen Ox.-und Red.-Potential) bei ca. 380 mV und 620 mV liegen.

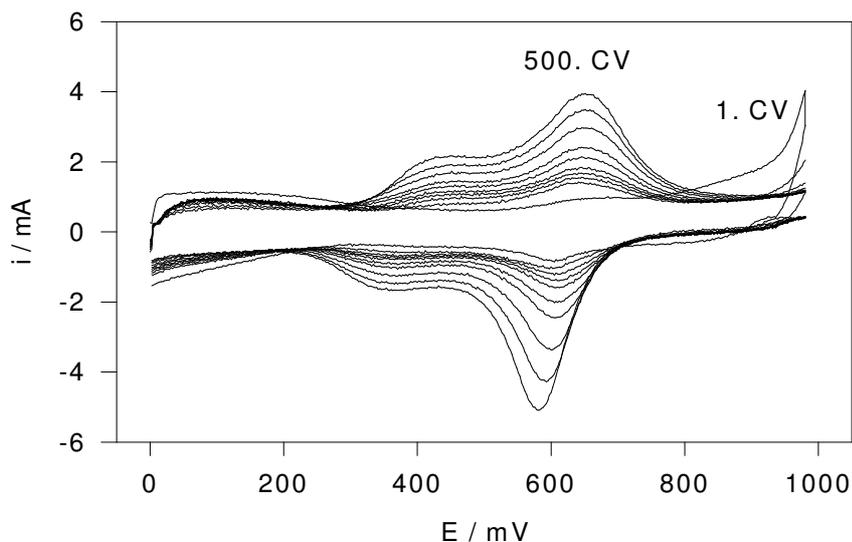


Abb. 94 1., 25., 50., 100., 150., 200., 300., 400. und 500. CV während der elektrochemischen Abscheidung von P25X mit $E_{\text{anod}} = 1000 \text{ mV}$ in $0,1 \text{ M}$ 2,5-Xylidin / 1 M HClO_4 , $v = 100 \text{ mV/s}$

Führt man die Polymerabscheidung mit $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ durch, so erhält man die in Abb. 95 gezeigten CVs. Hierbei erkennt man bis zum 100. CV noch zwei Redoxpaare, d.h. im anodischen und kathodischen Ast des CVs jeweils zwei Strompeaks. Bei zunehmender Zyklenzahl werden der erste anodische Oxidationspeak (ca. 440 mV) und der erste kathodische Reduktionspeak (ca. 390 mV) immer undeutlicher. Vom Oxidationspeak bleibt nur eine schwache Stromschulter übrig, der erste Reduktionspeak bildet mit dem zweiten Reduktionspeak (beim 100. CV bei ca. 570 mV) einen gemeinsamen sehr breiten Strompeak, dessen Maximum beim letzten CV bei ca. 500 mV liegt.

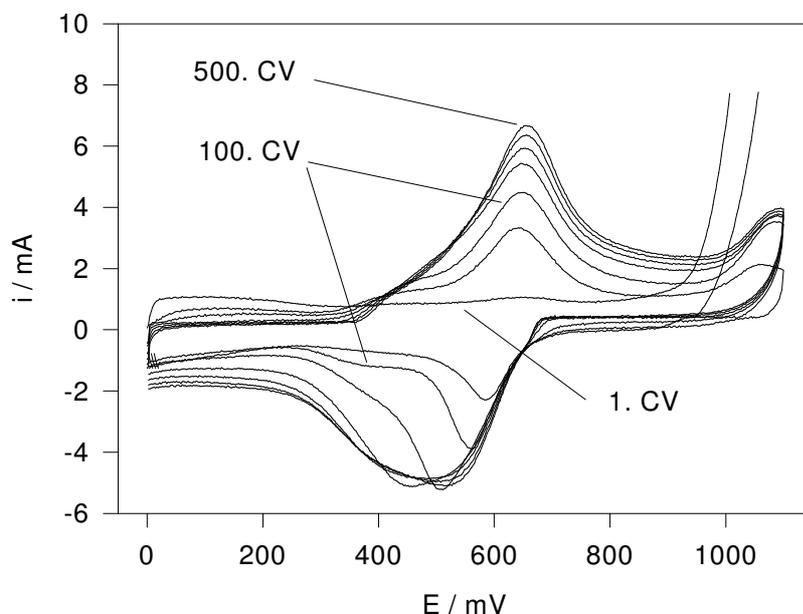


Abb. 95 1., 50., 100., 200., 300., 400. und 500. CV während der elektrochemischen Abscheidung von P25X mit $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ in $0,1 \text{ M}$ 2,5-Xylidin / 1 M HClO_4 , $v = 100 \text{ mV/s}$

Qualitative Unterschiede im elektrochemischen Verhalten von P25X-Filmen, die bei unterschiedlichem anodischen Grenzpotential abgeschieden sind, werden also anhand der CVs klar deutlich. Um das Polymerwachstum - insbesondere dessen Geschwindigkeit - *quantitativ* beschreiben und vergleichen zu können, sind in Abb. 96 der Peakstrom der ersten anodischen Oxidation ($i_{ox,1}$) für $E_{anod} = \{900;1000;1100\}$ mV gegen die Zahl der Zyklen dargestellt.

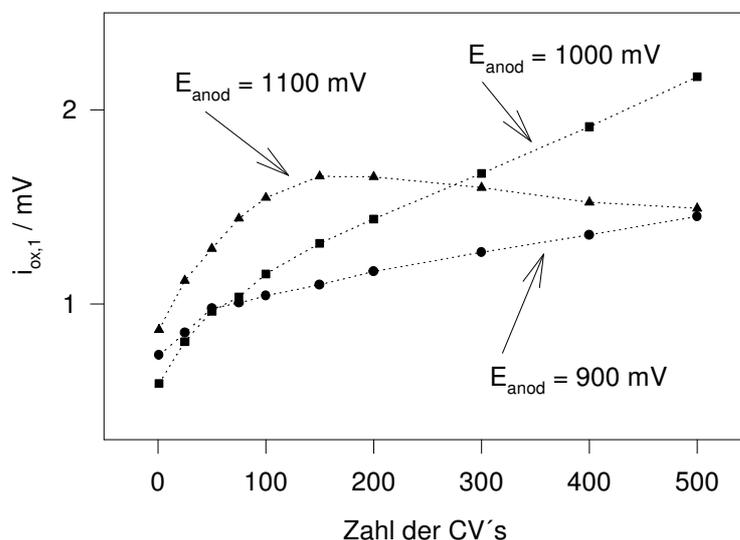


Abb. 96 P25X / $i_{ox,1}$ gegen Zahl der CVs

Bei $E_{anod} = 900$ mV erhält man ab dem ca. 75. CV ein lineares Polymerwachstum mit der Zeit. Wählt man als anodische Potentialgrenze 1000 mV, so ist das Wachstum ebenfalls nach den ersten CVs mit der Zeit bzw. mit der Zahl der CVs linear, die Kurve ist jedoch steiler; die Polymerwachstumsgeschwindigkeit also höher. Bei $E_{anod} = 1100$ mV ist die Kurve zu Beginn sehr steil, was einer hohen Abscheidungsrate entspricht. Ab dem 150. CV ist der Peakstrom $i_{ox,1}$ rückläufig. Wie die CVs in Abb. 95 zeigen, wächst jedoch der zweite anodische Oxidationspeak noch weiter und nähert sich dabei offensichtlich einem Sättigungswert für den Peakstrom.

Charakterisierung:

Man erhält ein auf allen verwendeten Elektroden gut haftendes und glattes Polymer, dessen Farbe im reduzierten Zustand hellgelb ist und das durch reversiblen anodischen Oxidieren grün bis blau wird. Wenn man beim Oxidieren unterhalb von 1100 mV bleibt, erhält man bei anschließendem Reduzieren (bei 0 mV) in jedem Fall wieder die hellgelbe Farbe.

CV:

Um die Elektroaktivität des Films zu messen, wurden zyklische Voltammogramme in monomerfreier Lösung bei verschiedenen pH-Werten aufgezeichnet. Diese sind in Abb. 97 wiedergegeben. Es wurde CV bei pH 0, pH 1,5 und bei pH 4 gemessen. Bei pH 0 ergibt sich das gleiche Bild wie schon während der Polymerabscheidung. Bei pH 1,5 kann man nur ein Redoxpaar erkennen, dessen Oxidationspeak bei 725 mV und Reduktionspeak bei 425 mV liegen. (Die Peakpotentialdifferenz, die ein Maß für die

zugrundeliegende Kinetik eines elektrochemischen Redoxprozesses ist, liegt mit 300 mV sehr hoch.) Bei pH 4 ergeben sich im CV keine Peaks, im gesamten Potentialbereich fließen sehr niedrige Ströme. Es zeigt sich, daß P25X - wie alle anderen untersuchten Polymere - bei niedrigen pH-Werten die höchste Elektroaktivität besitzt und die konkretesten Redoxpeaks im CV aufweist. In Abb. 97 (rechtes Bild) sind CVs in pH 0 bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten gezeigt. Es ergibt sich das für polymerbeschichtete Elektroden erwartete Verhalten: Zunahme des Peakstroms mit der Scangeschwindigkeit.

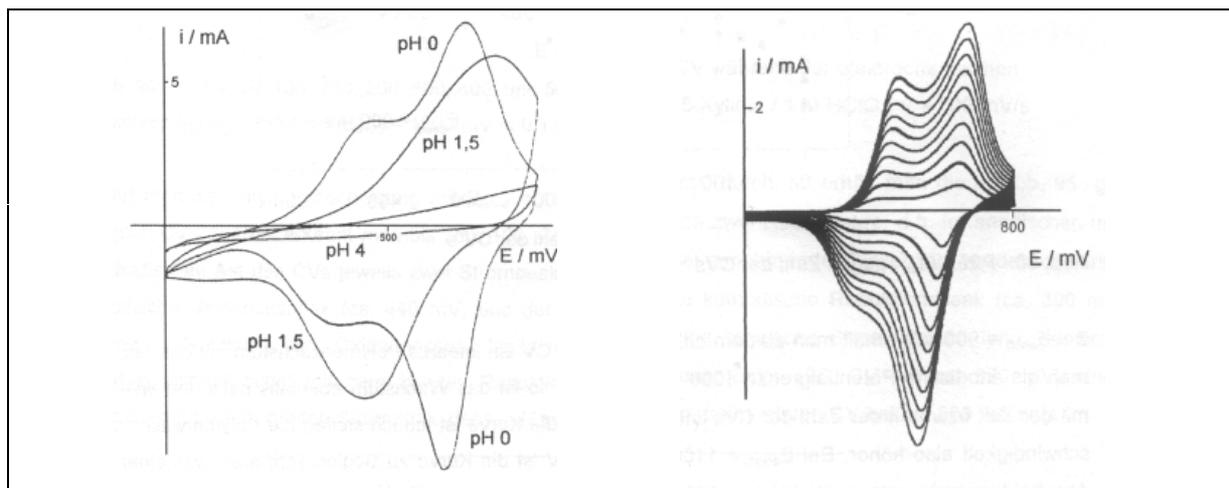
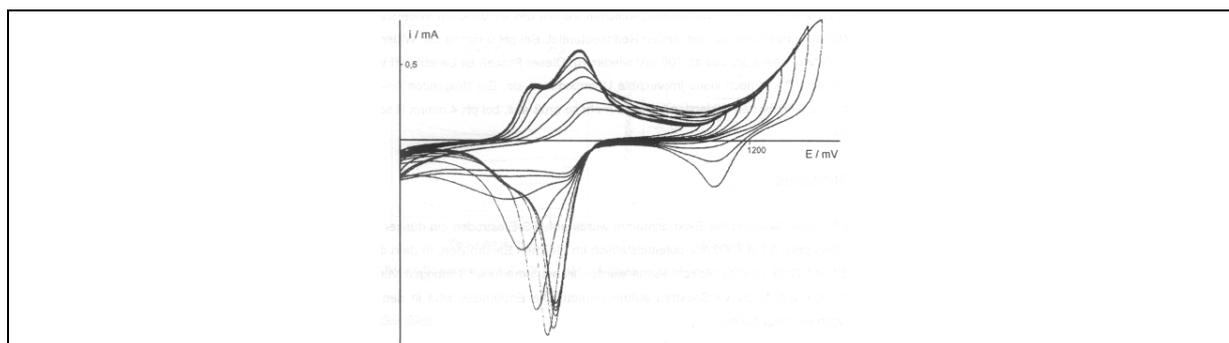


Abb. 97 links: CVs von P25X bei verschiedenen pH-Werten, $v = 100 \text{ mV/s}$; rechts: CV von P25X in 1 M HClO_4 bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten, $v = (10;20\dots100) \text{ mV/s}$

Zur Prüfung der Überoxidation, d.h. der irreversiblen Oxidation des Polymers, wurden in 1-molarer Perchlorsäure fortwährend CVs aufgenommen, wobei die anodische Obergrenze in kleinen Schritten aufgeweitet wurde. Nach jeder Veränderung der anodischen Grenze wurde das jeweils 3. Zyklovoltammogramm vom Schreiber registriert. Bereits ab $E_{\text{anod}} = 1025 \text{ mV}$ nimmt der Peakstrom der ersten anodischen Oxidation des Polymers langsam aber deutlich ab. Diese Beobachtung interpretiert man als Einsetzen der anodischen Überoxidation. Weitet man den Potentialbereich noch weiter auf, so kann man erkennen, daß sich zudem noch die Potentiallage des Oxidationspeaks weiter ins anodische hin verlagert. Oberhalb von 1200 mV erkennt man im CV Ströme des Grundelektrolyten.



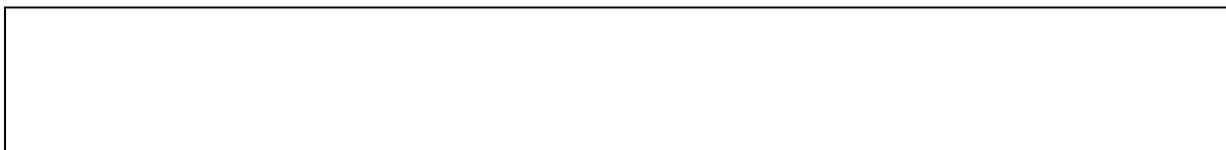


Abb. 98 Überoxidation von Poly-2,5-Xylidin in 1 M HClO₄, $v = 100$ mV/s

Leitfähigkeitsmessungen:

Für die *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen wurde ein P25X-Film auf der LF-Elektrode innerhalb von ca. 20 Stunden potentiodynamisch (0-950 mV) abgeschieden. Danach wurde in monomerfreien Lösungen die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom angelegten Elektrodenpotential gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 99 dargestellt.

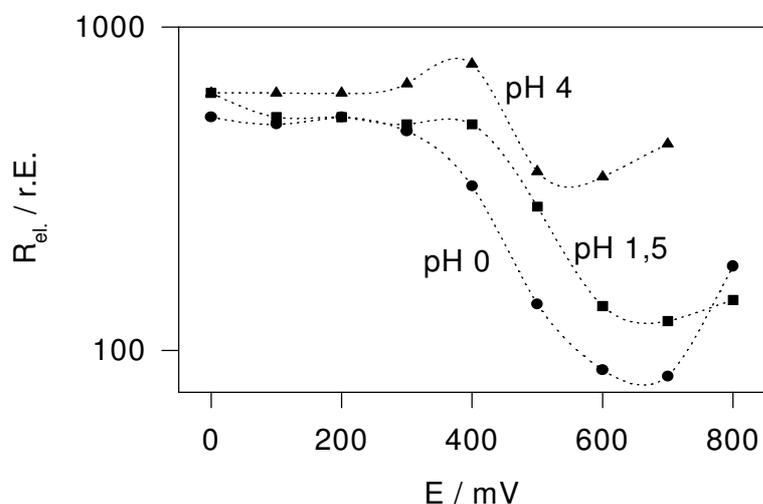


Abb. 99 potentialabhängiger Widerstand eines P25X-Films bei verschiedenen pH-Werten

Bei allen pH-Werten erkennt man einen deutlichen Verlust des elektrischen Widerstandes des Films ab ca. 400 mV, also oberhalb vom ersten Redoxpotential. Bei pH 0 nimmt der Widerstand um ungefähr eine Zehnerpotenz ab und ab 700 mV wieder zu. Dieser Prozeß ist beliebig oft wiederholbar, es setzt also bei 800 mV noch keine irreversible Überoxidation ein. Bei steigenden pH-Werten fällt die Abnahme des elektrischen Widerstandes nicht mehr so groß aus, bei pH 4 nimmt R schon ab 600 mV wieder zu.

UV-vis-Spektroskopie:

Zur quantitativen Messung der Elektrochromie wurde auf ITO-Elektroden ein dünner P25X-Film hergestellt. Dies gelang bei 1000 mV potentiostatisch im gleichen Elektrolyten, in dem die Abscheidung von P25X auf Gold erfolgte. Anschließend wurden in monomerfreien Lösungen verschiedener pH-Werte (0; 1,5 und 4) UV-vis-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse sind in den folgenden drei Abbildungen wiedergegeben.

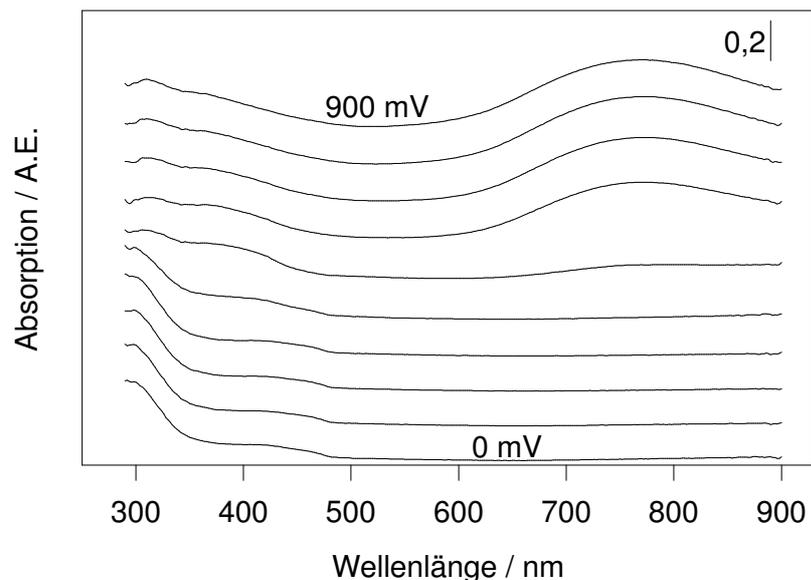


Abb. 100 UV-vis-Spektren von P25X bei pH 0

Bei pH 0 (Abb. 100) tritt im entladene Zustand eine starke Absorption bei ca. 300 nm auf, deren Intensität mit zunehmendem Elektrodenpotential abnimmt. Demgegenüber bilden sich im Laufe der anodischen Oxidation des Films Absorptionen bei 400 nm und bei 770 nm. Die Spektren pH 0 und pH 1,5 (Abb. 101, links) unterscheiden sich lediglich darin, daß beim höheren pH-Wert bereits bei $E = 0$ mV eine wenn auch schwache Absorptionsbande bei ca. 800 nm erkennbar ist, die bei pH 0 erst oberhalb von $E = 400$ mV auftritt. Bei pH 4 (Abb. 101, rechts) ist die Elektrochromie fast völlig verlorengegangen.

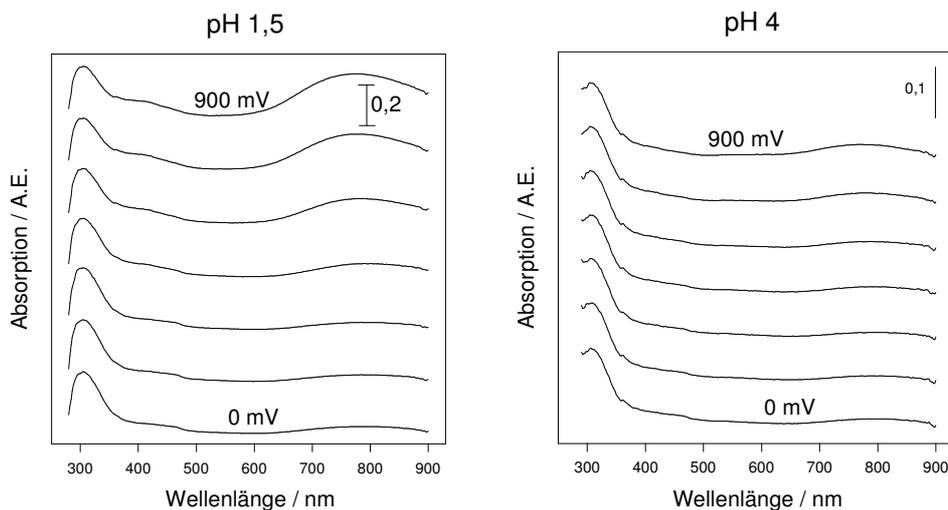


Abb. 101 UV-vis-Spektren von P25X bei pH 1,5 (links) und pH 4 (rechts)

FTIR-Spektroskopie

P25X wurde auf der FTIR-Elektrode potentiodynamisch abgeschieden. Als anodische Potentialgrenze wurden 1000 mV gewählt. Nach einigen Stunden erhält man einen ausreichend dicken Film, um Redoxspektren aufnehmen zu können. Diese sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. In Abb.

102 werden zunächst drei Spektren bei $E = 0$ mV, 600 mV und 900 mV im gesamten untersuchten Wellenzahlbereich gezeigt. Im Fingerprintbereich erkennt man mehrere scharfe Peaks, die nach oben zeigen, also oxidierten Strukturen zuzuordnen sind, sowie einen deutlichen nach unten zeigenden Peak bei ca. 1500 cm^{-1} . Bei höheren Wellenzahlen erkennt man mehrere breite Peaks auf einer ansteigenden Grundlinie.

Die Spektren von P25X wurden ausgehend von 0 mV in 50 mV-Schritten bis maximal 900 mV gemessen. In Abb. 103 sind die Redoxspektren im Fingerprintbereich dargestellt. Man erkennt, daß mit steigendem Elektrodenpotential positive und negative Peaks an Intensität zunehmen. Man erhält ein Bild, welches einer topographischen Höhenkarte ähnlich sieht. Einige Peaks lassen sich zuordnen. Als negativer - nach unten weisender - Peak tritt bei ca. 1516 cm^{-1} die benzoide Ringschwingung auf, als Schulter erhält man außerdem die C-N-Valenz bei 1260 cm^{-1} und einen weiteren Peak bei 1142 cm^{-1} , der einer CH- oder CC-Deformationsschwingung zuzuordnen ist. Als positive Peaks sind u.a. die chinoide Ringschwingung bei 1597 cm^{-1} und die N-chinoide CN-Valenz im Bereich 1300 bis 1400 cm^{-1} zu beobachten, neben weiteren Peaks, die nicht zugeordnet werden konnten. Alle Peaks sind in Tab.11 aufgelistet.

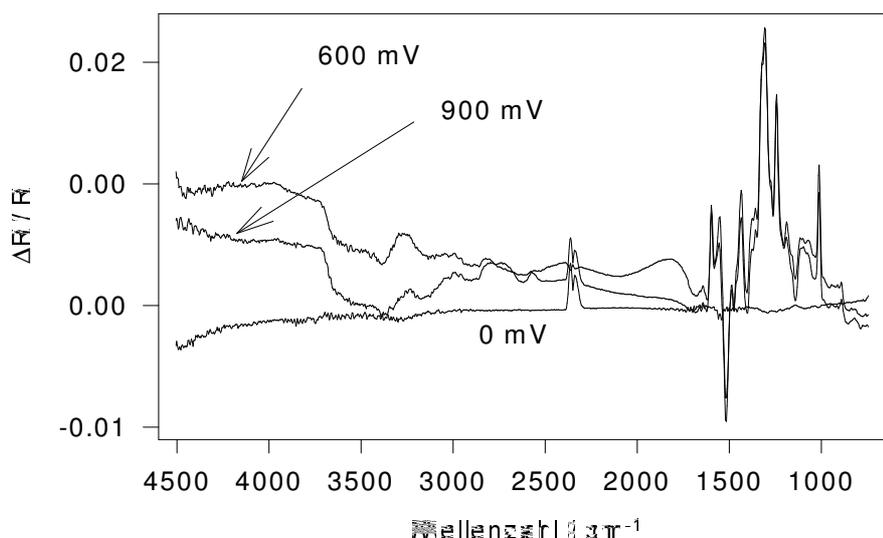


Abb. 102 FTIR-Redoxspektren von P25X bei $E_M = \{0;600;900\}$ mV, $E_R = 0$ mV, in monomerfreier 1 M HClO_4

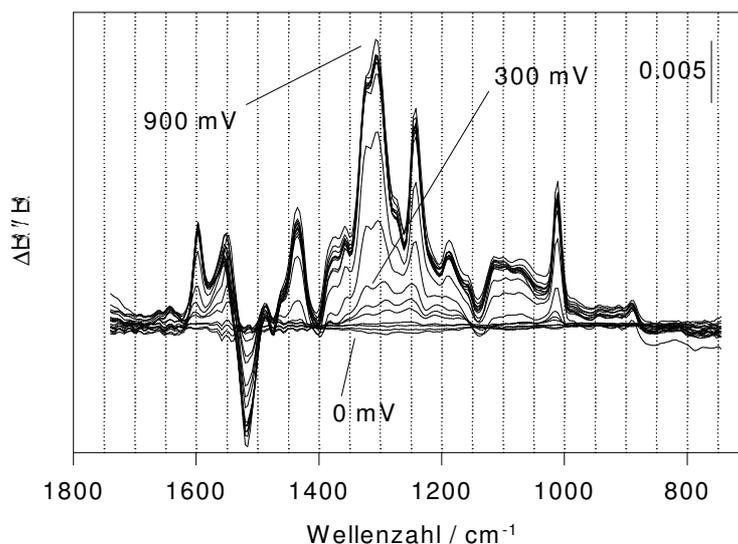


Abb. 103 FTIR-Redoxspektren von P25X im Fingerprint-Bereich bei pH 0, $E_M = \{0;50;100...900\}$ mV, $E_R = 0$ mV

Da der P25X-Film sehr dünn ist, und der Fingerprintbereich damit eine akzeptable Grundlinie aufweist, ist es möglich, die Intensitätsänderungen einiger Peaks als Funktion des Elektrodenpotentials graphisch darzustellen. Dies ist in Abb. 104 für die benzoide und chinoide Ringschwingung sowie für den Peak bei 1308 (CN-Valenz) gezeigt. Man erkennt einen stufenförmigen Verlauf. Bei ca. 400 mV nimmt die Intensität der benzoiden Ringschwingung ab, die Intensitäten der chinoiden Strukturen nehmen zu. Offensichtlich vollzieht sich also bei ca. 400 mV die Umwandlung der Struktur in der Polymerkette. An dieser Stelle sei angemerkt, daß das erste Redoxpotential im CV von P25X bei ca. 390 mV liegt. Genau am ersten Redoxpotential treten also die Veränderungen in den Schwingungsspektren und damit die molekular-strukturellen Umwandlungen im Polymer auf.

Tab.11 Peakzuordnung: FTIR-Spektrum von 2,5-Xylidin, *in situ*-FTIR-Spektren von P25X

2,5-Xylidin	P25X, E = 0 mV	P25X, E = 900 mV	Zuordnung, [Wilson-Nr.]
-	-	1643	ν C=N
1629	-	-	β NH ₂
-	-	1597	ν Ring, chinoid
1578	-	-	ν Ring, benzoid, [8a]
-	-	1550	?
1515	1516	-	ν Ring, benzoid, [19a]
1460	-	-	δ CH ₃
-	-	1430	?
-	-	1400-1300	ν C=N, geschwächt, semichinoid
1297	1260	-	ν C-N
-	-	1245	γ CC
-	1142	-	δ CH oder δ CC
-	-	\approx 1100	ν_3 (F2) HClO ₄
-	-	1010	δ CH oder δ CC
860	-	-	γ CH

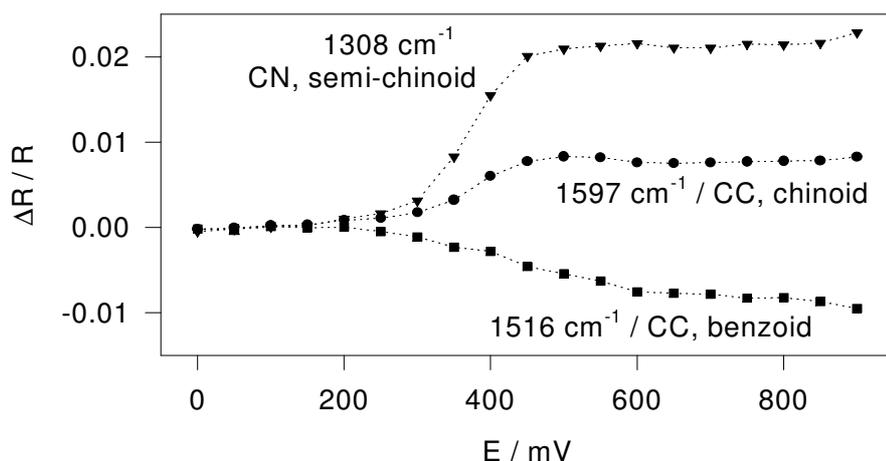


Abb. 104 P25X, Intensitäten einiger Peaks in den FTIR-Redoxspektren in Abb. 103

In der folgenden Abbildung (Abb. 105) sind Redoxspektren bei pH 4 im Fingerprintbereich dargestellt. Durch den Elektrolytwechsel wird ein Teil des Films von der Elektrode gespült, wodurch dieser noch dünner wird und die Trennung von Redoxpeaks und Grundrauschen undeutlicher wird. Die im Wellenzahlbereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} auftretenden starken und unstrukturierten negativen Peaks sind auf Schwingungen des Wassers zurückzuführen. Es ist in den bisher gezeigten Spektren auch vorhanden, wird aber von den Redoxpeaks überdeckt. Auch bei den höheren pH-Werten kann man noch die chinoiden Ringschwingung bei ca. 1600 cm^{-1} erkennen sowie - wenn auch undeutlich - die benzoide Ringschwingung bei ca. 1500 cm^{-1} . Außerdem treten bei beiden pH-Werten deutliche positive Peaks der semichinoiden CN-Schwingung und der chinoiden CC-Deformationsschwingung auf. Der positive Peak bei ca. 1200 cm^{-1} ist auf die Insertion der Sulfatanionen zurückzuführen. Auch bei pH 4 treten die strukturellen Umwandlungen von der benzoiden in die chinoiden Form innerhalb der Polymerkette des P25X auf, obwohl die Elektrochromie und die Elektroaktivität wesentlich geringer ausfallen.

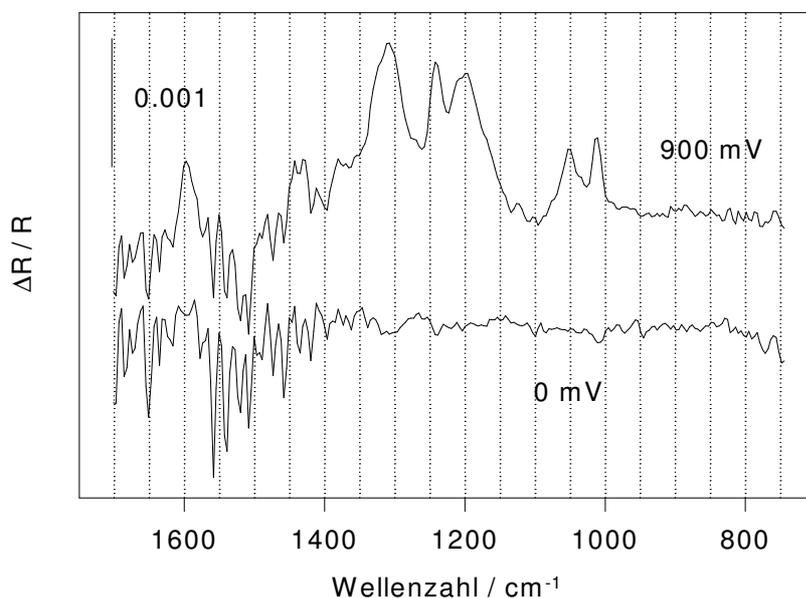
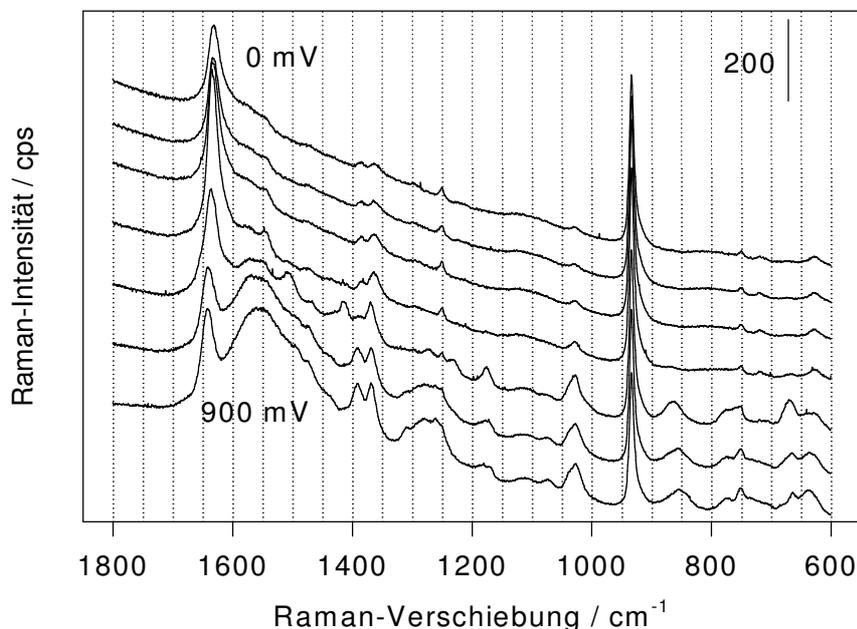


Abb. 105 FTIR-Redoxspektren von P25X bei pH 4 im Fingerprintbereich

Raman-Spektroskopie:

P25X wurde innerhalb von 15 Stunden potentiodynamisch auf der Raman-Elektrode abgeschieden und anschließend bei verschiedenen Anregungswellenlängen vermessen.

Abb. 106 *In situ*-Raman-Spektren von P25X im 1 M HClO₄, $\lambda_L = 488$ nm, $P_L = 200$ mW

Im reduzierten Zustand des P25X-Films weist das Spektrum (Abb. 106) neben dem starken Peak der benzoiden Ringschwingung (1631 cm^{-1}) nur einige weitere sehr schwache Peaks auf. Der starke Peak bei 930 cm^{-1} ist durch den Elektrolyten (HClO₄) verursacht. Von 0 mV bis 450 mV nehmen die Peaks leicht an Intensität zu. Grund hierfür ist die mit der Elektrochromie des Films verbundene Änderung der Resonanzbedingungen, in diesem Fall eine Zunahme der Resonanzverstärkung. Ab $E = 600$ mV treten in den Spektren neue Peaks auf. Der Peak der benzoiden Ringschwingung nimmt an Intensität ab und verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen. Bei $E = 750$ mV und 900 mV werden die neuen Peaks intensiver, und einige der bei $E = 600$ mV erscheinenden Peaks treten nicht mehr auf. Diese Peaks sind offensichtlich auf Zwischenprodukte auf dem Reaktionsweg von benzoiden zu chinoiden Strukturen zurückzuführen. Sämtliche Peaks sind in Tab.12 aufgelistet und weitestgehend bestimmten Molekülschwingungen zugeordnet.

Tab.12 Zuordnung *in situ*-Ramanspektren von P25X, $\lambda_L = 488$ nm

2,5-Xylidin	P25X, reduzierte Form, $E < 450$ mV	P25X $E = 600$ mV	P25X, oxidierte Form, $E > 600$ mV	Zuordnung [Wilson-Nr.]
-	-	-	1642	ν C=N
1625	-	-	-	ν Ring, benzoid, [8b]
1585	1631	1635	-	ν Ring, benzoid, [8a]

-	-	1525-1575	1525-1575	v Ring, chinoid und v C=N semi-chinoid, geschwächt
-	-	1509	-	?
1440	-	-	-	δ CH ₃
-	-	1417	-	?
-	1383	-	1390	?
-	1363	1363	1363	v CH
1297	1250	1250, 1273	1250-1325	v C-N
1284	-	-	-	β CC, [14]
1217	-	1233	-	v CH, [13]
1162	-	1175	1175	β CH, [18]
-	1028	1028	1028	δ CH
935	-	-	-	γ CH, [17b]
-	930	930	930	ν_3 (F ₂), ClO ₄ ⁻
-	-	863	855	δ CH
778	750	750-780	750	β CC, [12]
-	-	671	671	δ CH
-	625	630	635	δ CH

Auch beim P25X erkennt man also in den *in situ*-Raman-Spektren einen Übergang von benzoide zu chinoiden Systemen. Dies geschieht ca. am ersten Redoxpotential des CVs vom P25X-Film. Wie das Spektrum bei 600 mV zeigt, erfolgt die Oxidation über ein Zwischenprodukt.

Bei 514 nm erhält man ähnliche Spektren wie bei 488 nm, die jedoch bei ungefähr gleicher Laserleistung verrauschter sind. Im reduzierten Zustand sind die Banden etwas deutlicher, bzw. ausgeprägter, als bei 488 nm; im oxidierten Zustand (900 mV) sind die Banden z.T. besser aufgelöst, so erscheinen zwischen 1500 cm⁻¹ und 1600 cm⁻¹ zwei deutliche Peaks und nicht - wie bei 488 nm - eine breite Bande.

Abb. 107 zeigt ein *in situ*-Raman-Spektrum von P25X bei pH 4. Im reduzierten Zustand erkennt man die benzoide Ringschwingung [8a] bei ca. 1630 cm⁻¹ und auch bereits den Peak der geschwächten semichinoiden CN-Doppelbindung bei ca. 1500 cm⁻¹. Im oxidierten Zustand treten die C=N-Schwingung bei 1642 cm⁻¹ und die chinoide Ringschwingung bei 1599 cm⁻¹ auf. Der Peak bei ca. 1500 cm⁻¹ wird wesentlich größer und dominiert jetzt das Spektrum. Da bereits bei E = 0 mV die geschwächte CN-Doppelbindung präsent ist, liegen auch hier schon semi-chinoide Struktureinheiten vor. Der Film kann bei pH 4 also nicht vollständig reduziert werden.

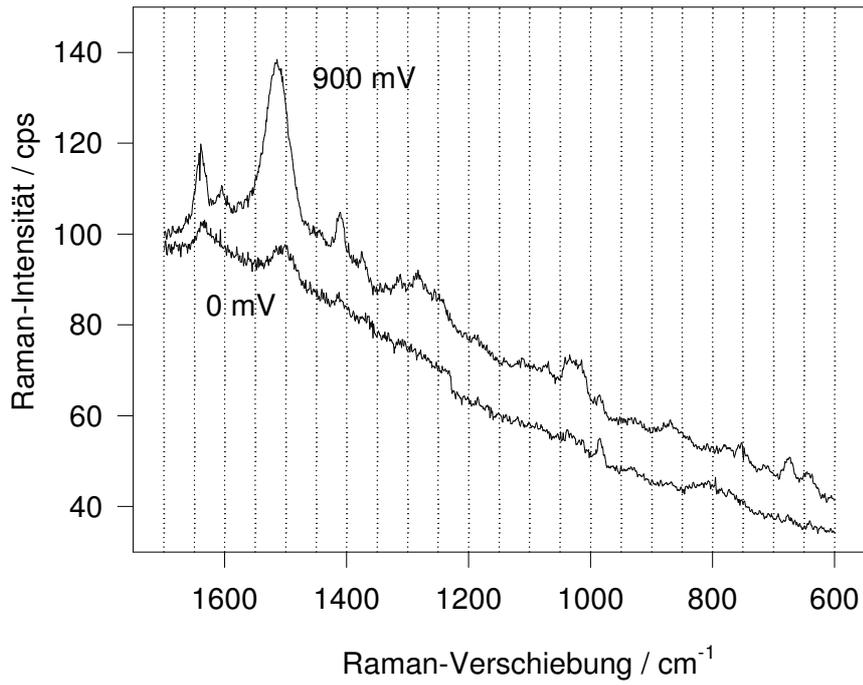


Abb. 107 *In situ*-Raman-Spektren von P25X bei $E = 0 \text{ mV}$ und 900 mV , $\lambda_{\text{L}} = 476,5 \text{ nm}$, bei pH 4

Poly(ortho-Ethylanilin), PEtA

Herstellung:

Die Polymerabscheidung von PEtA gelang potentiodynamisch mit $E_{\text{anod}} = 1000 \text{ mV}$ auf Gold- und Platinelektroden und potentiostatisch (1000 mV) auf ITO-Elektroden. Als Elektrolyt wurde hierzu $1 \text{ M HClO}_4 / 0,1 \text{ M Monomer}$ verwendet. Auf der LF-Elektrode konnte in keinem Elektrolyten ein für *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen ausreichend dicker Film abgeschieden werden.

In einer frisch hergestellten Lösung von $0,1 \text{ M}$ bzw. $0,01 \text{ M}$ Monomer in 1 M HClO_4 wurde an einer sauberen Platinelektrode jeweils ein CV von 0-1500 mV gemessen (Abb. 107). Bei der konzentrierteren Lösung erkennt man im anodischen Hinlauf des CVs einen starken Stromanstieg oberhalb von ca. 950 mV, der bei ca. 1100 mV eine Schulter besitzt und bei ca. 1400 mV durch ein Maximum geht. An der Schulter bildet sich aus dem Monomer das entsprechende Radikalkation, der weitere Oxidationsstrom dient der Weiteroxidation. Dieser zweite Teilschritt ist bei der Verwendung einer an Monomer geringeren konzentrierten Lösung gehemmt. Hierbei wird aus der Schulter ein deutlicher Peak. Im Rücklauf beider CVs erkennt man je einen deutlichen Reduktionspeak. In beiden Fällen bildet sich auf der Elektrode bei ca. 1100 mV zunächst ein gelber Film, der bei höherem Potential dunkelblau wird. Beim Potentialrücklauf wird der Film grünlich, außerdem fließen gelbe Schlieren von der Elektrode.

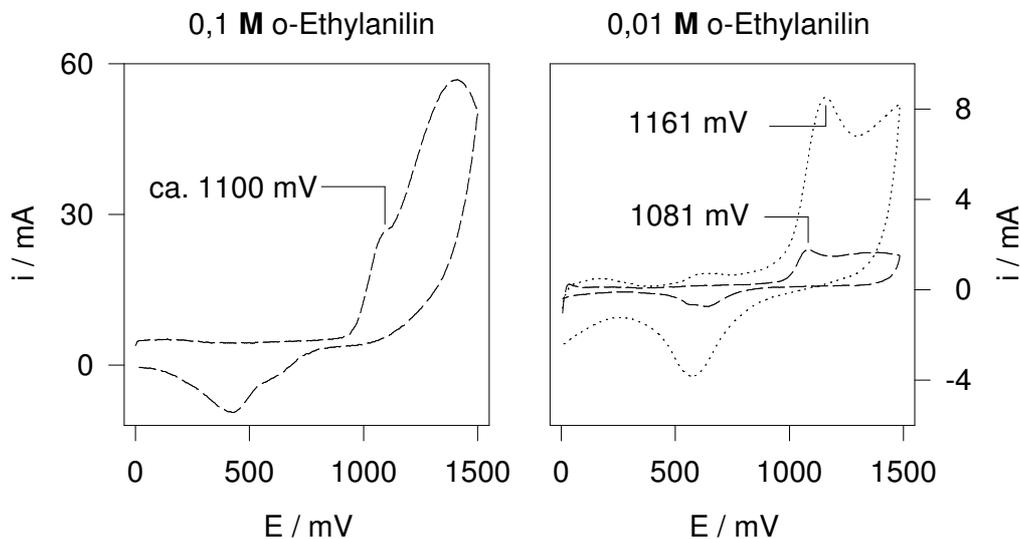


Abb. 107 CVs Pt von in monomerhaltiger 1 M HClO_4 , $v = 100 \text{ mV/s}$ (---) und $v = 10 \text{ mV/s}$ (—)

Das CV eines innerhalb von 500 Zyklen abgeschiedenen PEtA-Films wird in Abb. 108 gezeigt. Man erkennt zwei Redoxpeakpaare bei ca. 365 mV und 630 mV. Vergleicht man die Polymerabscheidung bei verschiedenen anodischen Grenzpotentialen, so stellt man fest, daß innerhalb der ersten 50 CVs die Abscheidungsrate stark von E_{anod} abhängt. Das Polymer wächst bei höherem anodischen Grenzpotential schneller. Man erkennt dies in der Auftragung $i_{\text{ox},1}$ gegen die Zahl der CVs in Abb. 109. Sämtliche Kurven sind gekrümmt, d.h. sie werden bei größerer Zahl der CVs flacher. Die Abschei-

dungsrates, die sich als Steigung der Kurven interpretieren läßt, nimmt also ab. Da sich die Kurven von 1000 mV und 1100 mV schneiden, erhält man bei $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ im 500. CV einen geringeren Wert für $i_{\text{ox},1}$ als bei $E_{\text{anod}} = 1000 \text{ mV}$. Es wird also trotz des höheren anodischen Grenzpotentials und der zunächst schnelleren Filmbildung letztlich weniger Polymer abgeschieden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ während der Filmabscheidung eine Überoxidation oder die Bildung von Nebenprodukten stattfindet. PEtA sollte man daher nicht bei einem anodischen Grenzpotential über 1000 mV herstellen.

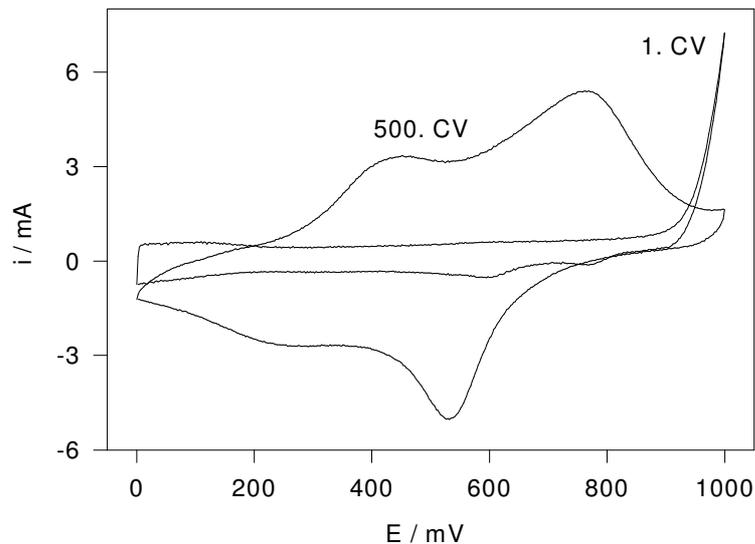


Abb. 108 PEtA-Abscheidung bei $E_{\text{anod}} = 1000 \text{ mV}$ auf Platin in $0,1 \text{ M}$ Monomer / 1 M HClO_4 , $v = 100 \text{ mV/s}$, (1., 100. und 500. CV)

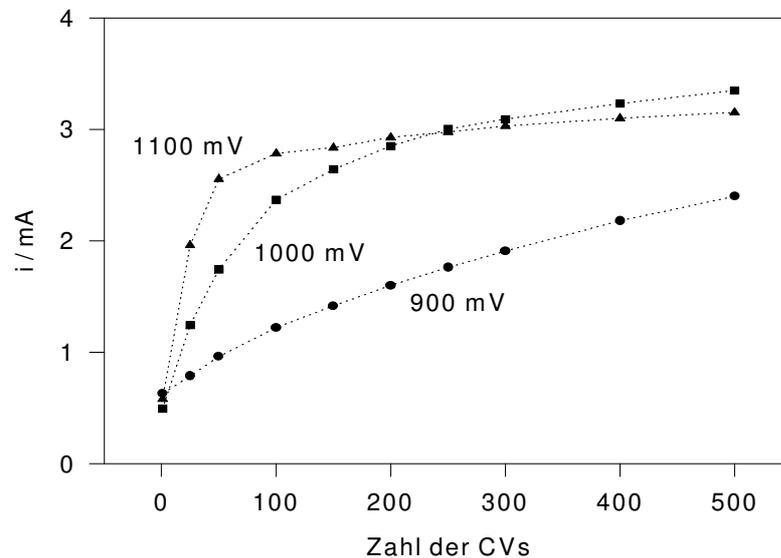


Abb. 109 $i_{\text{ox},1}$ gegen die Zahl der CVs während der potentiodynamischen Abscheidung von PETA

Charakterisierung:

Man erhält ein sehr gut auf der Elektrode haftendes Polymer, welches im entladenen Zustand fast farblos ist und im oxidierten Zustand eine violette bis türkise Farbe annimmt. PEtA läßt sich mit einem starken Wasserstrahl nicht von der Elektrode lösen. In Aceton lösen sich wenige lösliche Bestandteile,

im anschließenden CV in monomerfreier 1 M HClO_4 erhält man jedoch wieder das gleiche Bild wie vor dem Spülen mit Aceton. Dies bedeutet, daß die eventuell abgespülten Oligomere oder andere Oxidationsprodukte des Monomers zum Gesamtbild des CVs vom PEtA-Film nur unwesentlich beitragen.

CV:

Von einem frisch hergestellten PEtA-Film wurden in monomerfreier 1 M Perchlorsäure CVs bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten ($v = 20;30\ldots100 \text{ mV/s}$) gemessen. Um etwaige Überoxidationen völlig auszuschließen, wurde als anodische Potentialgrenze 900 mV gewählt.

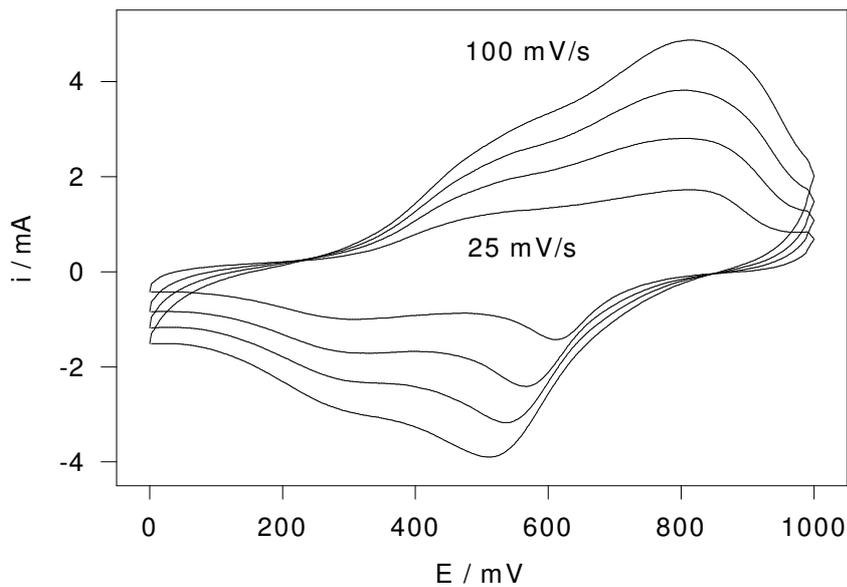


Abb. 110 CVs von PEtA in 1 M HClO_4 bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten $v = (25;50;75;100) \text{ mV/s}$

In verschiedenen pH-Werte erhält man die in Abb. 111 dargestellten zyklischen Voltammogramme. Es zeigt sich, daß nur im sehr sauren Medium eine ausgeprägte Elektroaktivität vorhanden ist. Hierbei treten die bereits erwähnten Redoxpeakpaare auf. Bei pH 1,5 und pH 4 sind keine konkreten Strompeaks mehr vorhanden, im gesamten Potentialbereich fließen sehr geringe Ströme.

Zur Prüfung der Überoxidation eines PEtA-Films wurden fortwährend CVs gemessen, bei denen das anodische Grenzpotential in 100 mV-Schritten erhöht wurde. Nach einer Erhöhung wurde jeweils das dritte CV aufgezeichnet. Hiervon sind einige C in Abb. 112 gezeigt. Eine deutliche Überoxidation, d.h. insbesondere eine Veränderung im Bereich des ersten anodischen Strompeaks, tritt erst bei $E_{\text{anod}} = 1500 \text{ mV}$ auf.

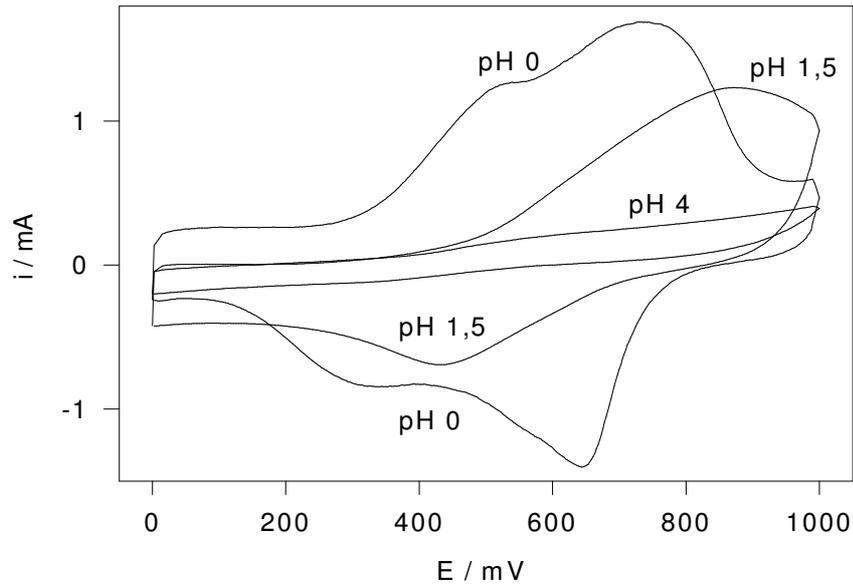


Abb. 111 CVs von PEtA in Elektrolyten verschiedener pH-Werte, $v = 100 \text{ mV/s}$

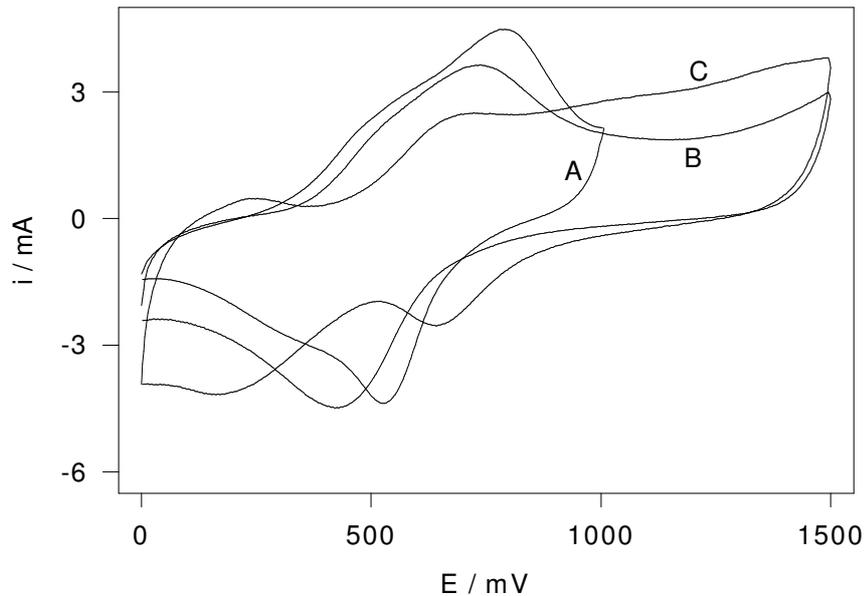


Abb. 112 Zyklovoltammogramme während der Überoxidation von PETA in 1 M HClO_4 , A: CV mit $E_{\text{anod}} = 1000 \text{ mV}$, B: erstes CV mit $E_{\text{anod}} = 1500 \text{ mV}$, C: nach 5 min mit $E_{\text{anod}} = 1500 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV/s}$

UV-vis-Spektroskopie:

In situ-UV-vis-Spektren (Abb. 113) zeigen bei pH 0 im entladenen Zustand eine starke Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges bei ca. 300 nm, eine Absorptionsschulter bei ca. 400 nm und eine breite Absorptionsbande im langwelligen, deren Maximum außerhalb des Meßbereiches liegt. Beim anodischen Oxidieren nimmt die Extinktion der erstgenannten Bande ab, die Schulter bei ca. 400 nm wächst zu einer deutlichen Bande und die langwellige Bande nimmt ebenfalls in Intensität zu; ihr Maximum verschiebt sich zum kurzwelligen Bereich und liegt bei 900 mV ungefähr bei 770 nm. Bei einer wiederholten Abscheidung von PEtA auf ITO-Elektroden wurde potentiodynamisch bei 900 mV

gearbeitet. Im Vergleich zu der potentiostatischen Herstellung wächst das Polymer dabei langsamer. Das UV-vis-Spektrum dieses Films weist bei $E = 0$ mV nur die kurzwellige Absorptionsbande bei ca. 300 nm auf. Von diesem Film wurden weitere UV-vis-Spektren bei pH 1,5 und pH 4 aufgezeichnet. Bei pH 1,5 (Abb. 114, links) beobachtet man ein ähnliches Verhalten wie bei pH 0: Im reduzierten Zustand eine starke Absorptionsbande bei 307 nm, deren Intensität bei höheren Elektrodenpotentialen abnimmt, eine Absorptionsschulter bei ca. 400 nm, die sich mit steigendem Elektrodenpotential zu einer Bande entwickelt und sich ab $E = 600$ mV verbreitert und eine langwellige Absorptionsbande, die ebenfalls mit steigendem Elektrodenpotential stärker wird und dabei ihr Absorptionsmaximum in Richtung kleinerer Wellenlängen verschiebt.

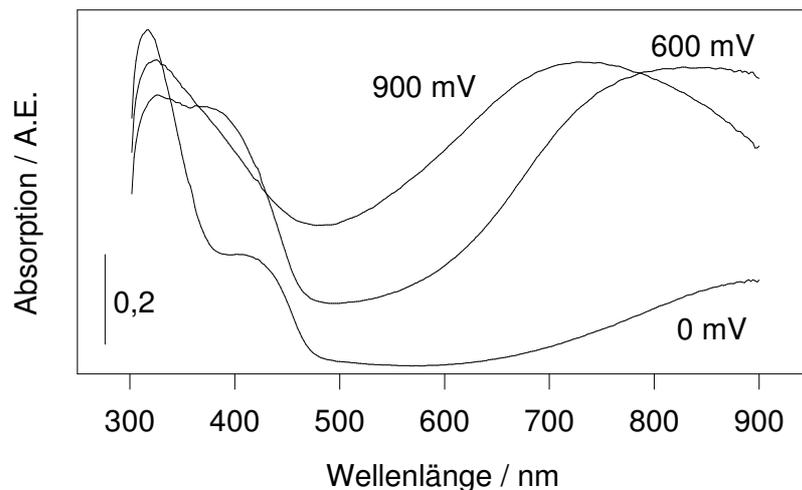


Abb. 113 UV-vis-Spektren von PEtA bei pH 0, abgeschieden bei 990 mV

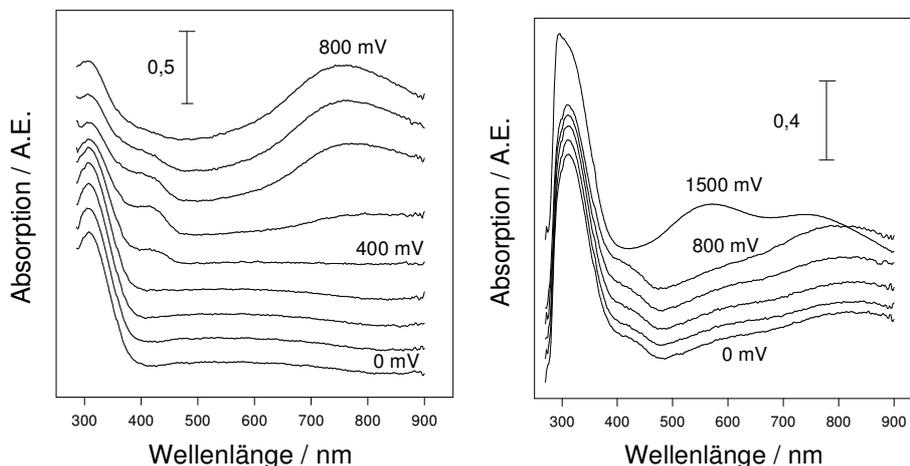


Abb. 114 UV-vis-Spektren von PEtA bei pH 1,5 und bei pH 4, abgeschieden bei 900 mV

Bei pH 4 (Abb. 114, rechts) beobachtet man nur eine schwache Elektrochromie. Lediglich die langwellige Absorptionsbande bei ca. 800 nm wird mit steigendem Elektrodenpotential etwas stärker. Die Abbildung zeigt außerdem das UV-vis-Spektrum eines bei 1500 mV überoxidierten PEtA-Films. Hier ist die langwellige Absorptionsbande nach 739 nm verschoben und eine weitere breite Bande bei 572 nm wird sichtbar. Diese ist offensichtlich auf Überoxidationsprodukte zurückzuführen.

FTIR-Spektroskopie:

In situ-FTIR-Spektren von PEtA im Wellenzahlbereich 4500 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} sind in Abb. 115 gezeigt. Man erkennt rechts im Fingerprintbereich positive und negative Peaks von Schwingungen der oxidierten und reduzierten Form des Polymers. Im Bereich hoher Wellenzahlen tritt eine deutliche, breite Absorptionbande auf.

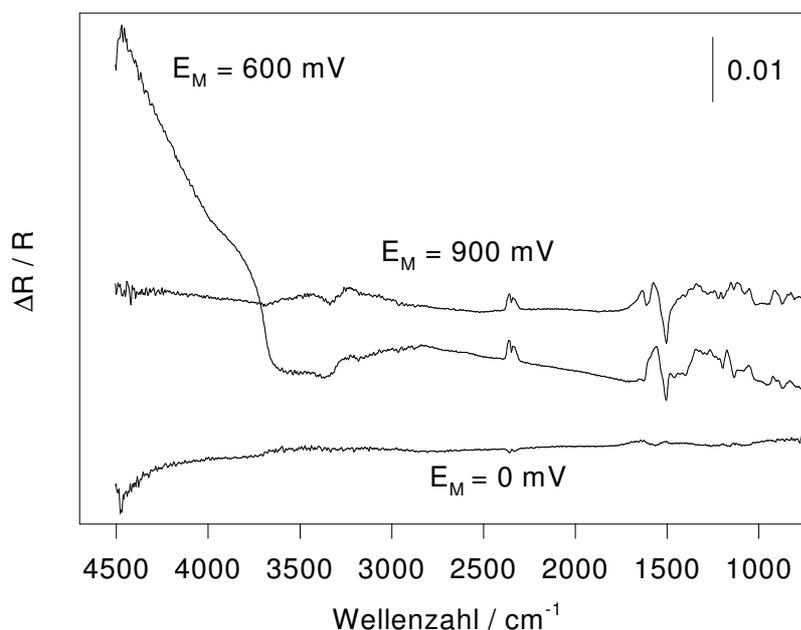


Abb. 115 *In situ*-FTIR-Redoxspektren von PEtA bei verschiedenen Meßpotentialen, $E_R = 0\text{ mV}$

In Abb. 116 ist der Fingerprintbereich der Redoxspektren bei verschiedenen Meßpotentialen ($E_M = 0\text{ mV}$, 400 mV und 900 mV) wiedergegeben. Die Potentiale sind so gewählt, daß sie vor dem ersten Redoxpotential (0 mV), zwischen erstem und zweitem Redoxpotential (400 mV) und nach dem zweiten Redoxpotential (900 mV) im Zyklovoltammogramm liegen. Damit sind alle Oxidationszustände im reversiblen Potentialbereich von 0 mV bis 1000 mV erfaßt.

Schon bei $E_M = 400\text{ mV}$ erkennt man mehrere deutliche Peaks. Die chinoiden Ringschwingung als positiver Peak bei 1563 cm^{-1} zeigt das Vorliegen einer chinoiden Struktur an. Bei 1505 cm^{-1} erkennt man entsprechend einen negativen Peak der benzoiden Ringschwingung [Wilson-Nr. 19b]. Zwischen 1300 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} entstehen Gerüstschwingungspeaks. Bei $E_M = 900\text{ mV}$ entstehen weitere Peaks: Bei 1638 cm^{-1} tritt die CN-Doppelbindungsvalenz in Erscheinung, bei 826 cm^{-1} und 913 cm^{-1} entstehen Peaks der CH-Deformationsschwingungen. Eine Zuordnung der Schwingungspeaks von Monomer und Polymer ist in Tabelle 13 aufgelistet.

Die *in situ*-FTIR-Spektren von PEtA zeigen einen deutlichen Übergang von der benzoiden in eine chinoiden Struktur mit steigendem Elektrodenpotential. Im untersuchten, reversiblen Potentialbereich treten dabei zwei verschiedene chinoiden Strukturen auf, die sich u.a. durch das Vorhandensein der CN-Doppelbindung unterscheiden.

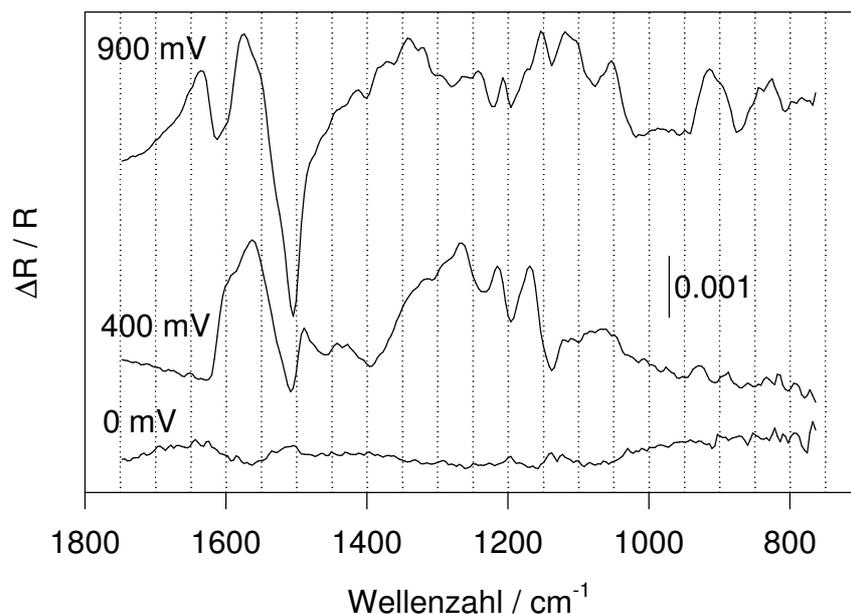


Abb. 116 Fingerprintbereich der *in situ*-FTIR-Redoxspektren von PEtA bei verschiedenen Meßpotentialen bei pH 0, $E_R = 0$ mV

Tab.13 Zuordnung der Schwingungsbanden im FTIR-Spektrum von Ethylanilin und in *in situ*-FTIR-Spektren von PEtA

Ethylanilin:	PEtA, reduziert, EM = 0 mV	PEtA, teiloxidiert, EM = 400 mV	PEtA, oxidiert, EM = 900 mV	Zuordnung: [Wilson-Nr.]
-	-	-	1638	v C=N
1620	-	-	-	v Ring, [8b]
1585	-	-	-	v Ring, benzoid, [8a]
-	-	1563	1574	v Ring, chinoid
1497	1505 / 1509	-	-	v Ring, benzoid, [19b]
1455	1456	-	-	v Ring, [19a]
-	-	-	1346	
1276	-	-	-	v CH [7a] oder v C-N
1150	-	-	-	β CH [9a]
-	-	-	1119	ν_3 F2 HClO ₄
-	-	-	913	
-	-	-	826	
752	-	-	-	γ CH [11]

Die Auftragung der 0,5-eV-Absorption als Funktion des Elektrodenpotentials (Abb. 117) zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei 600 mV, also zwischen erstem und zweitem Redoxpotential des PEtA-Films.

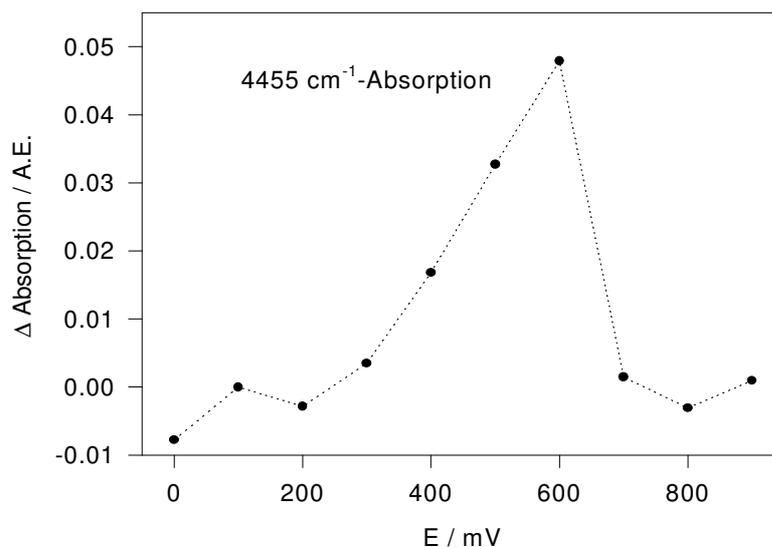


Abb. 117 Intensität der Absorptionsbande bei 4455 cm^{-1} (sog. 0,5-eV-Absorption) gegen das Elektrodenpotential

Raman-Spektroskopie:

In situ-Raman-Spektren von potentiodynamisch abgeschiedenen PEtA wurden bei $\lambda_L = 514\text{ nm}$, 488 nm und $476,5\text{ nm}$ gemessen. In Abb. 118 werden Spektren mit $\lambda_L = 514\text{ nm}$ gezeigt. Sie zeigen auf einer mit steigendem Elektrodenpotential flacher werdenden Grundlinie neben dem starken Peak der Perchlorationen ($\approx 930\text{ cm}^{-1}$) mehrere charakteristische Schwingungsbanden. Ausgehend vom reduzierten Zustand ($E = 0\text{ mV}$) beobachtet man bei zunehmendem Elektrodenpotential zunächst nur Veränderungen der Grundlinie, erst ab $E = 600\text{ mV}$ treten Veränderungen bei den Schwingungsbanden auf. Die Spektren bei $E = 0\text{ mV}$ und $E = 900\text{ mV}$ sind in Abb. 118 im Wellenzahlbereich von 1700 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} gezeigt. Anhand dieser Spektren wurde die Zuordnung der Schwingungsbanden (Tab.14) vorgenommen.

Im reduzierten Zustand des Polymers tritt die benzoide Ringschwingung [Wilson-Nr. 8a] bei 1618 cm^{-1} auf, die im Vergleich zum Monomer (1603 cm^{-1}) um 15 cm^{-1} verschoben ist. Ein scharfer Peak bei 1219 cm^{-1} wird auf die CN-Einfachbindung zurückzuführen sein, unterhalb von 1200 cm^{-1} erscheinen Deformationsschwingungen. Hieraus läßt sich eine Struktur aus benzoiden Einheiten, die über **C-N-C**-Brücken verknüpft sind, ableiten. Im oxidierten Zustand ($E = 900\text{ mV}$) werden die Schwingungsbanden der chinoiden Ringschwingung bei 1582 cm^{-1} , der CN-Doppelbindung bei 1632 cm^{-1} sowie der semichinoiden, geschwächten CN-Doppelbindung (Bindungsordnung: 1,5) bei 1488 cm^{-1} sichtbar. Außerdem treten Veränderungen im Bereich der aromatischen Deformationsschwingungen auf. Im Polymer sind jetzt chinoiden Struktureinheiten präsent.

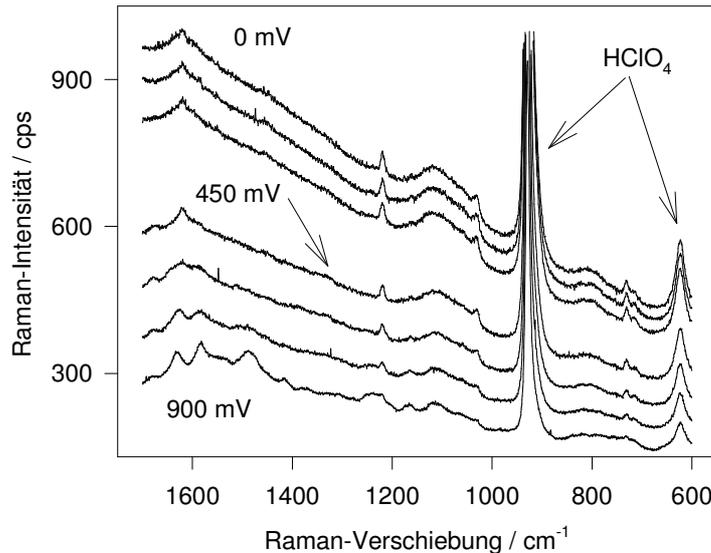


Abb. 118 *In situ*-Raman-Spektren von PEtA in 1 M HClO₄, $\lambda_L = 514$ nm, $P_L = 350$ mW, $E = \{0;150\dots900\}$ mV

Tab.14 Zuordnung der Schwingungsbanden im Raman-Spektrum von ortho-Ethylanilin mit $\lambda_L = 488$ nm und *in situ*-Raman-Spektren Poly(ortho-Ethylanilin) mit $\lambda_L = 514$ nm

ortho-Ethylanilin	PETA, E = 0 mV	PETA, E = 900 mV	Zuordnung, [Wilson-Nr.]
-	-	1632	v C=N
1603	1618	-	v Ring, benzoid, [8]
-	-	1582	v Ring, chinoid
-	-	1488	v CN, semichinoid
1452	-	-	v Ring, [19a]
-	-	1415	?
1319	1219	1220-1250	v C-N ?
1250	-	-	v CH, [7a] oder v C-N ?
1180	-	-	v CH, [13]
1153	-	-	β CH, [9a]
-	1100-1130	-	δ CH
1029	1031	-	β CH, [18b]
993	-	-	?

Aus den Raman-Spektren des gleichen Polymerfilms, die mit anderen Anregungswellenlängen ($\lambda_L = 488$ nm und $\lambda_L = 476,5$ nm) vermessen worden sind, lassen sich die identischen Informationen bezüglich der Molekülschwingungen und deren Wellenzahl Lage beobachten. Bei der "Deutlichkeit" der Spektren läßt sich folgendes feststellen: Bei höheren Anregungswellenlängen sind Spektren der oxidierten Form deutlicher (siehe Abb. 118), bei niedrigeren Anregungswellenlängen werden die Spektren der reduzierten Form deutlicher. Dies läßt sich mit unterschiedlicher Resonanzverstärkung erklären, die von der jeweiligen Farbe des Films und der eingesetzten Laserwellenlänge abhängig ist.

Poly(ortho-n-Propylanilin), PPrA

Herstellung:

Die Herstellung von PPrA gelang an Gold- und Platinelektroden sowie auf ITO-Elektroden in 3 M H_2SO_4 / 0,1 M Monomer. An Edelmetallelektroden wurde potentiodynamisch auf ITO-Elektroden potentiostatisch abgeschieden. Auf der LF-Elektrode abgeschiedene Filme waren zu dünn, um die Kontakte zu überbrücken, so daß keine LF-Messungen möglich waren.

In den jeweils ersten CVs in 0,01 M monomerhaltiger Lösung an Platin (Abb. 119, rechts) erkennt man bei beiden Scangeschwindigkeiten deutlich einen anodischen Strompeak oberhalb von 1000 mV, der die Oxidation zum Radikalkation anzeigt. Bei $v = 100$ mV/s liegt der Strompeak bei 1138 mV. Bei $v = 10$ mV/s ist das Maximum nach 1055 mV kathodisch verschoben. Im Potentialrücklauf der CVs erhält man zwei Reduktionspeaks; einen breiten Peak bei ca. 600 mV und einen sehr scharfen Peak bei ca. 450 mV. Die Peakpotentiale dieser Reduktionspeaks sind von der Scangeschwindigkeit unabhängig. Verwendet man 0,1 M o-n-Propylanilin-Lösung, erkennt man bei $v = 10$ mV/s nur noch einen Sattelpunkt bei 1020 mV sowie ein Strompeak bei ca. 1250 mV. Bei 1020 mV entsteht das Radikalkation, bei 1250 mV wird dies zum Diradikal weiteroxidiert.

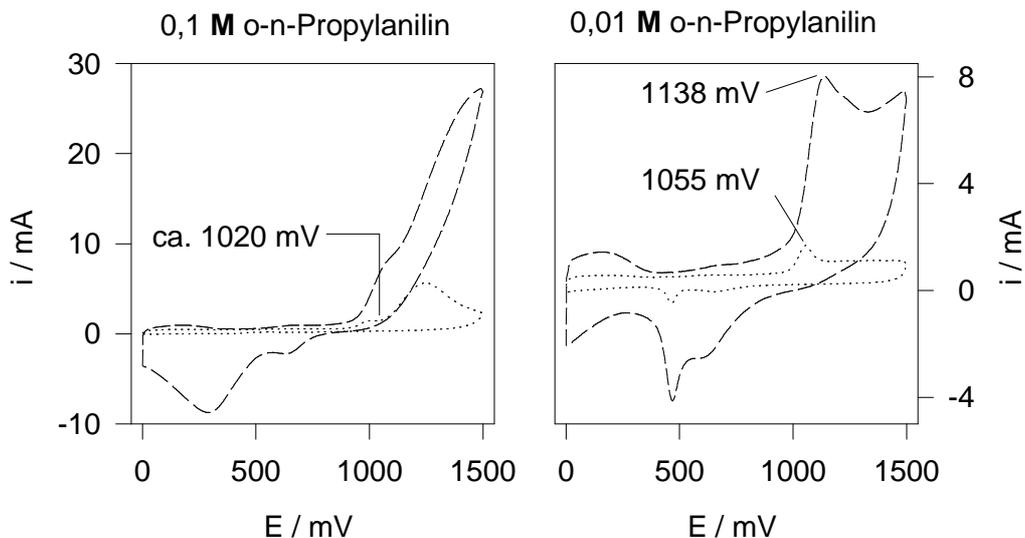


Abb. 119 CVs an Platin in monomerhaltigen Lösungen, $v = 10$ mV/s (—) und $v = 100$ mV/s (---)

Die folgende Grafik (Abb. 120) zeigt einige CVs, die sich bei der Abscheidung von PPrA auf Platin in 3 M H_2SO_4 / 0,1 M Monomer ergeben. Als anodisches Grenzpotential wurde hierbei 1100 mV gewählt. Neben einem anodischen Grenzstrom oberhalb 1000 mV, der bei fortschreitender Zyklenzahl nicht mehr vorhanden ist, bilden sich zwei Redoxpaare, deren Redoxpotential ungefähr bei 500 mV bzw. 660 mV liegen. Der Einfluß von E_{anod} auf das Polymerwachstum wird in Abb. 121 dargestellt, in der der Peakstrom des ersten anodischen Oxidationsstrompeaks ($i_{\text{ox},1}$) gegen die Zahl der Zyklen für $E_{\text{anod}} = 900$ mV, 1000 mV und 1100 mV aufgetragen ist. Bei fast allen anderen Polymeren wurde der Elektrolyt, in dem die Abscheidung durchgeführt wurde, mit 1 M HClO_4 angesetzt. In diesem Elektro-

lyten erhält man bei PPrA nur einen hauchdünnen Film. Das Polymerwachstum setzt nach ca. einigen Zyklen völlig aus, die nachfolgenden CVs weisen dann keinen Zuwachs an Peakströmen mehr auf.

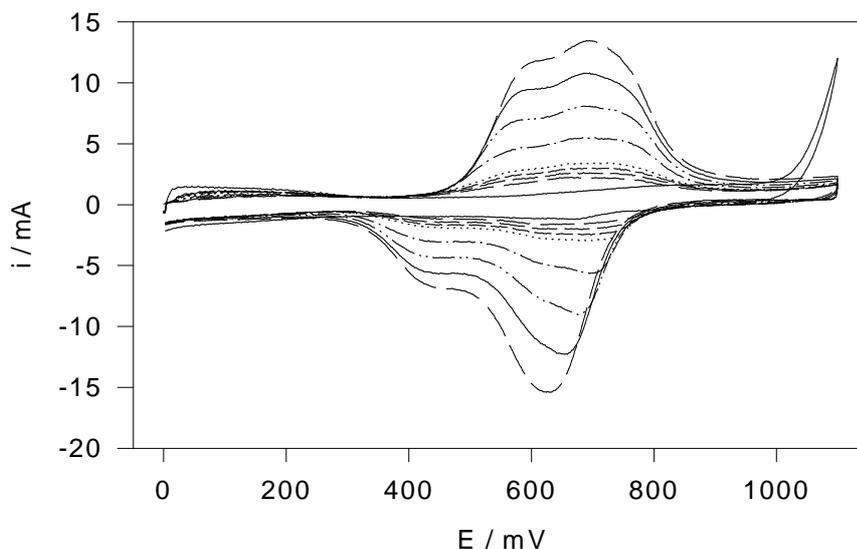


Abb. 120 CVs während der PPrA-Abscheidung in 0,1 M Monomer / 3 M H₂SO₄, $E_{\text{anod}} = 1100$ mV, $v = 100$ mV/s

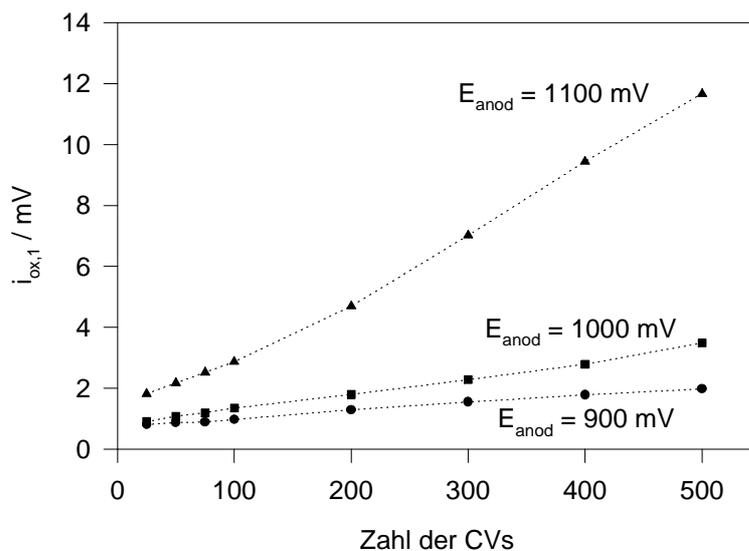


Abb. 121 PPrA / $i_{\text{ox},1}$ gegen die Zahl der Zyklen aus den Polymerabscheidungen in 3 M H₂SO₄

Charakterisierung:

CV:

Nach der Herstellung von PPrA in 3 M H₂SO₄ / 0,1 M Monomer wurden in monomerfreier Lösung gleichen pH-Wertes zunächst CVs bei unterschiedlicher Scangeschwindigkeit ($v = \{10; 20; 100\}$ mV/s) aufgenommen (Abb. 122). Hier zeigt sich deutlich, daß sämtliche Peakströme mit zunehmender Scangeschwindigkeit größer werden. Anschließend wurde der Einfluß des pH-Wertes auf die Elektroaktivität eines frisch hergestellten Films untersucht, indem CVs in monomerfreien Elektrolyten verschiedener pH-Werte aufgezeichnet wurden (Abb. 123). Hier zeigt sich deutlich: Die Elektroaktivität, d.h. die pro Zyklus umgesetzte Ladungsmenge, nimmt mit steigendem pH-Wert deutlich ab.

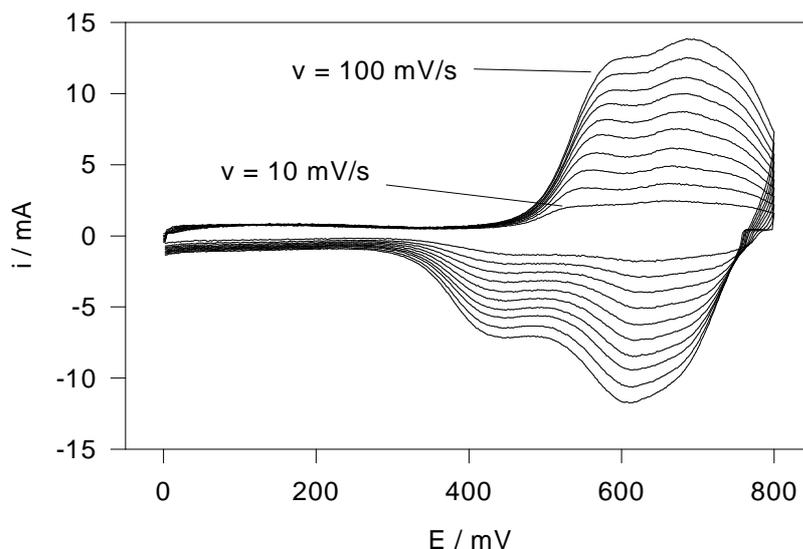


Abb. 122 PPrA / CVs bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten in 3 M H_2SO_4 , $v = \{10;20..100\}$ mV/s

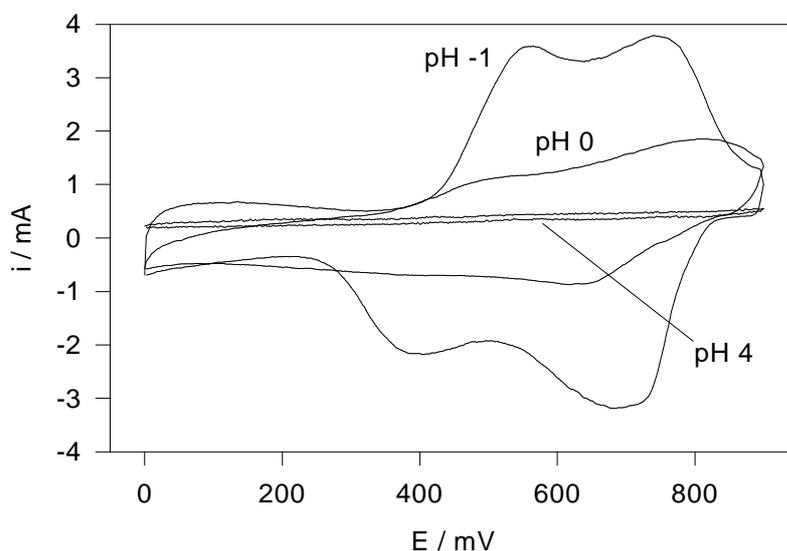


Abb. 123 PPrA / CVs auf Pt in Elektrolyten verschiedener pH-Werte, $v = 100$ mV/s

UV-vis-Spektroskopie

Auf ITO-Elektroden konnte ein PPrA-Film in 1,5 M H_2SO_4 potentiodynamisch abgeschieden werden. Die folgenden Abbildungen zeigen UV-vis-Spektren in monomerfreien Lösungen bei pH 0 und pH 4. Deutlich sichtbar ist bei pH 0 (Abb. 124) eine starke Absorptionsbande bei ca. 300 nm im reduzierten Zustand ($E = 0$ mV). Beim Oxidieren nimmt diese an Intensität ab. Dafür entstehen neue Absorptionsbanden bei ca. 400 nm und ca. 800 nm. Bei pH 1,5 erhält man fast identische Spektren, wobei die Banden bei ca. 400 nm und bei ca. 800 nm stärker ausgeprägt sind. Bei pH 4 erkennt (Abb. 125) man bereits im reduzierten Zustand ($E = 0$ mV) die langwellige Bande bei ca. 800 nm, die bei den zuvor gezeigten Spektren erst beim Oxidieren entsteht. Außerdem treten wieder Banden bei ca. 300 nm und ca. 400 nm auf. Nur noch die langwellige Bande zeigt eine deutliche Electrochromie; sie wird mit zunehmendem Elektrodenpotential intensiver und driftet dabei in kurzwellige Richtung, so daß ihr Maximum beim höchsten untersuchten Elektrodenpotential ($E = 900$ mV) bereits bei ca. 750 nm liegt. In

Abb. 125 ist außerdem ein UV-vis-Spektrum eines bei 1500 mV in pH 4 überoxidierten PPrA-Films gezeigt. Hierbei entsteht eine weitere Absorptionsbande bei ca. 580 nm, die auf Produkte der Überoxidation zurückzuführen ist.

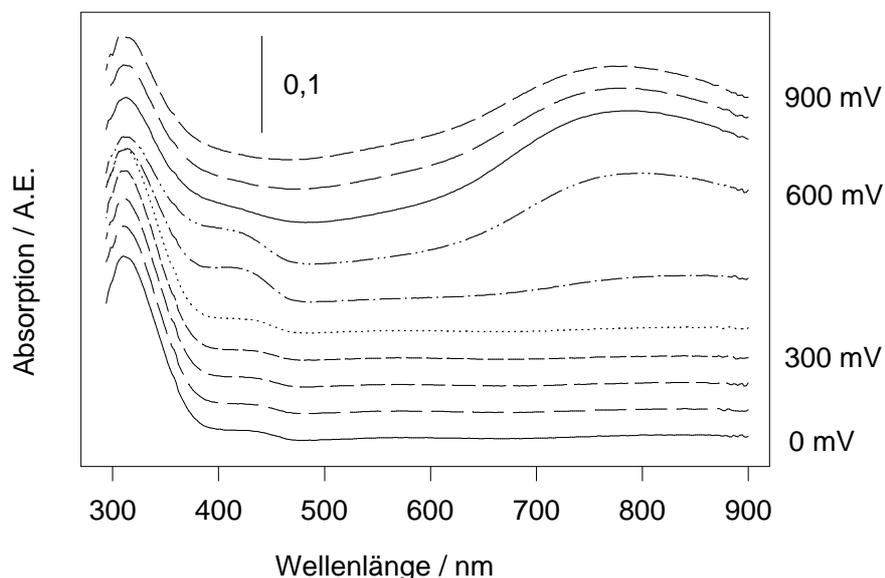


Abb. 124 UV-vis-Spektrum von PPrA bei pH 0

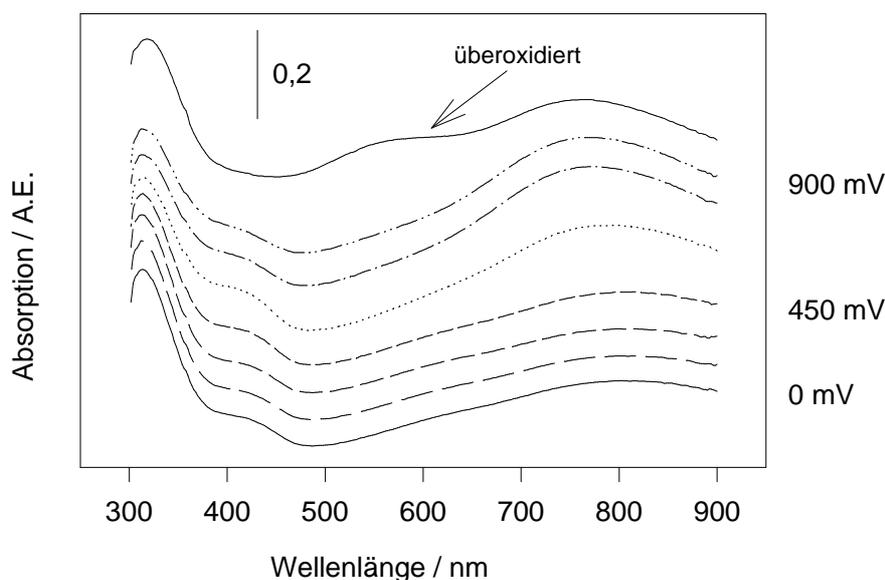


Abb. 125 UV-vis-Spektren von PPrA bei pH 4

FTIR-Spektroskopie

Abb. 126 zeigt FTIR-Redoxspektren von PPrA im Wellenzahlbereich 4500 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} . Man erkennt neben positiven und negativen Schwingungspeaks im Fingerprintbereich eine starke Absorptionsbande bei ca. 4400 cm^{-1} , die eine potentialabhängige Intensität aufweist. Wie man aus den Zyklovoltammogrammen von PPrA weiß, besitzt das Polymer Redoxpotentiale bei 410 mV und ca. 650 mV. In Abb. 127 sind daher FTIR-Spektren bei 0 mV, 500 mV und 1000 mV dargestellt. Damit sind alle Oxidationszustände zwischen 0 mV und 1000 mV, also im reversiblen Potentialbereich, erfaßt. Da der

PPrA-Film hauchdünn ist, weist die Grundlinie der Redoxspektren, also das Spektrum beim Meßpotential $E_M = 0$ mV, ein Rauschen auf, das auch nach intensivem Spülen des Spektrometers mit trockener Luft nicht völlig zu unterdrücken ist.

Beim Spektrum, welches bei $E_M = 500$ mV aufgenommen wurde, erkennt man deutliche positive Peaks. Der Film ist teiloxidiert, es treten neue Schwingungen auf. Deutlich erkennbar ist die chinoide Ringschwingung mit einer breiten Bande bei 1574 cm^{-1} neben einigen Gerüstschwingungsbanden zwischen 1300 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} . Ein kleiner aber nicht zu übersehender Peak bei 1482 cm^{-1} kann keiner konkreten Molekülschwingung zugeordnet werden. Es fehlen außerdem negative Banden, die die Abnahme von Absorptionen benzoider Struktureinheiten anzeigen sollten. Bei $E_M = 1000$ mV tritt zusätzlich die C=N-Valenzschwingung bei 1656 cm^{-1} , die auf eine chinoide Struktur mit CN-Doppelbindungen hinweist. Außerdem erscheint bei 1504 cm^{-1} ein scharfer negativer Peak und eine Schulter bei 1458 cm^{-1} , die beide die Abnahme benzoider Ringschwingungen anzeigen.

Die *in situ*-FTIR-Spektren zeigen somit deutlich einen Übergang von der benzoiden in die chinoide Struktur innerhalb der Polymerkette während der reversiblen Oxidation des Polymers. Diese Reaktion verläuft offensichtlich über zwei Stufen, wobei das Zwischenprodukt, welches bei 500 mV stabil ist, noch keine CN-Doppelbindungen aufweist. Eine ausführliche Peakzuordnung ist in Tab.15 gegeben.

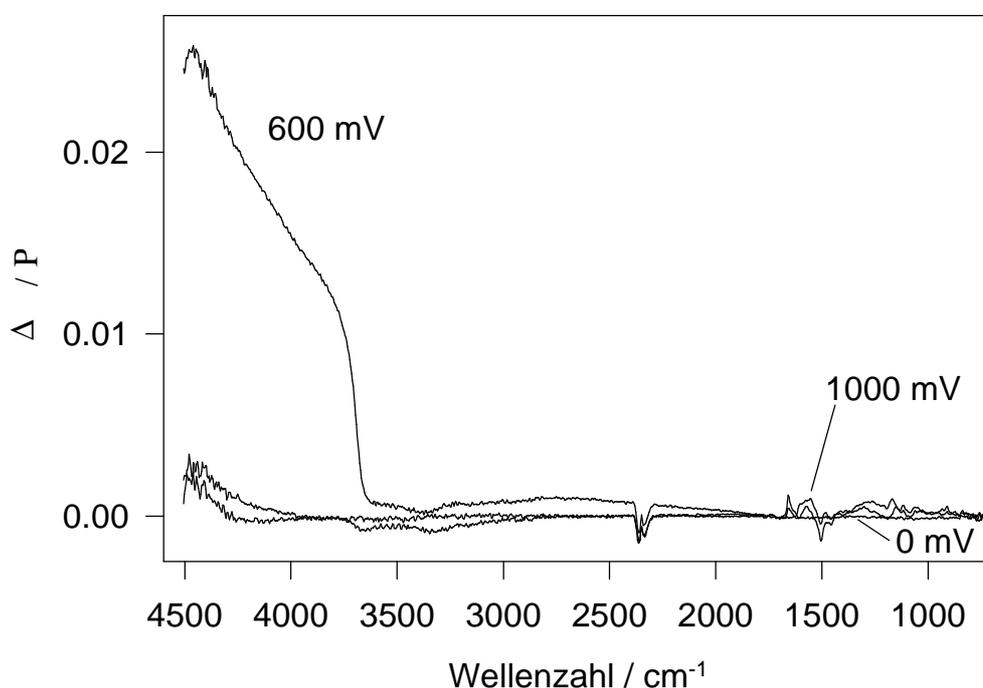


Abb. 126 *In situ*-FTIR-Redoxspektren von PPrA in monomerhaltiger $3 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_R = 0$ mV, $E_M = \{0, 600, 1000\}$ mV

Der potentialabhängige Verlauf der breiten Absorptionsbande bei 4460 cm^{-1} ist in Abb. 128 dargestellt. Diese sogenannte 0,5-eV-Absorption weist bei ca. 600 mV ein ausgeprägtes Maximum auf und tritt unterhalb von 400 mV und oberhalb von 800 mV nicht in Erscheinung.

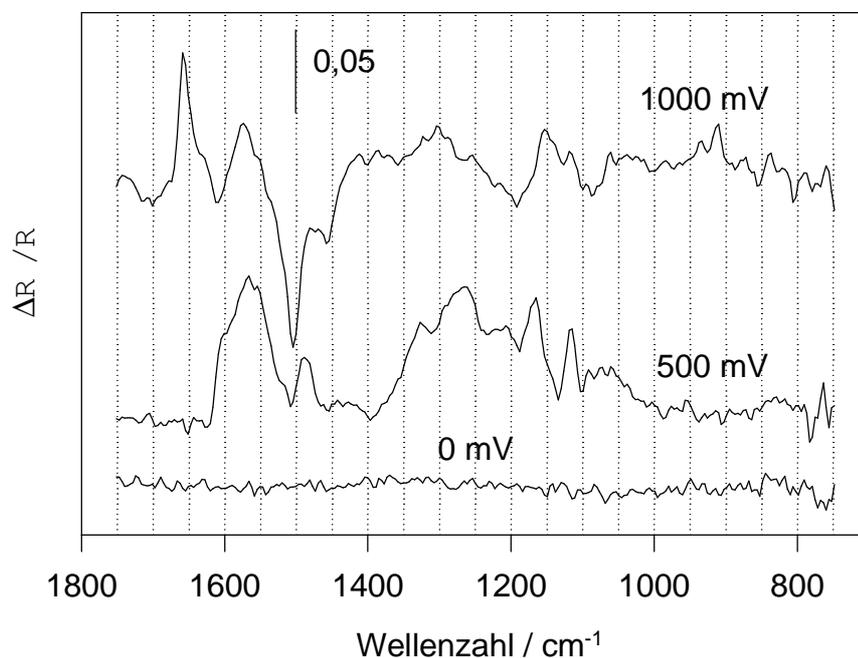


Abb. 127 *In situ*-FTIR-Redoxspektren von PPrA in monomerhaltiger 3 M H_2SO_4 , Fingerprintbereich, $E_R = 0 \text{ mV}$, $E_M = \{0, 500, 1000\} \text{ mV}$

Tab.15 Zuordnung zum FTIR-Spektrum von o-Propylanilin und zu *in situ*-FTIR-Spektren von PPrA

o-n-Propylanilin:	PPrA, reduziert, $E_M = 0 \text{ mV}$	PPrA, oxidiert, $E_M = 500 \text{ mV}$	PPrA, oxidiert, $E_M = 1000 \text{ mV}$	Zuordnung: [Wilson-Nr.]
-	-	-	1656	v C=N
1620	-	-	-	v Ring, [8b]
-	-	1574	1574	v Ring, chinoid
1582	-	-	-	v Ring, [8a]
1497	1504	-	-	v Ring, benzoid, [19b]
-	-	1482	-	?
1456	1458	-	-	v Ring, benzoid, [19a]
-	-	1400-1250	1350-1200 Maximum bei 1262	v CN, geschwächte Doppelbindung
1377	-	-	-	$\delta_s \text{ CH}_3$
1311 oder 1269	-	-	-	v CN
1146	-	-	-	$\beta \text{ CH}$, [18a]
-	-	1118	1118	$\delta \text{ CH}$
750	-	-	-	$\gamma \text{ CH}$

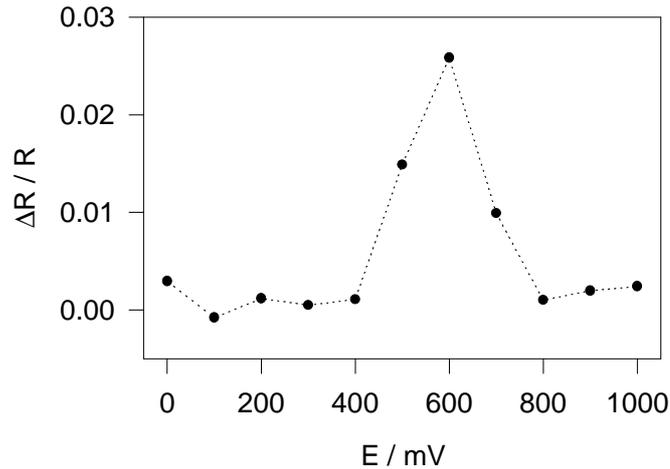


Abb. 128 Intensität der Absorptionsbande bei 4460 cm^{-1} gegen Elektrodenpotential, (aus Abb. 126)

Raman-Spektroskopie:

In situ-Raman-Spektren eines hauchdünnen PPrA-Films auf einer Platinelektrode in monomerhaltiger Lösung ($0,1 \text{ M}$ o-n-Propylanilin / 3 M HClO_4) sind in den Abbildungen 129 und 130 für $\lambda_L = 488 \text{ nm}$ bzw. 514 nm dargestellt.

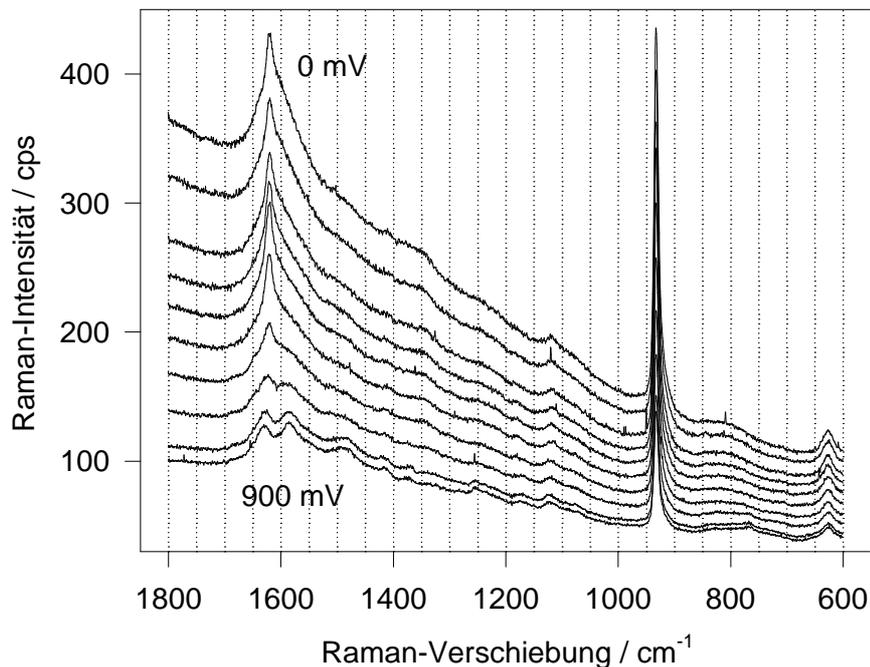


Abb. 129 *In situ*-Raman-Spektren von PPrA, $\lambda_L = 488 \text{ nm}$, $P_L = 150 \text{ mW}$, $E = \{0;100;200\dots900\} \text{ mV}$

Bei $\lambda_L = 488 \text{ nm}$ erkennt man im Spektrum bei $E = 0 \text{ mV}$ neben dem scharfen Peak des ClO_4^- -Anions eine breite Bande bei ca. 1620 cm^{-1} , die der benzoiden Ringschwingung in der Polymerkette zuzuordnen ist. Insgesamt weist das Spektrum eine schräge, nach hohen Wellenzahlen ansteigende Grundlinie auf. Mit steigendem Elektrodenpotential nimmt die Intensität des Spektrums ab. Die Grundlinie wird flacher und der Peak bei 1620 cm^{-1} wird kleiner. Ab $E = 700 \text{ mV}$ scheint der Peak der

benzoiden Ringschwingung in zwei neue Peaks bei 1630 cm^{-1} und 1586 cm^{-1} aufzuspalten. Diese und einige weitere in Tab.16 aufgelistete Peaks weisen darauf hin, daß das Polymer jetzt in einer chinoiden Struktur vorliegt. Die *in situ*-Raman-Spektren bei $\lambda_L = 514\text{ nm}$ (Abb. 130) zeigen ebenfalls den deutlichen Unterschied zwischen dem Zustand bei $E = 0\text{ mV}$ und $E = 900\text{ mV}$. Bei dieser Wellenlänge sind die Peaks verrauschter, aber trotzdem deutlich zu erkennen; außerdem sind die Unterschiede in der Grundlinie beider Spektren nicht so groß wie bei $\lambda_L = 488\text{ nm}$. Die Interpretierung der Schwingungspeaks ist analog zu den Spektren bei $\lambda_L = 488\text{ nm}$ in Tab.116 wiedergegeben. Spektren in anderen als dem monomerhaltigen Abscheidungselektrolyten konnte nicht aufgenommen werden, weil sich der hauchdünne PPrA-Film beim Herausziehen der Elektrode aus dem Elektrolyten von der Elektrode löste.

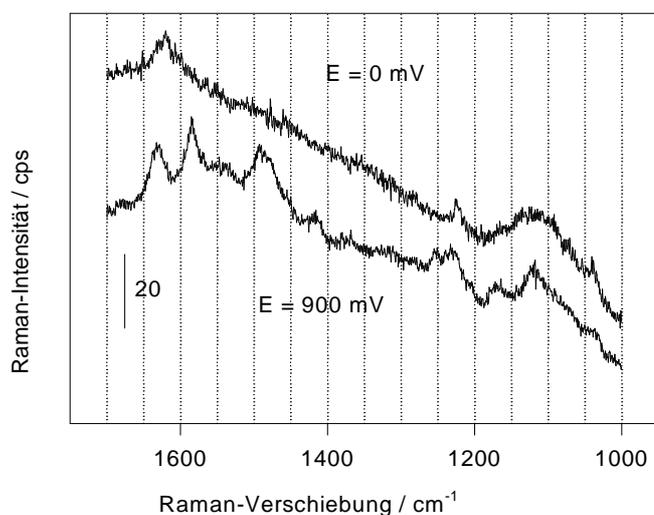


Abb. 130 *In situ*-Ramanspektren von PPrA, $\lambda_L = 514\text{ nm}$, $P_L = 200\text{ mW}$

Tab.16 Peakzuordnung zum Raman-Spektrum von o-n-Propylanilin und zu *in situ*-Raman-Spektren von PPrA bei $\lambda_L = 488$ und $\lambda_L = 514$

o-n-Propylanilin	PPrA, E = 0 mV, $\lambda_L = 488$	PPrA, E = 0 mV, $\lambda_L = 514$	PPrA, E = 900 mV, $\lambda_L = 488$	PPrA, E = 900 mV, $\lambda_L = 514$	Zuordnung [Wilson-Nr.]
-	-	-	1630	1629	v C=N
≈ 1620	-	-	-	-	v Ring [8b]
1580	1621	1620	-	-	v Ring, benzoid [8a]
-	-	-	1586	1584	v Ring, choinoid
-	-	-	1480	1480	
1450	-	-	-	-	v Ring [19a]
-	1410	-	1417	1412	
1320	-	-	-	-	v C-N ?
1270	-	-	1253	1252	v CH oder v C-N
-	-	1225	-	1228	
1160	-	-	-	-	β CH [9a]
-	1121	1150-1100	1123	1120	δ CH
1030	-	-	-	-	β CH [18a]

Poly(N-Methylanilin), PNMA

Herstellung

PNMA konnte auf Edelmetallelektroden potentiodynamisch im Potentialbereich von 0 bis 960 mV und auf ITO-Elektroden bei 960 mV potentiostatisch abgeschieden werden. Als Elektrolyt wurde 1 M HClO₄ / 0,1 M Monomer verwendet.

Im ersten CV (Abb. 131) erkennt man in 0,1 M monomerhaltiger Lösung einen starken anodischen Grenzstrom oberhalb von ca. 1000 mV, der im kathodischen Rücklauf mit einem breiten Strompeak bei ca. 500 mV verbunden ist. Mißt man ein CV in 0,01 M monomerhaltiger Lösung, so reduziert sich der anodische Grenzstrom zu einem deutlichen Strompeak mit einem Maximum bei 1168 mV. Im kathodischen Rücklauf erkennt man zwei Reduktionspeaks. Der im Hinlauf sichtbare Oxidationspeak kann der Oxidation vom N-Methylanilin-Molekül zum entsprechenden Radikalkation zugeordnet werden. Bei beiden Konzentrationen an Monomer bildet sich beim ersten CV neben einem blaugrünen Feststoff auf der Elektrode ein gelber Film, der schlierenartig von der Elektrode fließt.

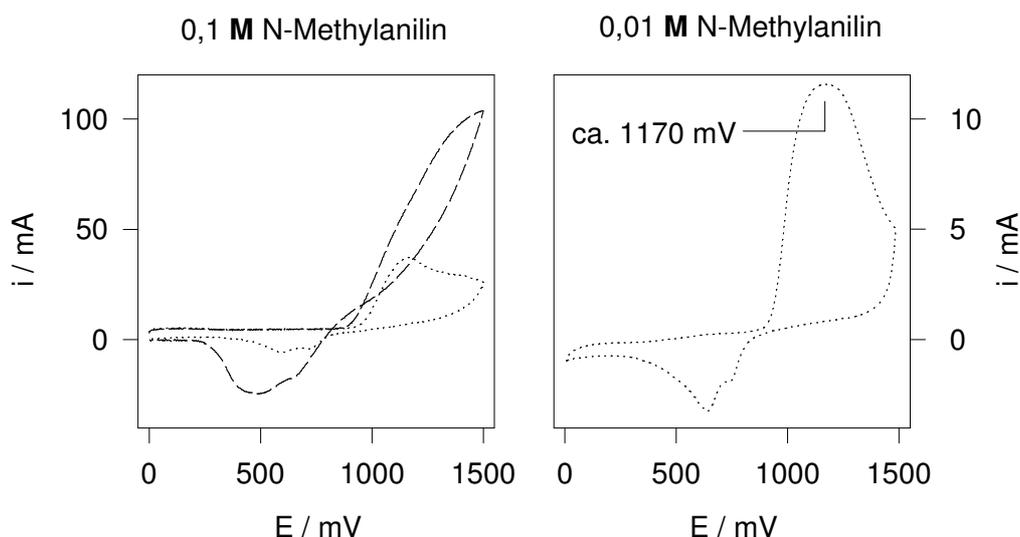


Abb. 131 erste CVs an Gold in monomerhaltiger 1 M HClO₄, $v = 100$ mV/s (—) und $v = 10$ mV/s (---)

In Abb. 132 werden CVs während der potentiodynamischen Abscheidung auf Platin gezeigt. Im ersten CV tritt lediglich oberhalb von ca. 950 mV der Grenzstrom auf, der die Oxidation des Monomers zum Radikalkation anzeigt. Im weiteren Verlauf entstehen drei Oxidationspeaks, deren Maxima beim 50. CV ungefähr bei 550 mV, 670 mV und 830 mV liegen. In den ersten CVs ist der dritte Oxidationspeak am deutlichsten ausgeprägt; bei fortschreitender Filmabscheidung wird der erste Peak immer dominanter. Im kathodischen Rücklauf der CVs entstehen ebenfalls drei Peaks, wobei der erste Reduktionspeak ab dem 20. nur noch als breite Schulter bei ca. 300 mV auftritt. Die Potentiale der Maxima vom zweiten und dritten Reduktionspeak sind 575 mV bzw. 750 mV. Die Peaks lassen sich insgesamt als drei Redoxpaare auffassen, deren Redoxpotentiale dann bei ca. 425 mV, 620 mV und 790 mV liegen.

Bei der Auftragung der Peakströme der ersten anodischen Oxidation gegen die Zahl der Zyklen (Abb. 133) erhält man für beide untersuchten anodischen Grenzpotentiale ($E_{\text{anod}} = 900 \text{ mV}$ und 1000 mV) Kurven mit einem S-förmigen Verlauf. Zu Beginn der Abscheidung nehmen die Steigungen der Kurven fortwährend zu, was eine zunehmende Abscheidungsrate bedeutet. Ab dem 300. bzw. 400. CV werden die Kurven flacher. Da die beobachteten Peaks jedoch breiter werden, kann man hier nicht unbedingt von einer Abnahme der Abscheidungsrate ausgehen.

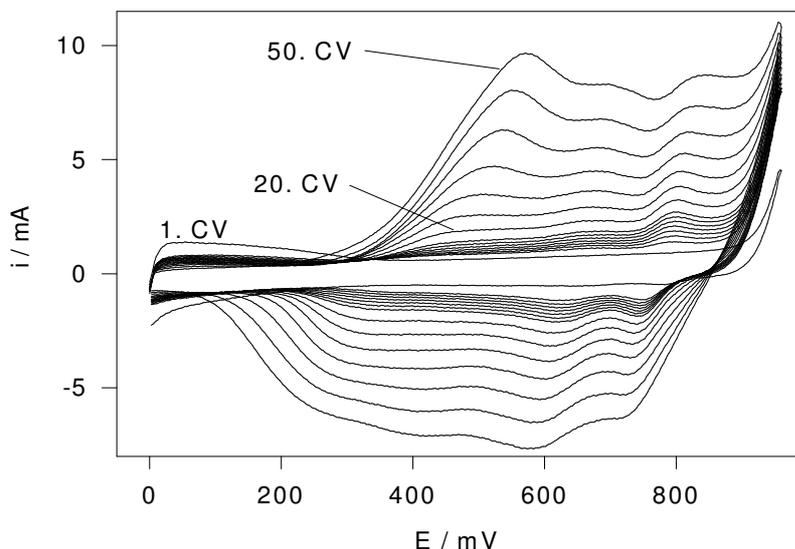


Abb. 132 CVs während der PNMA-Abscheidung an Pt, $E_{\text{anod}} = 960 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV/s}$

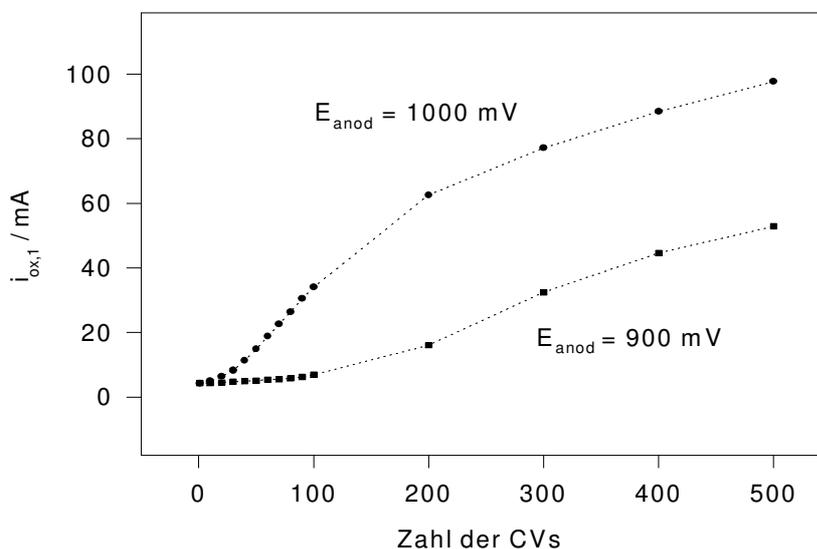


Abb. 133 PNMA-Abscheidung, $i_{\text{ox},1}$ als Funktion der Zyklenzahl für $E_{\text{anod}} = 900$ und 1000 mV

Charakterisierung:

Man erhält auf allen eingesetzten Elektroden einen glatten, gut auf den Elektroden haftenden PNMA-Film mit einer extrem stark ausgeprägten Elektrochromie. Ausgehend von einer hellgelben Farbe im reduzierten Zustand verändert sich die Farbe beim anodischen Oxidieren reversibel über grün, blau,

violett, dunkelrot bis braun. Bleibt man beim Oxidieren unterhalb von 1000 mV, so erhält man (zumindest bei pH 0) immer wieder den hellgelben Zustand des reduzierten Films.

CV:

Die folgende Grafik (Abb. 134) zeigt Zyklovoltammogramme von PNMA in monomerfreier 1 M HClO₄ im Potentialbereich von 0 bis 700 mV bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten ($v = 10; 20 \dots 100$ mV/s). Die Potentialgrenzen wurden so gewählt, daß das erste Redoxzentrum (Oxidations- und Reduktionspeak) sichtbar werden. Die Zunahme der Oxidationspeakströme mit der Scangeschwindigkeit werden deutlich sichtbar.

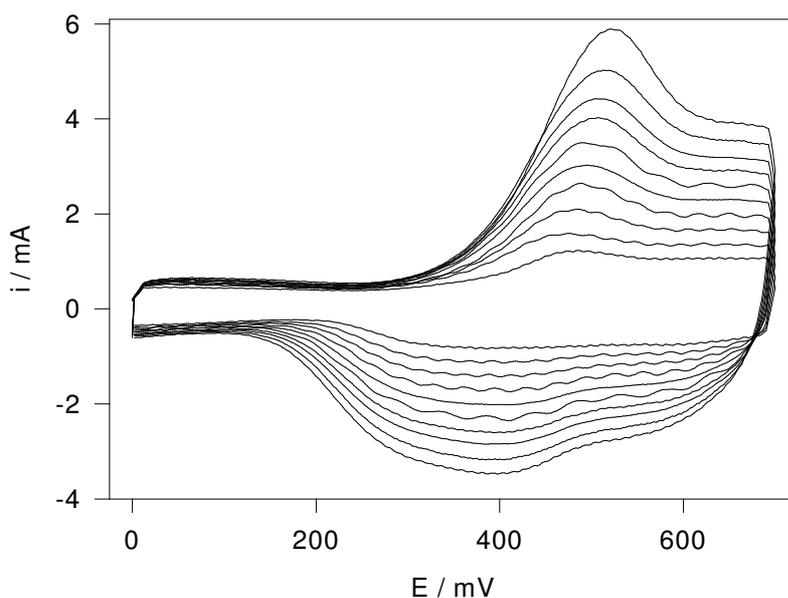


Abb. 134 CVs von PNMA bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten in 1 M HClO₄, $v = (10; 20 \dots 100)$ mV/s

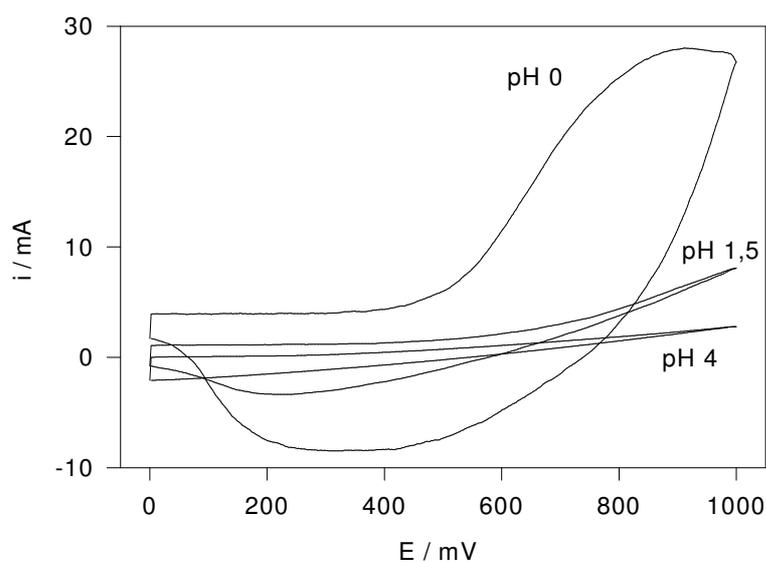


Abb. 135 CVs von PNMA in Elektrolyten verschiedener pH-Werte

CVs von einer PNMA-beschichteten Elektrode in Elektrolyten verschiedener pH-Werte (Abb. 135) zeigen eine drastische Abnahme der Redoxkapazität, also der pro Zyklus umgesetzten Ladungsmenge, mit steigendem pH-Wert des Elektrolyten.

Leitfähigkeitsmessungen:

Innerhalb von ca. 3 Stunden wurde auf der LF-Elektrode ein PNMA-Film abgeschieden, der über die Doppelstreifen gewachsen war. Hierzu wurde bei einem Potential von 960 mV potentiostatisch gearbeitet.

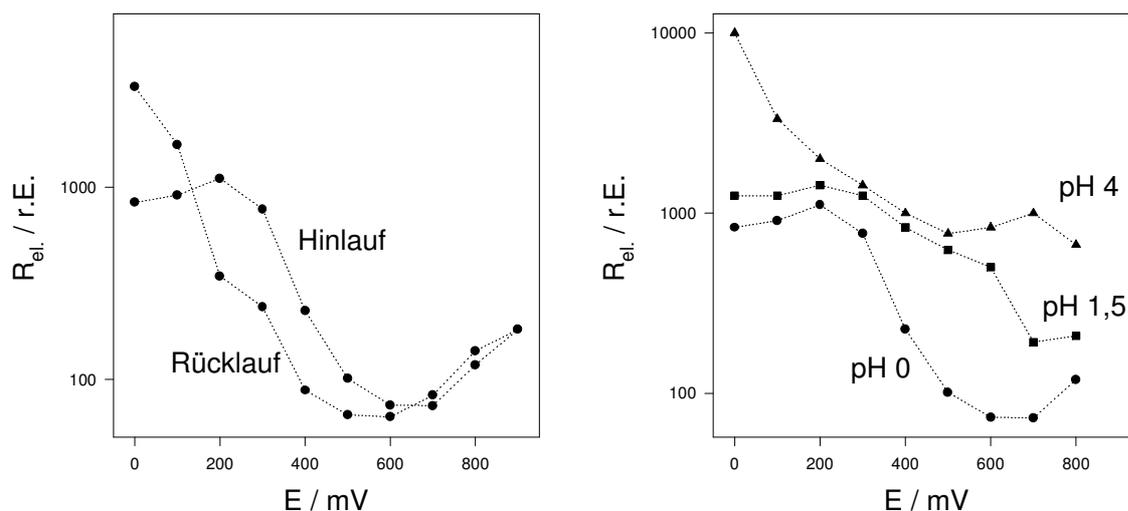


Abb. 136 links: PNMA, R_{el} gegen E in monomerfreier 1 M HClO_4 , rechts: PNMA, R_{el} gegen E bei verschiedenen pH-Werten (Hier ist jeweils der Potentialhinlauf in anodische Richtung aufgezeichnet.)

Bei pH 0 beobachtet man folgendes: Ausgehend von $E = 0$ mV nimmt der elektrische Widerstand (R_{el}) des Polymerfilms beim anodischen Oxidieren ab (Abb. 136, links). Es durchläuft bei ca. 650 mV ein Minimum und nimmt im untersuchten Potentialbereich bis 900 mV wieder zu. Beim kathodischen Potentialrücklauf ergibt sich ein Minimum bei ca. 550 mV. Hin- und Rücklauf beschreiben eine Hysteresekurve. Bei höheren pH-Werten (Abb. 136, rechts) ist R_{el} sowohl im reduzierten als auch im oxidierten Zustand höher als bei pH 0.

UV-vis-Spektroskopie:

In den *in situ*-UV-vis-Spektren von PNMA bei pH 0 (Abb. 137) tritt im entladenen Zustand die starke Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges bei 310 nm auf, deren Intensität beim anodischen Oxidieren des Films abnimmt; demgegenüber entsteht eine Absorptionsschulter bei ca. 410 nm und eine breite Bande im langwelligen Bereich, deren Maximum im oxidierten Zustand bei ca. 800 nm liegt. Bei der reversiblen anodischen Oxidation bilden sich also offensichtlich konjugierte Systeme, deren Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand im elektronischen Anregungsspektrum geringer ist.

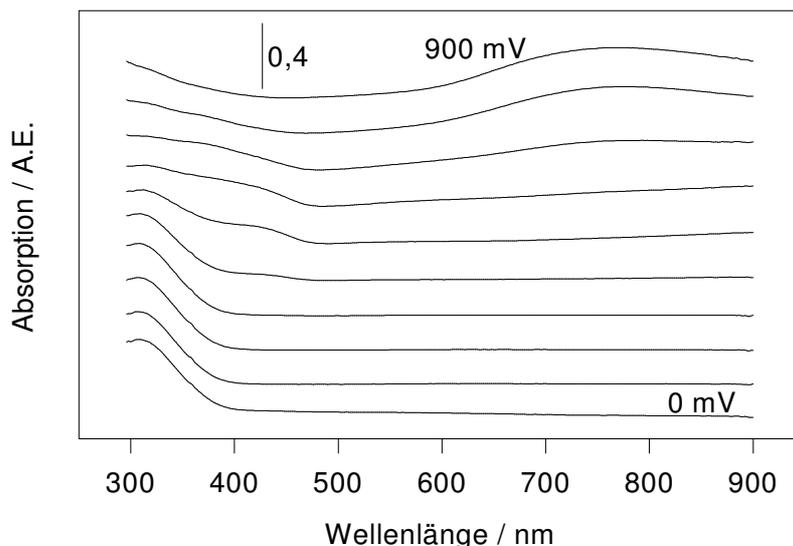


Abb. 137 UV-vis-Spektren von PNMA bei pH 0

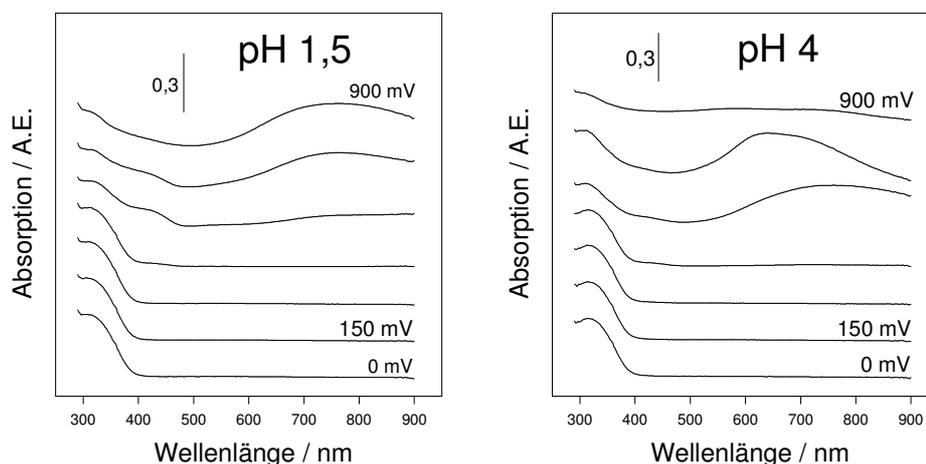


Abb. 138 UV-vis-Spektren von PNMA bei pH 1,5 (links) und pH 4 (rechts)

Bei pH 1,5 erhält man die gleichen Absorptionsbanden wie bei pH 0. Beim pH 4 drifft die langwellige Absorption (bei $E = 750$ mV) nach ca. 650 nm. Bei $E = 900$ mV sind bis auf eine schwache Bande bei ca. 310 nm keine Absorptionen mehr zu erkennen. Der Film ist jetzt irreversibel überoxidiert. Die Oxidationsprodukte weisen anscheinend keine große Konjugationslänge auf; deshalb ist im UV-vis-Spektrum nur der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang sichtbar.

FTIR-Spektroskopie:

Auf der Arbeitselektrode für die FTIR-Spektroskopie wurde potentiodynamisch mit $E_{\text{anod}} = 1000$ mV in $0,1$ M Monomer / 1 M HClO_4 ein PNMA-Film abgeschieden. Innerhalb von ca. 40 min war ein ausreichend dicker Film entstanden, der deutliche Signale ergab. Im Redoxspektrum des PNMA-Films (Abb. 139) erkennt man im Fingerprint-Bereich einige Peaks mit positiver Absorptionsänderung (sog. positive Peaks) sowie einen negativen Peak bei ca. 1500 cm^{-1} . Außerdem besitzt das Meßspektrum bei ca. 4300 cm^{-1} ein Maximum einer breiten Absorptionsbande, innerhalb dieser breiten Bande liegt

bei ca. 3700 cm^{-1} noch ein deutlicher negativer Peak. Das Spektrum wurde in monomerfreier 1 M Perchlorsäure bei pH 0 gemessen. Der breite Peak bei 3700 cm^{-1} ist eventuell auf eine H_2O -Schwingung zurückzuführen. Durch die Insertion des Gegenions, welches während der Oxidation des Films für den Ladungsausgleich sorgt, wird eine geringe Menge Wasser durch Perchlorsäure verdrängt. Dies verursacht einen negativen Peak vom Wasser ($\approx 3700\text{ cm}^{-1}$) und einen positiven Peak der $\nu_3\text{-HClO}_4$ -Schwingung ($\approx 1100\text{ cm}^{-1}$). Daß der H_2O -Peak so massiv auftritt, ist allerdings erstaunlich.

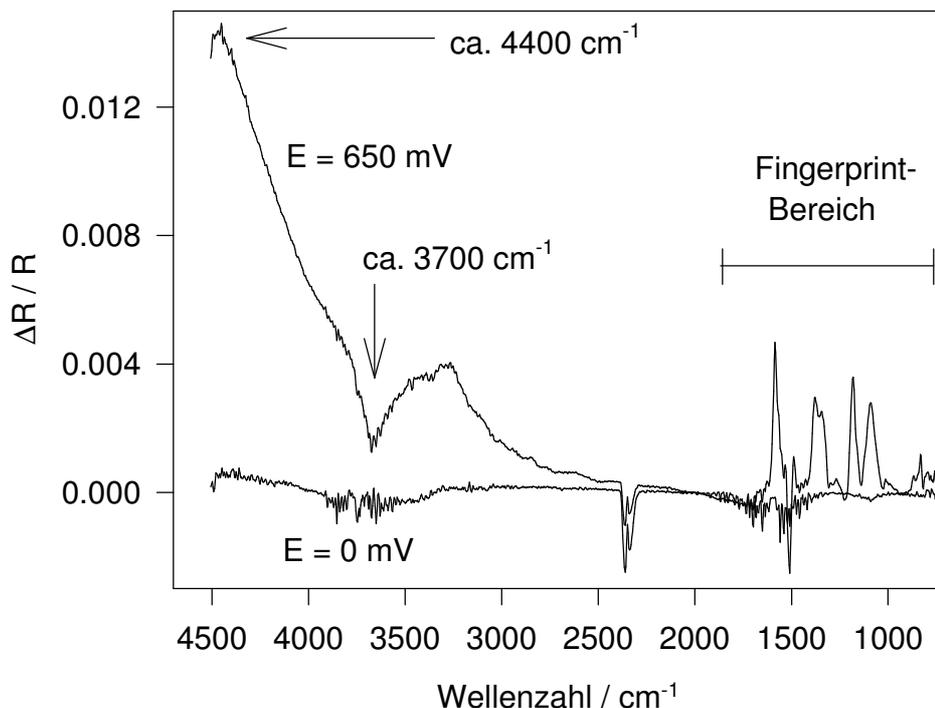


Abb. 139 FTIR-Redoxspektrum von PNMA, $E_R = 0\text{ mV}$, $E_M = 650\text{ mV}$

In Abb. 140 sind Redoxspektren im Fingerprintbereich für verschiedene Potentiale (0 mV bis 900 mV in 50 mV -Schritten) gezeigt. Die Spektren besitzen eine akzeptable gemeinsame Grundlinie. Es ist daher möglich, alle Spektren übereinander in einer Grafik darzustellen. Sämtliche positiven und negativen Peaks nehmen mit steigendem Elektrodenpotential an Intensität zu. Für den reduzierten Zustand des PNMA-Films treten neben der aromatischen Ringschwingung bei 1500 cm^{-1} zwei verschiedene C-N-Einfachbindungsvalenzen auf. Den Peak bei 1310 cm^{-1} kann man den terminalen, d.h. endständigen CN-Bindungen zuordnen; er tritt ungefähr an der gleichen Wellenzahl auf wie im Monomer (1320 cm^{-1}). Die CN-Einfachbindung innerhalb der Polymerkette ist infolge der dort höheren Koordinierung des Stickstoffatoms in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben und liegt in den Redoxspektren bei ca. 1250 cm^{-1} . Der Peak bei 820 cm^{-1} wird von einer CH-Deformationsschwingung verursacht.

Durch die Oxidation des PNMA-Films treten etliche Banden auf, die auf chinoide Strukturen hinweisen. Bei 1585 cm^{-1} liegt die chinoide Ringschwingung und bei 1370 cm^{-1} die C-N-Bindung in semichinoiden Systemen, die - durch Mesomerie verursacht - etwa einer Bindungsordnung von 1,5 entspricht. Bei ca.

1340 cm^{-1} tritt zunächst eine Bande auf, die jedoch oberhalb von 550 mV nur noch als Schulter zu erkennen ist. Hierbei kann es sich um die C-N-Valenz einer Zwischenstufe handeln. Bei 1180 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} und 840 cm^{-1} treten Deformationsschwingungen auf, von denen die mittlere von der ClO_4^- -Schwingung überlagert ist.

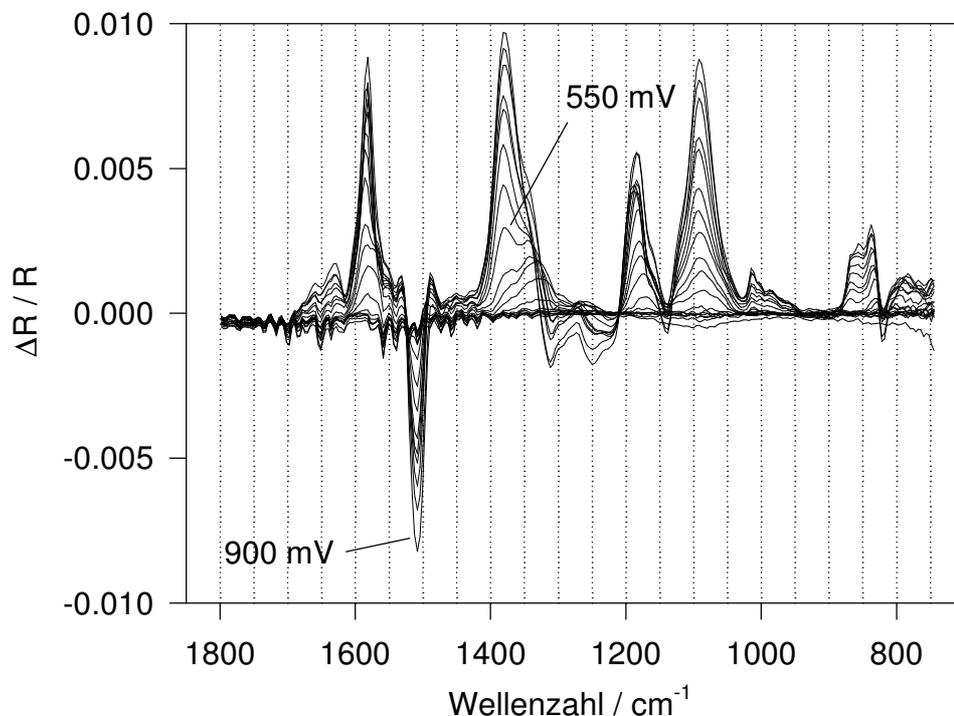


Abb. 140 *In situ*-FTIR-Redoxspektren von PNMA im Fingerprintbereich

Tab.17 Zuordnung zu FTIR-Spektren von N-Methylanilin und PNMA

M-Methylanilin	PNMA, reduzierte Form, E = 0 mV	PNMA, oxidierte Form, E = 900 mV	Zuordnung
1604	-	-	Ring, [8a]
-	-	1585	Ring, chinoid
1508	1508	-	Ring, benzoid, [19a]
-	-	1370	v CN, semi-chinoid
1320	1310 und 1250	-	v C-N
		1180	δ CH
		1090	ν_3 HClO_4 und δ CH
	820	840	δ CH

In Abbildung 141 ist der Verlauf der breiten Absorptionsbande bei ca. 4400 cm^{-1} als Funktion des Elektrodenpotentials aufgetragen. Die Intensität der Absorptionsbande nimmt bei ca. 400 mV - also ungefähr am ersten Redoxpotential - sprunghaft zu und ab ca. 700 mV wieder ab.

Bei pH 1,5 (Abb. 142) erhält man ein Redoxspektrum, das bei allen Ring- und CH-Deformationsschwingungen dem bei pH 0 in 1 M HClO_4 gemessenen Spektrum gleicht. Im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} treten Peaks bei 1380 cm^{-1} und 1340 cm^{-1} auf, von denen der zweite wesentlich stärker ausgeprägt ist. Bei pH 0 ist der erste Peak (1380 cm^{-1}) intensiver, bzw. im oxidierten Zustand

ausschließlich zu erkennen. Es ist daher zu vermuten, daß dieser Peak von einer stärker protonierten CN-Struktur verursacht wird, und der Peak bei 1340 cm^{-1} von einer weniger stark protonierten CN-Struktur, die bei pH 1,5 häufiger bzw. intensiver auftritt.

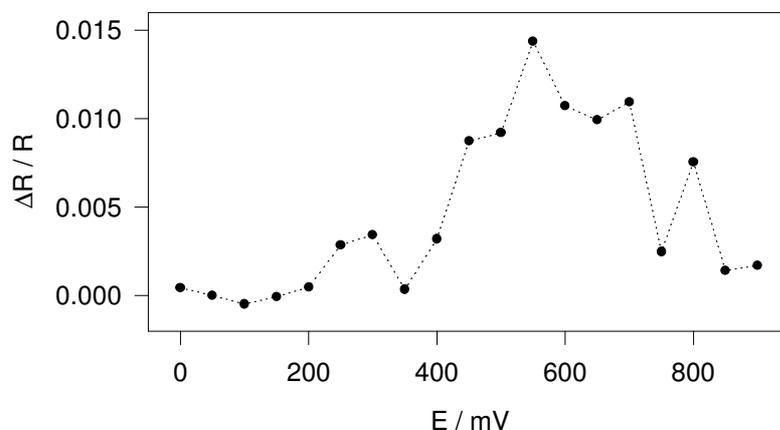


Abb. 141 PNMA / Absorptionsbande bei 4400 cm^{-1} als Funktion des Elektrodenpotential

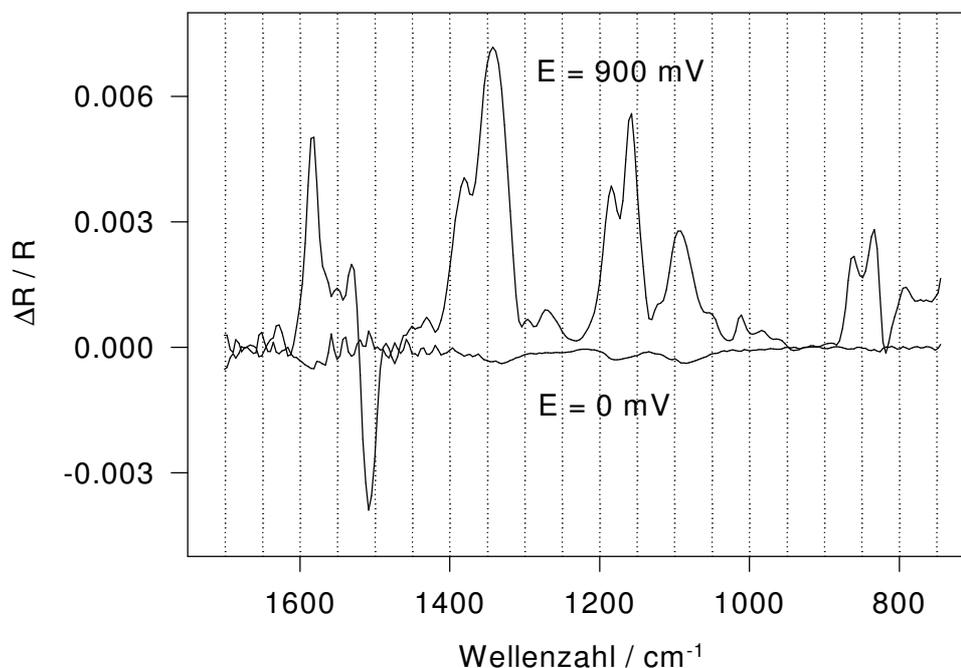


Abb. 142 *In situ*-FTIR-Redoxspektrum von PNMA bei pH 1,5; $E_R = 0\text{ mV}$, $E_M = 900\text{ mV}$

Raman-Spektroskopie:

Für die *in situ*-Raman-Untersuchungen an Poly(N-Methylanilin) wurde ein Polymerfilm potentiodynamisch bei $E_{\text{anod}} = 950\text{ mV}$ innerhalb von ca. 2 Stunden auf Gold abgeschieden. Die Spektren der polymerbeschichteten Elektrode (Abb. 143) zeigen im reduzierten Zustand die benzoide Ringschwingung (Wilson-Nr. 8a) bei 1619 cm^{-1} und eine CH-Deformationsschwingung bei 1199 cm^{-1} . Erhöht man das Elektrodenpotential, so nehmen aufgrund der sich verändernden Resonanzbedingungen die Intensitäten aller Peaks zunächst etwas zu und ab $E = 300\text{ mV}$ stark ab.

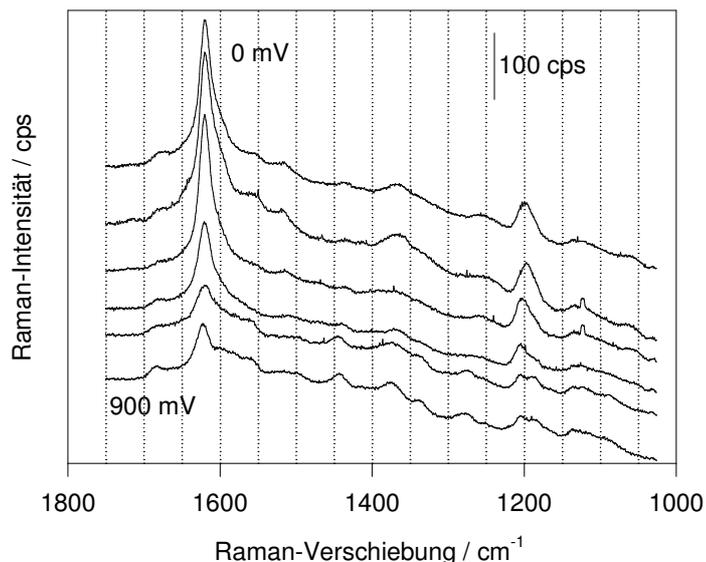


Abb. 143 *In situ*-Raman-Spektren von PNMA, $E = \{0;300;450\dots900\}$, $\lambda_L = 514$ nm, $P_L = 180$ mW

Tab.18 Zuordnung, Raman-Spektren von N-Methylanilin und PNMA, Wellenzahlen in cm^{-1}

N-Methylanilin	PNMA, $E = 0$ mV	PNMA, $E = 900$ mV	Zuordnung
-	1677	1682	ν C=N
1605	1619	1622	ν Ring, benzoid, [8a]
-	1555	1560	ν Ring, chinoid
-	-	1443	ν CN, (semichinoid)
-	1368	1379	ν CN, (semichinoid)
1320	1260 (sehr schwach)	-	ν CN, [14]
1181	1199	1204 und 1190	β CH, [9a]

Bei $E = 750$ mV entstehen neue Peaks und einige der bisher beobachteten Peaks treten bei leicht verschobenen Wellenzahlen auf. Ein schwacher, breiter Peak bei 1443 cm^{-1} liegt im Bereich der semichinoiden CN-Bindung mit der Bindungsordnung 1,5. Die CH-Deformationsschwingung spaltet anscheinend in zwei Peaks bei 1204 cm^{-1} und 1190 cm^{-1} auf (Tab.18). Insgesamt kann aus den *in situ*-Raman-Spektren - im Gegensatz zu den FTIR-Redoxspektren von PNMA - keine eindeutige Überführung vom benzoiden in den chinoiden Zustand bei der reversiblen anodischen Oxidation gezeigt werden. Zum einen tritt die chinoiden Ringschwingung nur sehr undeutlich auf, zum anderen tritt sowohl im oxidierten Zustand bei 1677 cm^{-1} als auch im oxidierten Zustand bei 1682 cm^{-1} ein Peak auf, der im Wellenzahlbereich der CN-Doppelbindung liegt. Diese Schwingung sollte jedoch nur in der chinoiden Form präsent sein.

Der gleiche Film wurde auch bei verschiedenen anderen Anregungswellenlängen vermessen. Die Spektren sind mit denen bei $\lambda_L = 514$ nm bezüglich der Wellenzahlage der Schwingungspeaks annähernd identisch.

Poly(N-Ethylanilin), PNEA

Herstellung:

Ein dünner, elektrochromer PNEA-Film konnte auf Au- und Pt-Elektroden potentiodynamisch in 0,1 M Monomer / 3 M HClO₄ hergestellt werden. Als anodische Potentialgrenze wurde 1050 mV bzw. 1100 mV gewählt. Auf ITO-Elektroden wurde PNEA in 0,1 M N-Ethylanilin / 1,5 M HClO₄ potentiostatisch bei 1050 mV abgeschieden. Auf der LF-Elektrode konnten nur für LF-Messungen zu dünne Filme abgeschieden werden.

In den ersten CVs an Platin (Abb. 144) in monomerhaltigen Elektrolyten erkennt man ab ca. 1000 mV einen starken Stromanstieg, der die Oxidation des Monomers zum Radikalkation anzeigt. In 0,01 M N-Ethylanilinhaltiger Lösung bilden sich deutliche Strommaxima bei 1204 mV bzw. 1085 mV. Bei höheren Potentialen wird das Radikalkation zum Diradikal weiteroxidiert. Auf der Elektrode entsteht ein stahlblauer Film, der sich im kathodischen Rücklauf hell-grün verfärbt. Zusätzlich bilden sich oberhalb von ca. 1250 mV dunkelgrüne Schlieren, die von der Elektrode fließen.

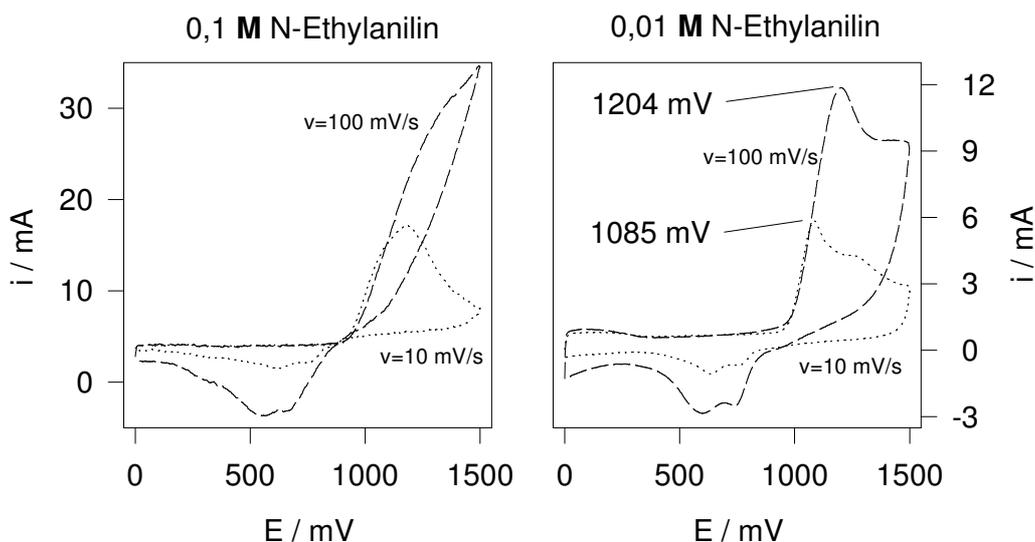


Abb. 144 CVs an Platin in monomerhaltiger 1 M HClO₄

Während der Abscheidung von PNEA in 1 M HClO₄ erhält man wenig strukturierte CVs. Schon ab dem 100. CV erkennt man keine konkreten Oxidations- und Reduktionspeaks, sondern nur noch jeweils breite Banden im Hin- und Rücklauf der CVs. Dieses Verhalten zeigen in der Regel CVs polymerbeschichteter Elektroden bei höheren pH-Werten. Die PNEA-Abscheidung wurde daher in einem Elektrolyten mit einem pH-Wert < 0 wiederholt. Bei 3 M Perchlorsäure ergeben sich CVs, die in Abb. 145 gezeigt sind.

Während der Abscheidung in 3 M Perchlorsäure bilden sich deutlich zwei Oxidations- und zwei Reduktionspeaks; die resultierenden Redoxpotentiale liegen bei 520 mV ($E_{\text{redox},1}$) und 700 mV ($E_{\text{redox},2}$). Die Maxima der Oxidationspeaks driften während der Abscheidung in anodische, die der Reduktionspeaks

in kathodische Richtung. Die Redoxpotentiale bleiben dabei annähernd konstant. Der anodische Stromanstieg der Radikalkationbildung bei ca. 1000 mV geht mit zunehmender Filmdicke deutlich zurück. Wählt man eine höhere anodische Potentialgrenze, so erhält man ähnliche CVs, bei denen jedoch die Oxidationspeaks weiter anodisch verschoben sind, und beide Reduktionspeaks zu einer breiten Bande zusammenfallen. In Abb. 146 sind das jeweils 500. CV abgebildet, welches man während der PNEA-Abscheidung bei verschiedenen anodischen Potentialgrenzen (1000, 1100 und 1200 mV) in 0,1 M Monomer / 3 M HClO₄ erhält. Es wird deutlich, daß die Erhöhung der anodischen Potentialgrenze von 1000 mV und 1100 mV das Polymerwachstum erheblich beschleunigt.

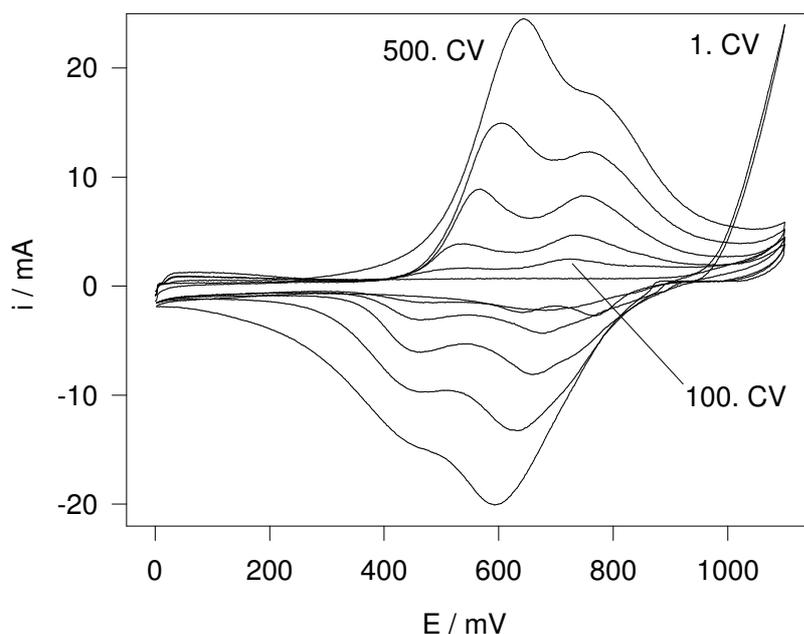


Abb. 145 PNEA-Abscheidung in 0,1 M Monomer / 3 M HClO₄, $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$, $v = 100 \text{ mV/s}$

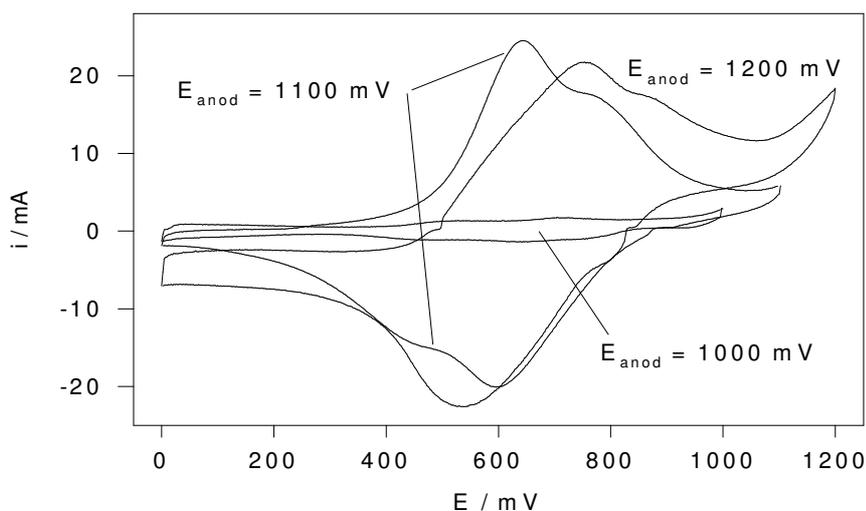


Abb. 146 PNEA-Abscheidung, jeweils 500. CV bei verschiedenen anodischen Potentialgrenzen in 0,1 M Monomer / 1 M HClO₄, $v = 100 \text{ mV/s}$,

Der zeitliche Verlauf der Filmabscheidung ist in Abb. 147 wiedergegeben. Hierbei wurde der erste anodische Peakstrom gegen die Zahl der CVs aufgetragen. Bei $E_{\text{anod}} = 1100 \text{ mV}$ erhält man eine Kurve mit zunehmender Steigung, d.h. die Abscheidungsrate steigt mit der Filmdicke an. Bei $E_{\text{anod}} = 1200 \text{ mV}$ ist das Filmwachstum zunächst sehr hoch; nach ca. 200 CVs ist keine Erhöhung des Peakstroms mehr zu verzeichnen. Hieraus muß man folgern, daß bei $E_{\text{anod}} = 1200$ bereits während der Polymerabscheidung Prozesse einsetzen, die den Film überoxidieren lassen, oder daß der entstehende Film so schlecht leitfähig ist, daß ein weiteres Wachstum gehindert ist.

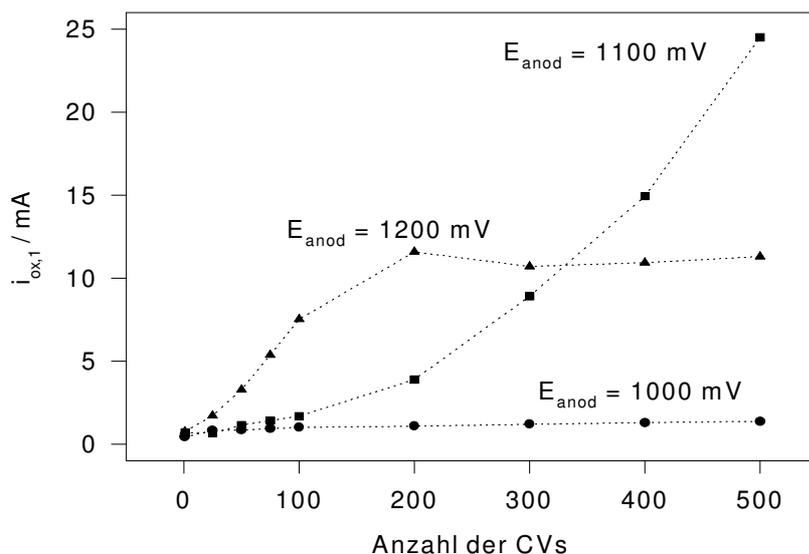


Abb. 147 Verlauf der PNEA-Abscheidung in $0,1 \text{ M}$ Monomer / 3 M HClO_4 , $i_{\text{ox},1}$ als Funktion der Zyklenzahl

Charakterisierung:

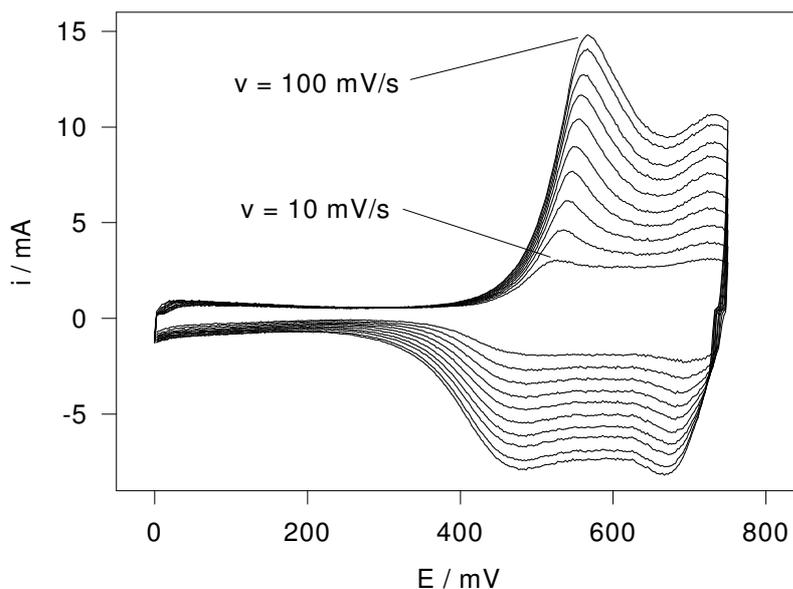


Abb. 148 CVs einer PNEA-beschichteten Pt-Elektrode in monomerfreier 3 M HClO_4 , $v = \{10,20,30\dots 100\} \text{ mV}$

Von einer PNEA-beschichteten Pt-Elektrode wurden im Potentialbereich 0 mV bis 750 mV Zyklovoltammogramme bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten ($v = 10, 20, 30 \dots 100$ mV) aufgezeichnet (Abb. 148). Sämtliche Peakströme werden mit steigender Scangeschwindigkeit erwartungsgemäß größer. Die Elektroaktivität von PNEA nimmt mit steigendem pH-Wert deutlich ab. Bereits bei pH 1,5 treten im CV (Abb. 149) keine charakteristischen Peakströme mehr auf, obwohl auf der Elektrode noch deutlich Farbänderungen während des Zyklovoltammogramms sichtbar sind.

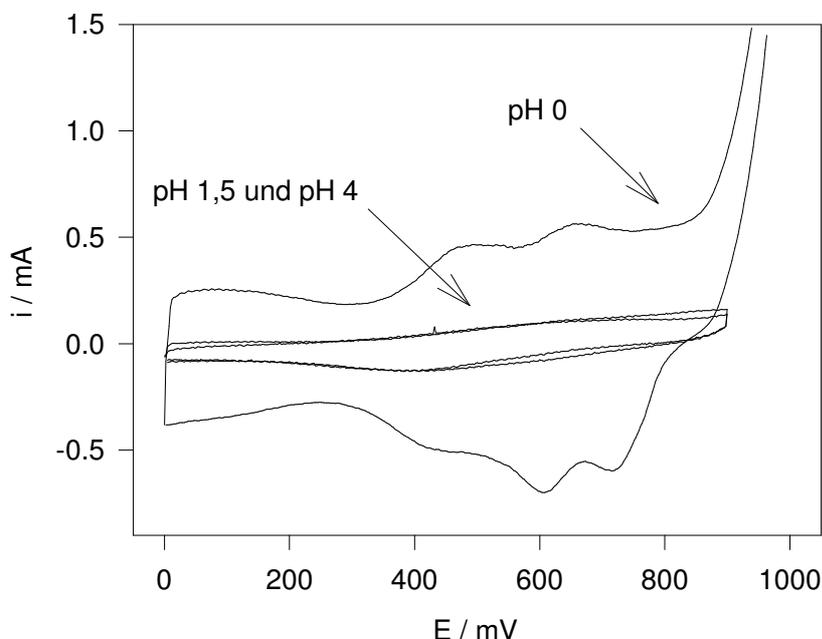


Abb. 149 CVs von PNEA in Elektrolyten unterschiedlicher pH-Werte, $v = 10$ mV/s

UV-vis-Spektroskopie:

PNEA-Filme auf ITO-Elektroden wurden potentiostatisch bei $E = 1050$ mV hergestellt. Um die elektrisch leitfähige Schicht der ITO-Elektroden nicht zu zerstören, wurde während der Polymerabscheidung lediglich $1,5$ M HClO_4 verwendet. Nachdem innerhalb von ca. 60 min ein im oxidierten Zustand dunkelblauer Film auf der Elektrode entstanden ist, wurde vorsichtig mit monomerfreier 1 M HClO_4 gespült und in 1 M HClO_4 die in Abb. 150 gezeigten Spektren gemessen.

Das Spektrum bei $E = 0$ mV zeigt den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei ca. 320 nm. Zusätzlich erkennt man eine Schulter bei ca. 400 nm. Im langwelligen Bereich des Spektrums tritt eine schwache, breite Absorption auf, deren Maximum nicht mehr im untersuchten Wellenzahlbereich liegt. Bei höheren Potentialen nimmt die Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges ab, die der 400 nm-Bande nimmt zu. Im langwelligen Bereich erscheint jetzt eine breite, starke Absorptionsbande, deren Maximum ca. bei 850 nm liegt. Bei ca. 550 nm tritt eine Bande auf, die bei $E = 600$ mV am deutlichsten zu erkennen ist. Spektren bei pH 1,5 zeigen identisches Verhalten: Abnehmende Intensität beim $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und zunehmende Intensitäten bei 400 nm und 790 nm. Die 550 nm-Bande tritt am deutlichsten bei $E = 750$ mV in Erscheinung. Auch bei pH 4 besitzt der PNEA-Film noch eine Elektrochromie. Allerdings erhält man im

Potentialbereich von 0 mV bis 600 mV annähernd gleiche Spektren (Abb. 151), erst bei 750 mV treten dann sprunghaft die bereits beschriebenen Veränderungen auf.

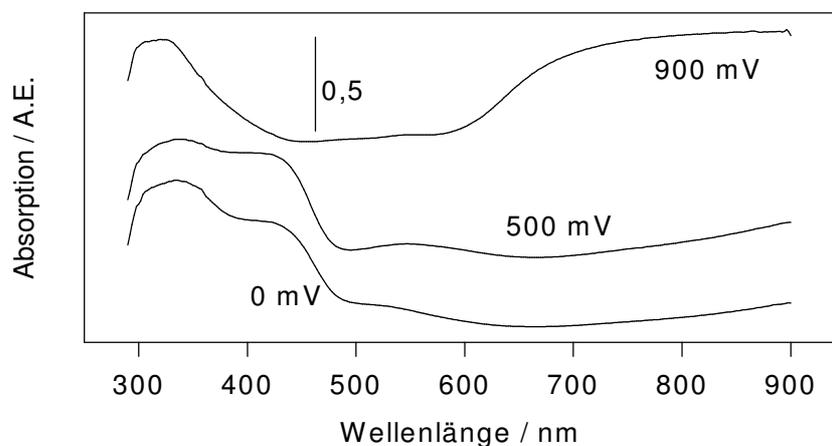


Abb. 150 *In situ* UV-vis-Spektren von PNEA bei pH 0 bei verschiedenen Elektrodenpotentialen

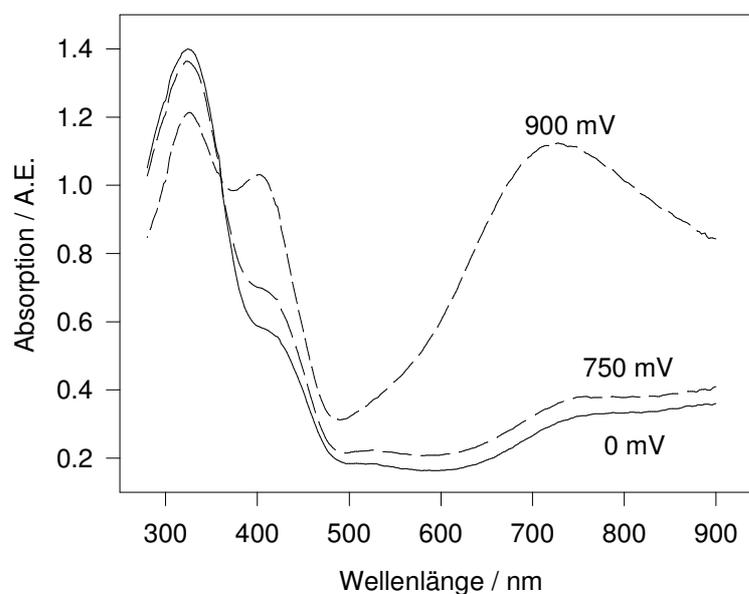


Abb. 151 *In situ* UV-vis-Spektren von PNEA bei pH 4 bei verschiedenen Elektrodenpotentialen

FTIR-Spektroskopie:

Auf der FTIR-Elektrode wurde ein PNEA-Film potentiodynamisch mit $E_{\text{anod}} = 1050 \text{ mV}$ in $1,5 \text{ M HClO}_4$ abgeschieden und anschließend in monomerfreier 1 M HClO_4 untersucht. In Abb. 152 sind Redoxspektren im vollständigen untersuchten Wellenzahlenbereich dargestellt. Im linken Teil des Spektrums bei ca. 4300 cm^{-1} tritt eine breite Absorptionsbande auf; im Fingerprintbereich (Abb. 153) erkennt man mehrere positive und negative, bzw. nach oben und unten weisende Peaks. Es finden sich im reduzierten Zustand Schwingungsbanden der benzoiden Struktur und im oxidierten Zustand solche der chinoiden. Charakteristisch sind hierbei die benzoide (1510 cm^{-1}) und chinoide (1590 cm^{-1}) Ring-

schwingung sowie die Insertion von ClO_4^- -Ionen ($\approx 1080 \text{ cm}^{-1}$), die die positive Ladung des Polymerfilms im oxidierten Zustand kompensieren. Weitere Molekülschwingungen sind in Tab. 19 aufgelistet.

Zwischen der Absorptionsbande bei ca. 4300 cm^{-1} und dem Fingerprintbereich treten einige unstrukturierte Banden auf, die man jedoch keiner Molekülschwingung zuordnen kann. Die Intensität der breiten Absorptionsbande bei ca. 4300 cm^{-1} , die eine elektronische Anregung anzeigt, ist in Abb. 154 gegen das Elektrodenpotential aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Intensität eine starke Potentialabhängigkeit aufweist und bei ca. 500 mV durch ein deutliches Maximum geht.

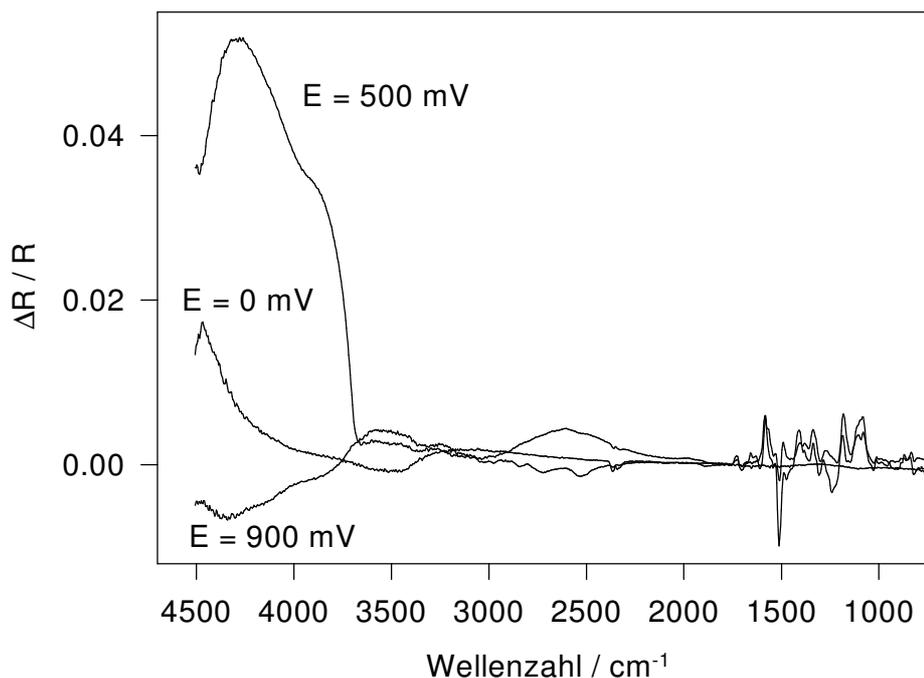


Abb. 152 FTIR-Redoxspektrn von PNEA bei pH 0, $E_R = 0 \text{ mV}$, $E_M = 500 \text{ mV}$ und 900 mV

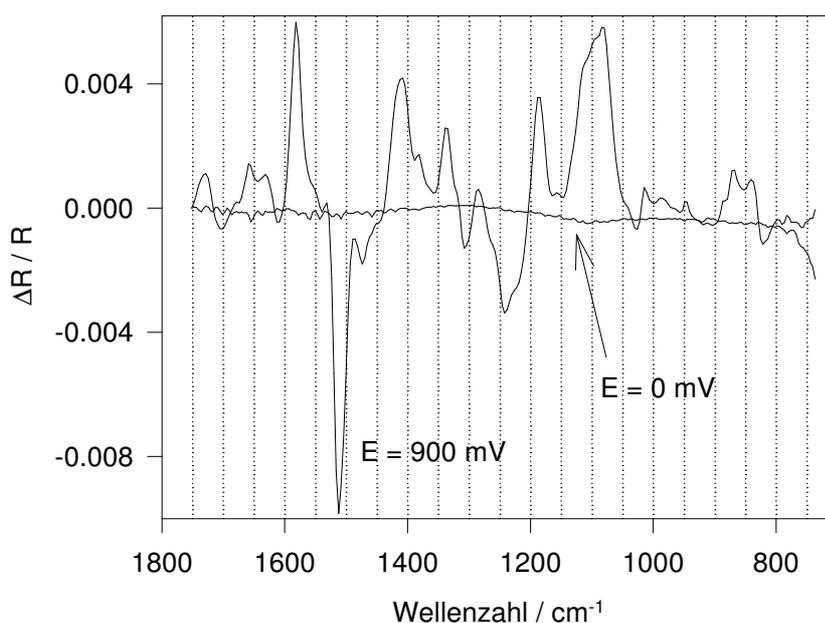


Abb. 153 FTIR-Redoxspektrn von PNEA, Fingerprintbereich aus Abb.152, $E_R = 0 \text{ mV}$, $E_M = 900 \text{ mV}$

Tab.19 Zuordnung der FTIR-Schwingungsbanden von N-Ethylanilin und Poly(N-Ethylanilin)

Monomer:	PNEA: E = 0 mV	PNEA: E = 900 mV	Zuordnung: [Wilson-Nr.]
		1660	v C=N
1605	-	-	v Ring, benzoid, [8a]
-	-	1580	v Ring, chinoid
1506	1510	-	v Ring, benzoid [19a]
-	-	1410	v CN, semichinoid
1319	1305	-	v C-N
1257	1245	-	δ CC, [13]
1180	-	1180	δ CH
-	-	\approx 1080	ν_3 (F2) ClO_4^-
868	-	870 / 840	γ CH

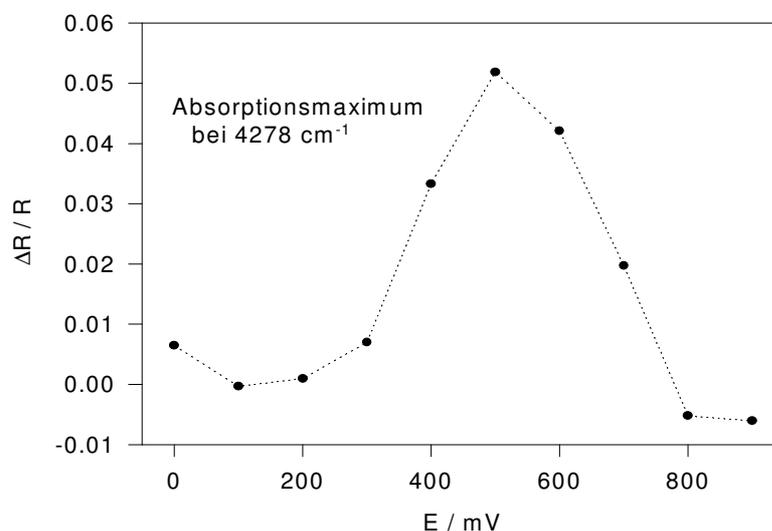
Abb. 154 PNEA, potentialabhängiger Verlauf des Absorptionsmaximums bei 4278 cm⁻¹Raman-Spektroskopie:

Abb. 155 zeigt *in situ*-Raman-Spektren eines in 1,5 M HClO_4 potentiodynamisch abgeschiedenen PNEA-Films bei verschiedenen Elektrodenpotentialen. Das Spektrum bei E = 0 mV zeigt auf einer in Richtung höherer Wellenzahlen ansteigenden Grundlinie die benzoide Ringschwingung 8a bei ca. 1620 cm⁻¹ sowie eine CH-Deformationsschwingung bei ca. 1200 cm⁻¹ (siehe Tab.20). Bei E = 150 mV und E = 300 mV erhält man die identischen Spektren, es tritt also noch keine potentialinduzierte Veränderung auf. Bei E = 450 mV erhält man ebenfalls die gleichen Peaks im Spektrum, jedoch ist die Grundlinie flacher. Dies wird durch die einsetzende Farbveränderung des Films und damit veränderten Resonanzbedingungen verursacht. In den Spektren bei E > 450 mV treten zusätzliche Peaks auf, die bisherigen Peaks driften leicht auf der Wellenzahlsskala. Die neuen Peaks zeigen das Vorhandensein von semichinoiden und chinoiden Strukturen innerhalb der Polymerkette an. Bei anderen Anregungswellenlängen erhält man mit dem selben Polymerfilm ähnliche Spektren. Mit abnehmender

Anregungswellenlänge werden die Spektren im reduzierten Zustand deutlicher und die Spektren im oxidierten Zustand undeutlicher.

Eine eindeutige Strukturumwandlung von benzoiden zu chinoiden Systemen im reversiblen Potentialbereich läßt sich aufgrund der *in situ*-Raman-Spektren auch bei Verwendung andere Anregungswellenlängen leider nicht nachvollziehen.

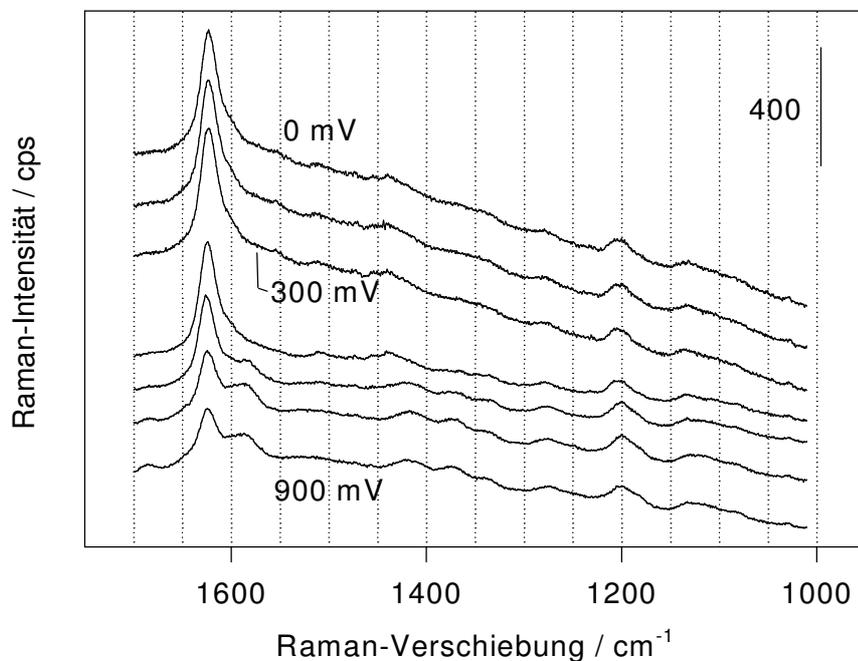


Abb. 155 *In situ*-Raman-Spektren von PNEA bei verschiedenen Potentialen bei pH 0, $\lambda_L = 514 \text{ nm}$, $P_L = 350 \text{ mW}$

Tab.20 Auswertung der Raman-Spektren von N-Ethylanilin und PNEA, Wellenzahlen in cm^{-1}

N-Ethylanilin:	PNEA: E=0 mV	PNEA: E=900 mV	Zuordnung: [Wilson-Nr.]
-	-	1683 (sehr schwach)	$\nu \text{ C=N}$
1604	1623	1624	$\nu \text{ Ring, benzoid, [8a]}$
-	-	1585	$\nu \text{ Ring, chinoid}$
1455	-	-	?
-	-	1420	$\nu \text{ CN, semichinoid}$
-	-	1375	$\nu \text{ C-CH}_3 \text{ (?)}$
1320	1275 (?)	1280	$\nu \text{ CN}$
1179	1205	1200	$\beta \text{ CH}$

5. Diskussion:5.1 Zyklische Voltammetrie der Monomere:

In den Zyklovoltammogrammen aller untersuchten Anilinderivate treten oberhalb von ca. 1000 mV starke anodische Ströme auf. Je nach Monomerkonzentration und Scangeschwindigkeit bilden sich hierbei ein oder zwei Strompeaks. Es ist dabei grundsätzlich so, daß man bei niedriger Monomerkonzentration (0,01 M in 1 M HClO₄) und geringer Scangeschwindigkeit ($v = 10$ mV/s) zumindest dem ersten Strompeak ein deutliches Maximum und eine eindeutige Potentiallage zuordnen kann. Daher wurden zum Vergleich des elektrochemischen Verhaltens der Monomere untereinander die Daten aus solchen CVs verwendet.

Bei pH 0 liegt das chemische Gleichgewicht zwischen neutralem Anilin(-derivat-)molekül und protoniertem Anilinium(-derivat-)ion (siehe Abb. 156) stark auf der Seite des geladenen Kations. Da jedoch das positiv geladene Aniliniumion keinerlei Affinität zur ebenfalls positiv geladenen Arbeitselektrode besitzt, werden bei diesem Oxidationsschritt nur neutrale Anilin(-derivat-)moleküle umgesetzt. Deren starke Adsorption an Edelmetallelektroden wurde beim Anilin und einigen seiner Derivate mit SERS-Messungen^{186,187} untersucht. Hier zeigt sich eine starke Potentialabhängigkeit der SERS-Banden, also letztlich der Adsorptionstriebkraft. Ausgehend von 0 mV erhält man ab ca. 900 mV eine drastische Zunahme sämtlicher SERS-Banden. Bei diesem Potential ist das jeweils untersuchte Monomermolekül an der positiv geladenen Elektrodenoberfläche stark adsorbiert. Bei Potentialen über ca. 1000 mV wird es dann oxidiert.

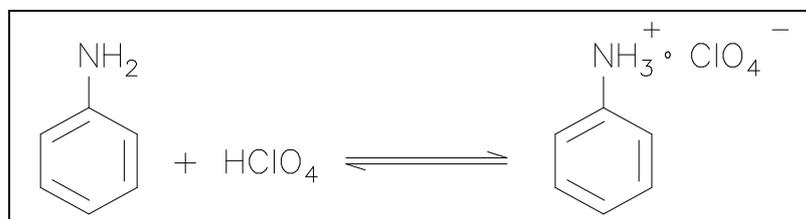


Abb. 156 chemisches Gleichgewicht zwischen Anilin und dem Aniliniumkation

Bei dem im CV auftretenden, offensichtlich ersten Oxidationsschritt am Monomer wird aus dem neutralen Molekül durch Entzug eines Elektrons das Radikalkation gebildet. In Tab.21 sind für alle Monomere die jeweiligen Peakpotentiale für $v=100$ mV/s und $v=10$ mV/s wiedergegeben. Hier läßt sich folgender Trend feststellen:

Beim Anilin liegt das Peakpotential für $v = 10$ mV/s bei 1134 mV. Bei beiden Toluidinen liegt es ca. 50 mV tiefer bei ca. 1080 mV. Durch die Einführung einer Methylgruppe läßt sich das Molekül also leichter oxidieren. Bei den Xylidinen ist das Peakpotential noch weiter kathodisch verschoben und liegt zwischen 1043 mV und 1021 mV. Die Einführung einer zweiten Methylgruppe hat den Effekt also verstärkt.

Beim o-Ethylanilin ist im Vergleich zum o-Toluidin eine weitere Methylgruppe nicht am Ring, sondern quasi als Verlängerung des Substituenten eingeführt worden. Das Peakpotential liegt bei 1081 mV und damit im Bereich der Toluidine. Die Methylgruppe und die Ethylgruppe bewirken also qualitativ und quantitativ ungefähr den gleichen Effekt im Bezug auf die Erleichterung der Oxidation. Erst bei einer n-Propylgruppe erreicht man eine weitere Verschiebung des Peakpotentials in kathodische Richtung. Beim o-n-Propylanilin liegt dieses bei 1055 mV.

Substituenteneinflüsse bei organischen Reaktionen lassen sich mit der Hammett-Gleichung^{188,189} quantitativ beschreiben:

$$\log k - \log k_0 = \sigma \rho$$

k bzw. k_0	→	Geschwindigkeitskonstanten für meta- bzw. unsubstituierte Benzolderivate
σ	→	Substituentenkonstante
ρ	→	Reaktionskonstante, d.h. ein Maß für die Empfindlichkeit einer Reaktion gegenüber Substituenten

Die 1937 von Hammett vorgestellte Theorie, deren Schwerpunkt die o.g. Hammett-Gleichung ist, war, ausgehend von empirischen Untersuchungen, zunächst auf 52 verschiedene Reaktionen anwendbar. Bereits 1953 veröffentlichte Jaffé¹⁹⁰ eine Liste von 204 Reaktionen, die mit der Hammett-Gleichung erfolgreich quantifiziert werden konnten. In Veröffentlichungen, Tabellenwerken und teilweise auch in Lehrbüchern der organischen Chemie findet man aufgelistete Werte für die Substituentenkonstante σ . Die Hammett-Theorie wird normalerweise herangezogen, wenn man verschiedene Substituenten untereinander vergleichen möchte, die unterschiedliche polare, elektronische und mesomere Eigenschaften besitzen. Die σ -Werte für verschiedene Alkylgruppen sind sehr ähnlich, sie zeigen jedoch einen Trend: Je größer die Alkylgruppe ist, desto größer ist der Einfluß auf die untersuchte Reaktionsgeschwindigkeit. Die Hammett-Theorie stützt also die hier vorgestellten Ergebnisse zum Einfluß der Alkylsubstitution auf die anodische Oxidation von Anilinderivaten zumindest phänomenologisch bzw. halbquantitativ.

Bei N-substituierten Anilinderivaten ist kein eindeutiger Trend auszumachen. Die Oxidation des N-Methylanilins wird gegenüber dem Anilin erschwert, das Peakpotential liegt bei 1170 mV. Allerdings zeigt das CV (Abb. 131) hier nur einen breiten Peak, dessen Form vermuten läßt, daß sich hier zwei ungefähr gleich große Peaks zu einem summiert haben. Beim N-Ethylanilin erhält man einen Strompeak bei 1085 mV. Durch die N-Substitution einer Ethylgruppe erhält man also den gleichen Effekt wie bei einer Ringsubstitution der gleichen Alkylgruppe.

Grundsätzlich stellt man fest, daß die Alkylsubstitution am Ring die Anilinderivate leichter oxidieren läßt. Dies ist für einige substituierte Aniline von Dao et al.¹³², Cattarin et al.¹²⁷ und Roncali et al.¹⁹¹ beschrieben worden. Die "Erleichterung der Oxidation", d.h. die Verschiebung des Oxidationspotentials in kathodischer Richtung, kann mit dem +I-Effekt der Alkylgruppen^{192,193} erklärt werden. Dieser Effekt bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte am Kern durch induktive Verschiebung von

Bindungselektronen. Bei der elektrophilen aromatischen Substitution wird durch Alkylgruppen die Basizität des aromatischen Systems erhöht. Der während der Reaktion auftretende, positiv geladene σ -Komplex wird stabilisiert. Da dessen Bildung i.d.R. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, wird die Reaktion durch den +I-Effekt der Alkylgruppen beschleunigt. Bei der elektrochemischen Oxidation von Anilinderivaten bewirkt der gleiche Effekt eine Stabilisierung des Radikalkations und damit eine Erleichterung der Oxidation. Die Analogie wird in Abb. 157 deutlich.

Tab.21 Potentiale der Erzeugung des Radikalkations aus Zyklovoltammogrammen in 0,01 M Monomer / 1 M HClO₄, (./ = aus CV nicht ablesbar)

Monomer:	E_{RadKat} / mV bei $v = 10$ mV/s	E_{RadKat} / mV bei $v = 100$ mV/s
Anilin	1134	./.
o-Toluidin	1080	1177
m-Toluidin	1085	1160
2,3-Xylidin	1031	1087
2,5-Xylidin	1021	1104
o-Ethylanilin	1081	1161
o-n-Propylanilin	1055	1138
N-Methylanilin	≈ 1170	./.
N-Ethylanilin	1085	1204

Beim Vergleich der beiden Scangeschwindigkeiten stellt man fest, daß bei höherer Geschwindigkeit die Potentiale ins anodische verschoben sind. Die Potentialdrift liegt zwischen 56 mV (2,3-Xylidin) und 119 mV (N-Ethylanilin). Dieses Verhalten läßt sich aus der Theorie der zyklischen Voltammetrie ableiten¹⁹⁴. Im Fall gehemmten Ladungsdurchtritts driften anodische Oxidationspeaks bei Erhöhung der Scangeschwindigkeit ins anodische, kathodische Reduktionspeaks driften in kathodische Richtung. Das Redoxpotential bleibt dadurch konstant.

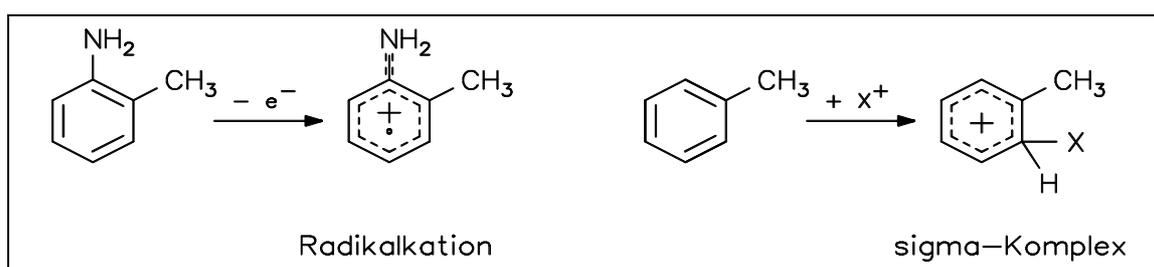


Abb. 157 Radikalkation bei der Oxidation von ortho-Toluidin und σ -Komplex bei der elektrophilen Substitution von Toluol

5.2 Polymerabscheidung:

Mit allen verwendeten Monomeren lassen sich per anodischer Polymerisation dünne Polymerfilme abscheiden. Auf ITO-Elektroden muß potentiostatisch gearbeitet werden, auf Gold und Platin kann die potentiodynamische Methode eingesetzt werden. Tabelle 22 zeigt die jeweils optimierten Elektrolyte und Monomerkonzentrationen.

Tab.22 Zusammensetzungen der Polymerisationselektrolyte

Monomer:	Elektrolyt:	Monomerkonzentration:
Anilin	1 M HClO ₄	0,1 M
ortho-Toluidin	1 M HClO ₄	0,1 M
meta-Toluidin	1 M HClO ₄	0,1 M
2,3-Xylidin	3 M HClO ₄ (auf ITO: 1,5 M HClO ₄)	0,1 M (auf ITO: 0,2 M)
2,5-Xylidin	1 M HClO ₄	0,1 M
o-Ethylanilin	1 M HClO ₄	0,1 M
o-n-Propylanilin	3 M H ₂ SO ₄	0,1 M
N-Methylanilin	1 M HClO ₄	0,1 M
N-Ethylanilin	3 M HClO ₄ (auf ITO: 1,5 M HClO ₄)	0,1 M

Der Verlauf der anodischen Polymerisation kann anhand von Auftragungen $i_{ox,1}$ gegen die Zahl der Zyklen beschrieben werden. In erster Näherung erhält man bei PANi und bei beiden Polytoluidinen ein mit der Zeit lineares Wachstum (Abb. 157, links). Im Vergleich der Polymere untereinander stellt man die Abnahme der innerhalb von 500 Zyklen abgeschiedenen Polymermenge von PANi über PoTI nach PmTI fest. Innerhalb der ersten 150 Zyklen wächst PoTI schneller auf der Elektrode, dann schneidet sich die Kurve mit der vom Polyanilin. Die Methylsubstitution verlangsamt also die Polymerbildung. In meta-Stellung ist dieser Effekt größer als in ortho-Stellung.

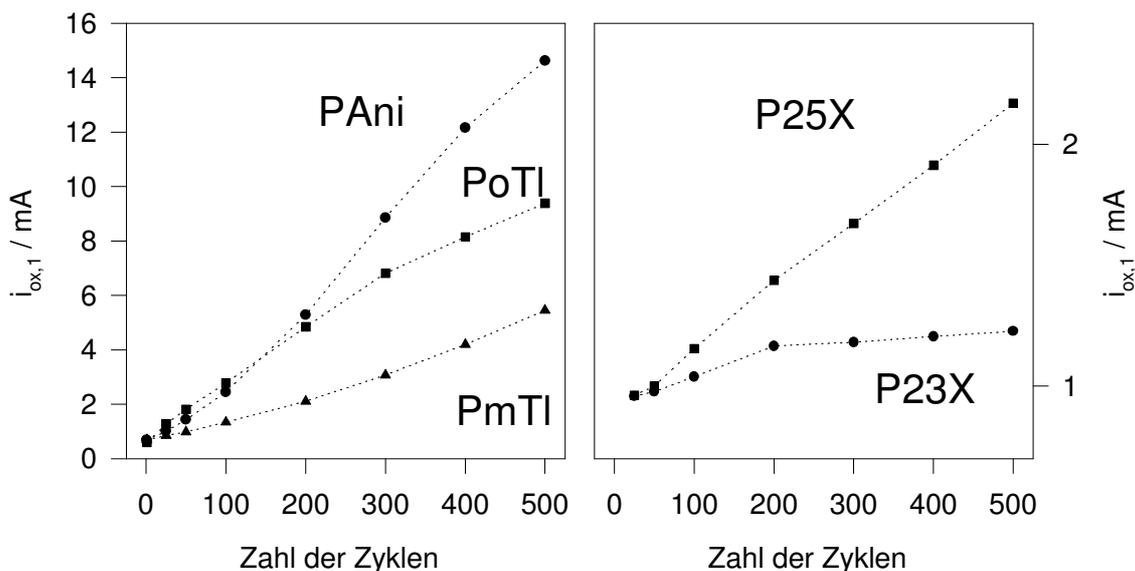


Abb. 157 $i_{ox,1}$ gegen die Zahl der Zyklen während der Polymerabscheidung mit $E_{anod} = 1000$ mV bei PANi, PoTI, PmTI, P23X und P25X bei pH 0

Bei den Polyxylylidinen (Abb. 157, rechts) erhält man für P25X ein mit der Zeit lineares Wachstum. Im Vergleich zu den Polytoluidinen erhält man jedoch unter gleichen Bedingungen (pH-Wert, anodisches Grenzpotential, Elektrolytzusammensetzung) einen wesentlich dünneren Polymerfilm, was sich in einem kleineren Wert für $i_{ox,1}$ niederschlägt. Bei P23X beobachtet man anfangs ein lineares Wachstum, daß jedoch ungefähr beim 200. CV stagniert. Bei nachfolgenden Zyklen nimmt die Redoxkapazität des Films nicht mehr zu, der Film wächst nicht weiter. Ein solches Phänomen ist bereits von Hochfeld et al.¹⁹⁵ beschrieben worden und wird dort damit erklärt, daß der Polymerfilm elektronisch nicht-leitend ist,

also eine passivierende Schicht auf der Elektrode dargestellt. Es kann kein weiterer Ladungsübertritt stattfinden, deshalb stagniert das Filmwachstum.

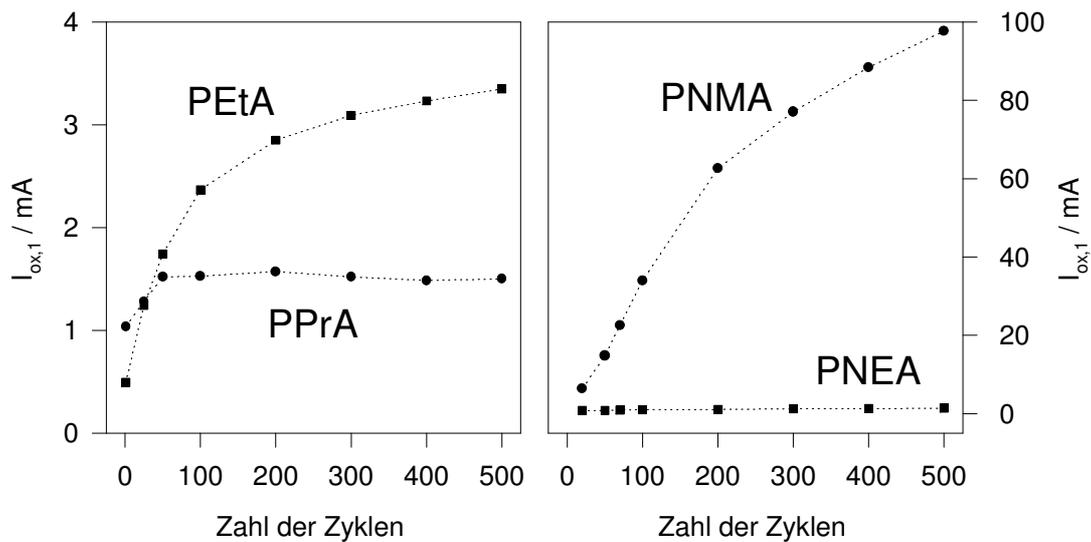


Abb. 158 $i_{ox,1}$ gegen die Zahl der Zyklen während der Polymerabscheidung mit $E_{anod} = 1000$ mV bei PEtA, PPrA, PNMA und PNEA bei pH 0

Eine stark rechts-gekrümmte Kurve, die eine abnehmende Abscheidungsgeschwindigkeit anzeigt, erhält man für PEtA (Abb. 158, links). PPrA weist nur anfangs ein lineares Wachstum auf. Schon nach 50 Zyklen wächst der Film dann nicht weiter. Die größere n-Propylgruppe verhindert das Polymerwachstum stärker als die Ethylgruppe.

Bei den N-substituierten Anilinderivaten (Abb. 158, rechts) macht sich die Größe der Alkylgruppe noch deutlicher merkbar. PNMA wächst sogar schneller als Polyanilin, wobei die Krümmung der Kurve eine abnehmende Abscheidungsgeschwindigkeit mit steigender Filmdicke anzeigt. Bei PNEA erhält man ein mit der Zeit lineares Wachstum, jedoch wächst der Film wesentlich langsamer als PNEA.

Tabelle 22 zeigt für alle untersuchten Polymere den Wert des ersten anodischen Peakstroms, den man nach 500 Zyklen erreicht. Abgesehen von PNMA führt jede Alkylsubstitution zu einer Verlangsamung der Polymerbildung. Mehrere oder größere Alkylgruppen verstärken diesen Effekt. Eine Methylgruppe wirkt in meta-Stellung stärker als in ortho-Stellung. Fujita et al.¹³⁰ haben bei vergleichenden Studien an Polytoluidinen bereits festgestellt, daß bei der potentiostatischen Polymerisation die Reaktion des meta-Toluidin langsamer verläuft als die des ortho-Toluidins. Zum Erreichen der gleichen Filmdicke benötigten die Autoren 15-20 min beim PoTI und 45 min beim PmTI. Bei den höhersubstituierten Derivaten ist eine weitergehende Interpretation der Zahlen in Tabelle 22 schwierig bzw. nicht sinnvoll: Da einige der Kurven gekrümmt sind und sich teilweise schneiden, wäre es willkürlich, ausschließlich aufgrund der "Momentaufnahme" beim 500. Zyklus alle Werte miteinander zu vergleichen und daraus Vergleiche untereinander aufzustellen.

Tab.23 $i_{ox,1}$ / mA im 500. Zykelvoltageammogramm für alle untersuchten Monomere

Monomer:	$i_{ox,1}$ / mA im 500. Zykelvoltageammogramm
Anilin	13.63
ortho-Toluidin	9.39
meta-Toluidin	5.44
2,3-Xylidin	1.227
2,5-Xylidin	2.17
o-Ethylanilin	3.348
o-n-Propylanilin	1.501
N-Methylanilin	97.69
N-Ethylanilin	1.364

Deutlich ist aber ein Einfluß der Substituentengröße auf das Polymerwachstum. In Abb. 159 ist ein Vergleich der drei ortho-substituierten Anilinderivate in bezug auf $i_{ox,1}$ beim 500. Zyklus während der potentiodynamischen Abscheidung unter identischen Bedingungen dargestellt: Mit zunehmender Substituentengröße erhält man eindeutig weniger Polymer.

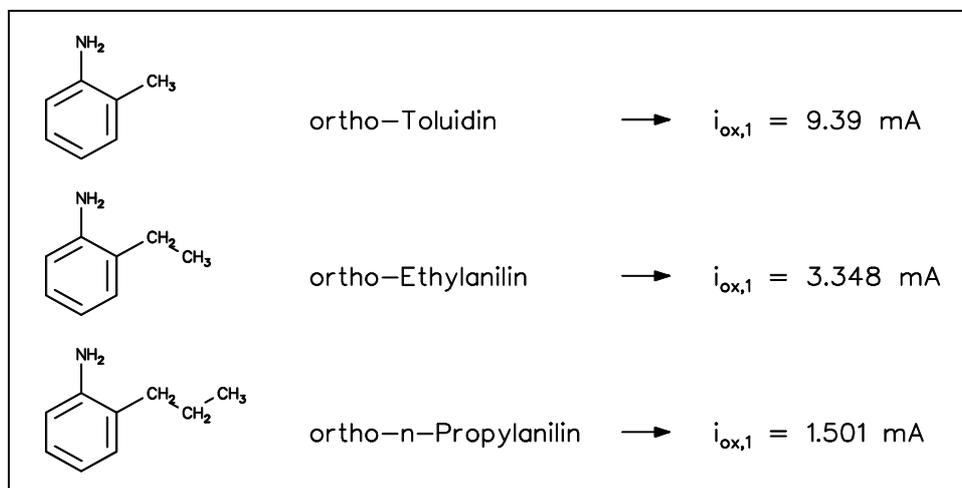


Abb. 159 Vergleich der drei ortho-substituierten Anilinderivate in bezug auf $i_{ox,1}$ beim 500. Zyklus während der potentiodynamischen Abscheidung unter identischen Bedingungen

Der Einfluß des pH-Wertes des Abscheidungselektrolyten auf den Verlauf der Polymerbildung geht exemplarisch für PPrA aus Abb. 160 hervor. Die beiden Wachstumskurven für 1 M HClO₄ und 3 M H₂SO₄ zeigen deutliche Unterschiede. Innerhalb der ersten 50 Zyklen ist die Wachstumsgeschwindigkeit in beiden Fällen ungefähr gleich: Die Kurven besitzen die gleiche Steigung. Ab dem 50. Zyklus wächst das Polymer in 1 M HClO₄ nicht mehr weiter. Bei Verwendung eines stark sauren Elektrolyten wird das lineare Wachstum bis zum 500. Zyklus beibehalten. Es können jedoch nicht alle untersuchten Monomere aus stark sauren Lösungen polymerisiert werden, weil sich dort bei vielen Substanzen ein schwer lösliches Salz analog dem (AnilinH)⁺ClO₄⁻ bzw. ((AnilinH)⁺)₂SO₄²⁻ bildet.

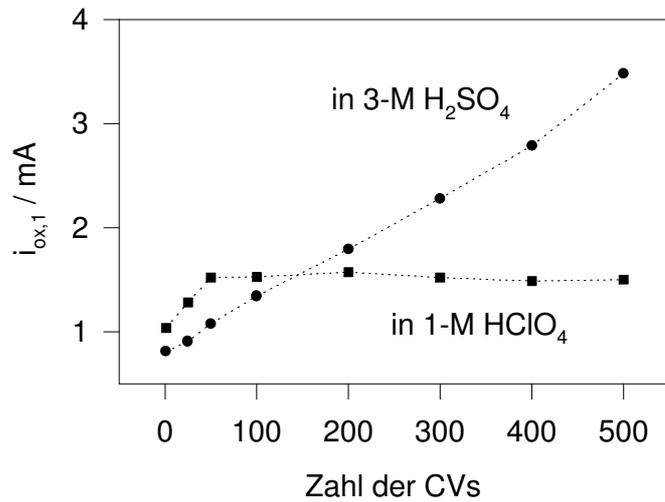


Abb. 160 $i_{ox,1}$ gegen die Zahl der CVs während der Polymerabscheidung von PPrA bei verschiedenen pH-Werten

Der Einfluß der Abscheidungsmethode auf die Gestalt der resultierenden CVs der Polymere wurde bereits anhand von Polyanilin und Polyindolin^{196,160} sowie Poly(2,3-Xylidin)¹⁹⁷ ausführlich diskutiert. In Abb. 161 sind zwei CVs von P23X gezeigt, welches innerhalb von 400 Zyklen (=140 min) potentiodynamisch bzw. innerhalb von 20 min potentiostatisch hergestellt worden ist. Nach der potentiostatischen Methode erhält man in kürzerer Zeit wesentlich mehr Polymer.

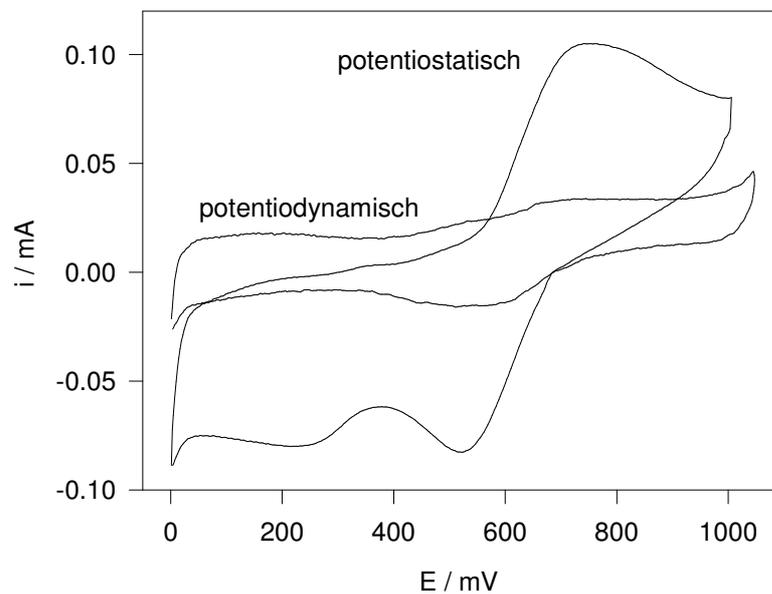


Abb. 161 Zyklovoltammogramme von P23X nach potentiodynamischer bzw. potentiostatischer Abscheidung

- Durch die Alkylsubstitution wird die Polymerbildung erschwert.
- Der Grund liegt nicht in elektronischen Einflüssen der Substituenten, da die alkylsubstituierten Derivate leichter oxidierbar sind, der erste Schritt der Polymerbildung somit erleichtert wird.

- Die Krümmung einiger Kurven deutet auf eine schlechte elektronische Leitfähigkeit der Polymer-schichten hin, die den Elektronenübergang erschweren bzw. ab einer bestimmten Schichtdicke blockieren. Dies verlangsamt schließlich die Polymerbildung.
- Die Polymerbildung vollzieht sich in sehr stark sauren Elektrolyten (z.B. 3 M H₂SO₄), in denen die Polymere auch eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen, besser. Man erhält dort eher ein mit der Zeit lineares Wachstum. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen der *in situ*-Leitfähigkeits-messungen läßt sich dies Verhalten damit begründen, daß bei niedrigerem pH-Wert die Leitfähig-keiten aller untersuchten Polymere zunehmen, somit ist der für die Polymerbildung notwendige Elektronentransport erleichtert.
- Nach der potentiostatischen Methode erhält man in gleicher Zeit mehr elektroaktives Polymer. Die resultierenden Zyklovoltammogramme weisen dabei oft eine im Vergleich zur potentiodynamischen Methode andere Gestalt auf. Die Strompeaks sind verschoben oder erscheinen wesentlich breiter, was auf weniger geordnete Strukturen hinweist.

5.3 Zyklovoltametrische Charakterisierung der Polymere:

Man erhält bei allen untersuchten Polymeren im Zyklovoltammogramm ausgeprägte anodische und kathodische Strompeaks, wovon sich jeweils ein anodischer und ein kathodischer zu einem Redox-peakpaar zusammenfassen lassen. Die resultierenden Redoxpotentiale sind in Tabelle 24 dargestellt. Um die Redoxpotentiale untereinander vergleichen zu können, wurden sie für alle Polymere (außer PNEA) aus den CVs in 1 M HClO₄ entnommen.

Tab.24 Redoxpotentiale der Polymere aus den CVs in 1 M HClO₄

Polymer:	E _{redox,1} / mV	E _{redox,2} / mV	ΔE _{redox,1,2} / mV
PAni	310	910	600
PoTI	354	769	415
PmTI	360	762	405
P23X	445 ^(a)	649	204
P25X	386	613	227
PEtA	365	630	265
PPrA	410	≈ 650	≈ 240
PNMA	425	790	365
PNEA ^(b)	520	700	180

^(a) sehr schwach, ^(b) in 3 M HClO₄

Bezüglich der Potentiallage und dem Auftreten von Peaks wird folgendes beobachtet:

- Ausgehend vom Polyanilin verschiebt sich die Lage des ersten Redoxpotentials (E_{redox,1}) durch die Alkylsubstitution in anodische Richtung. Die Oxidation wird also erschwert. Dem Redoxpeakpaar wird die in Abb. 162 gezeigte Reaktion zugrundegelegt. Die im reduzierten Zustand benzoide Kette wird in eine radikalische, semi-chinoide Struktur überführt bzw. oxidiert. Phänomenologisch geschieht also das gleiche wie beim ersten Oxidationsschritt am Monomer. Allerdings führt beim Monomer die Alkylsubstitution zu einer kathodischen Verschiebung des Oxidationspeaks und beim

Polymer zu einer anodischen Verschiebung des Redoxpotentials. Dieser Widerspruch wurde bereits von anderen Autoren^{134,135} beobachtet, aber nicht befriedigend erklärt. Man muß zunächst unterscheiden, daß das Monomer aus seiner elektrischen neutralen, ungeladenen Form aus oxidiert wird und das Polymer bei pH 0 in protonierter Form vorliegt. Als Erklärung für die anodische Verschiebung des ersten Redoxpotentials wird folgendes vorgeschlagen:

Im Polymer sind die sterischen Effekte der Substituenten ausschlaggebend und nicht die elektronischen Effekte¹⁹⁸, wie bei den Monomeren. Durch die sterische Hinderung, die mit der Größe der Substituenten zunimmt, wird die Oxidation erschwert: Im benzoiden Zustand sind innerhalb der Polymerkette die einzelnen aromatischen Ringe durch frei rotierbare C-N-C - Einfachbindungen miteinander verknüpft. In der radikalischen, semi-chinoiden Form liegt bereits eine Konjugation bis zu einem Stickstoffatom vor. Die dabei auftretende CN-Bindung ist nicht mehr frei rotierbar. Die Kette muß diesem Zwang durch eine Torsionsbewegung ausweichen. Der Torsionswinkel ist aufgrund sterischer Effekte bei substituierten Polyanilinen größer¹⁴⁶. Die Reaktion zur radikalischen, semi-chinoiden Struktur wird also erschwert. Dies wird in einer anodischen Verschiebung des Redoxpotentials sichtbar.

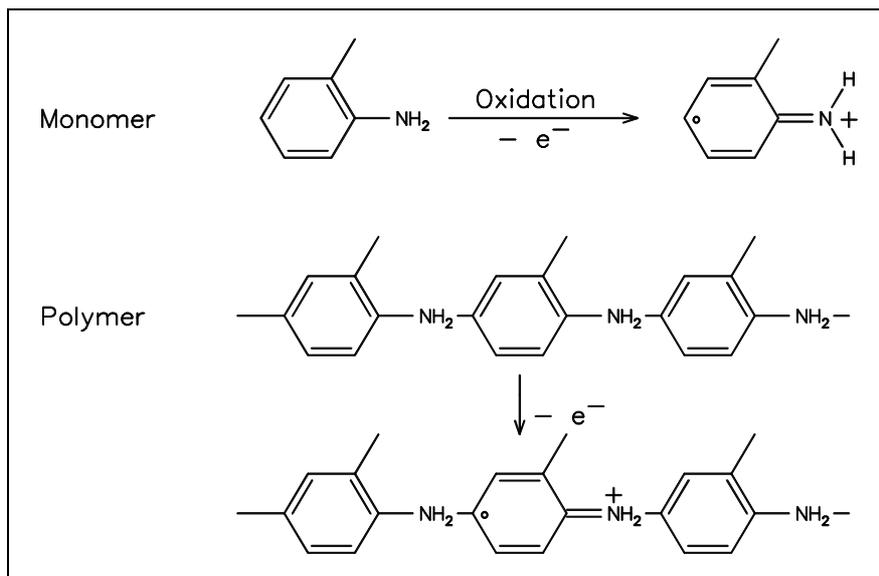


Abb. 162 erster Oxidationsschritt am Monomer bzw. Polymer am Beispiel von o-Toluidin bzw. PoTI

- Die Potentiallage des zweiten Redoxpeakaars ist bei den substituierten Polyanilinen grundsätzlich gegenüber dem unsubstituierten Polyanilin in kathodische Richtung verschoben. Vergleicht man PAni mit den Polytoluidinen und den Polyxylydinen, so stellt man sogar einen systematischen Trend fest. Bei den einfach methylosubstituierten Polytoluidinen ist das Potential um ca. 100 mV kathodisch verschoben, bei den zweifach methylosubstituierten um durchschnittlich 220 mV. Bei PEtA und PPrA erhält man ungefähr gleiche Werte wie bei den Polyxylydinen; bei den N-substituierten Polyanilinen ist der Einfluß der Alkylgruppen in etwa so groß wie bei den Polytoluidinen. Bei der zugrundeliegenden Reaktion handelt es sich um die Oxidation der radikalischen Form in die chinoide pernigranilin-Form. Die kathodische Verschiebung des zweiten Redox-

potentials durch die Substitution zeigt an, daß die radikalischen, semi-chinoiden Strukturen in den substituierten Polyanilinen offensichtlich leichter oxidierbar sind.

Das in der Literatur vielbeschriebene und im Kapitel 2 dieser Arbeit referierte Auftreten eines dritten Oxidations- und Reduktionspeak in den Zyklovoltammogrammen vom Polyanilin wurde bei den substituierten Polyanilinen nur beim den Polytoluidinen beobachtet. Die Potentiallage dieses dritten Redoxpaares befindet sich zwischen dem ersten und zweiten Redoxpaar. Da dieser Bereich " $\Delta E_{\text{redox},1,2}$ " bei den substituierten Polyanilinen nur sehr klein im Verhältnis zum Polyanilin ist (siehe Tab.24), ist es kaum möglich, hier auch einen dritten Oxidations- und Reduktionspeak zu separieren.

Einfluß des pH-Wertes auf die Zyklovoltammogramme:

Alle untersuchten Polymere wurden in sauren Lösungen (pH 0 oder negative pH-Werte) hergestellt. In monomerfreien Lösungen der gleichen pH-Werte ergaben sich die gleichen CVs, die sich schon während der Polymerabscheidung bildeten. Zeichnet man CVs in Elektrolyten höhere pH-Werte, so gilt für alle Polymere:

- Mit steigendem pH-Wert nimmt die Elektroaktivität, die durch die pro Zyklovoltammogramm umgesetzte Ladungsmenge beschrieben wird, ab.

Die bei pH 0 deutlichen Redoxpeaks treten nicht mehr auf; im gesamten Potentialbereich fließen geringe Ströme. Wählt man deutlich geringere Scangeschwindigkeiten, so kann man in den CVs wieder deutliche Oxidations- und Reduktionspeaks erkennen. Dieses Verhalten ist für intrinsisch leitfähige Polymere, insbesondere für das Polyanilin, charakteristisch. Es zeigt die starke pH-Wertabhängigkeit des Redoxverhaltens dieser Stoffklasse, die bereits Gegenstand vieler Veröffentlichungen, speziell zum Redoxverhalten des Polyanilins^{11,12} war.

Überoxidation und Hydrolyse

Das Redoxverhalten der hier untersuchten Polymere ist bei pH 0 im Potentialbereich von 0 bis ca. 1000 mV reversibel. Durch häufiges Oxidieren und Reduzieren der Polymerfilme auf der Elektrode verändern sich die CVs nur unwesentlich. Ab einem bestimmten höheren anodischen Potential ändert sich dieses Verhalten. Die Filme verändern irreversibel ihre Gestalt. Diesen Vorgang nennt man Überoxidation; vom chemisch-mechanistischen Standpunkt aus gesehen erfolgt eine Hydrolyse des Polymers. Die Begriffe Überoxidation und Hydrolyse werden in der Literatur und in der "mündlichen Diskussion" häufig für den selben Vorgang benutzt.

Tab.25 Potentiale der einsetzenden Überoxidation

Polymer:	$E_{\text{Überoxidation}} / \text{mV}$
PAni	1200
PoTI	> 1250
PmTI	> 1200
P23X	1200
P25X	1150
PEtA	1100

Das Redoxverhalten der untersuchten Polymere ist bei pH 0 am deutlichsten. Auch die für viele Anwendungen interessante Elektrochromie ist in stark sauren Elektrolyten am stärksten ausgeprägt. Deshalb wurde die Überoxidation in pH 0 untersucht. Tab. 25 zeigt die Potentiale, an denen die Überoxidation in den Zyklovoltammogrammen einsetzt. Die Polytoluidine sind offensichtlich stabiler gegen die Überoxidation, sie tritt erst bei Potentialen über 1200 bzw. 1250 mV auf. Alle übrigen untersuchten Polymere werden schon bei niedrigeren Potentialen als das Polyanilin überoxidiert. Eine Begründung für diese Beobachtung kann aufgrund der bisherigen Untersuchungen nicht gegeben werden.

5.4 Leitfähigkeitsmessungen:

Bei PAni, PoTI, PmTI, P25X und PNMA konnten *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden. Nur bei diesen Polymeren konnten ausreichend dicke Filme auf der LF-Elektrode abgeschieden werden, die zu einem elektrischen Kontakt über beide Goldstreifen führten. Die Abbildungen 162 bis 168 zeigen für diese Polymere den Potentialverlauf des elektrischen Widerstandes und der 0,5-eV-Absorption aus den *in situ*-FTIR-Redoxspektren. Außerdem sind die Redoxpotentiale der Polymere aus den Zyklovoltammogrammen eingezeichnet.

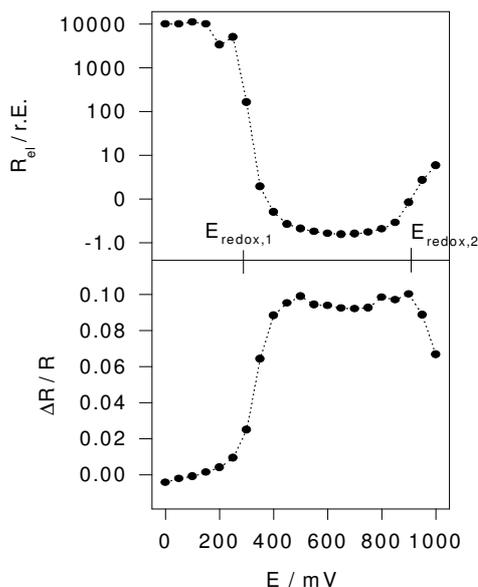


Abb. 163 Korrelation zwischen Potentialverlauf des elektrischen Widerstandes und der 0,5-eV-Absorption im IR-Spektrum für Polyanilin

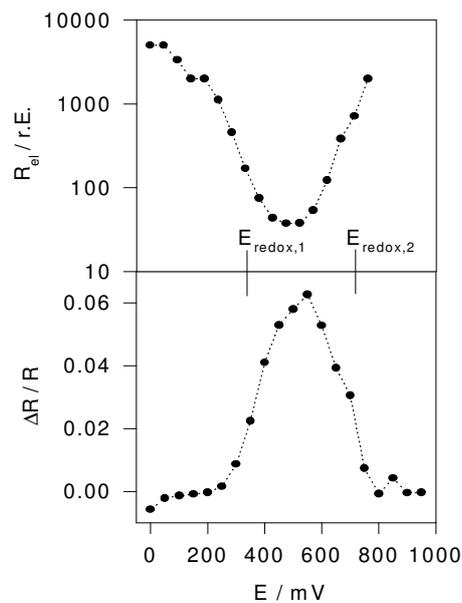


Abb. 164 dito für Poly(o-Toluidin)

Man erkennt deutlich folgende Zusammenhänge:

- Die Kurven sind spiegelbildlich annähernd deckungsgleich.
- Die Abnahme des elektrischen Widerstandes der Polymerfilme ist mit der Zunahme der 0,5-eV-Absorption verbunden. Gleiches gilt für die Zunahme des Widerstandes bei höheren Elektrodenpotentialen. Die 0,5-eV-Absorption wird bei PANi als Anregung freier Ladungsträger interpretiert ⁹⁸.
- Die Abnahme des elektrischen Widerstandes erfolgt am ersten Redoxpotential. Hier wird das Polymer in eine leitfähigere Form oxidiert.
- Die Zunahme des elektrischen Widerstandes erfolgt am zweiten Redoxpotential; entsprechend wird hier das Polymer in eine schlechter leitende Form weiteroxidiert. (Bei P25X sind die Potentiale verschoben.)
- Bezogen auf die molekularen Strukturen, die die Polymere innerhalb des reversiblen Potentialbereichs aufweisen bedeutet dies, daß die radikalische, teiloxidierte Form (Polaron) bei allen untersuchten alkylsubstituierten Polymeren die höchste Leitfähigkeit besitzt.
- Polyanilin ist in einem ca. 500 mV breiten Potentialbereich leitfähig. Bei den substituierten Polymeren wird in einem parabelförmigen Potentialverlauf ein schmales Minimum des Widerstandes durchschritten.

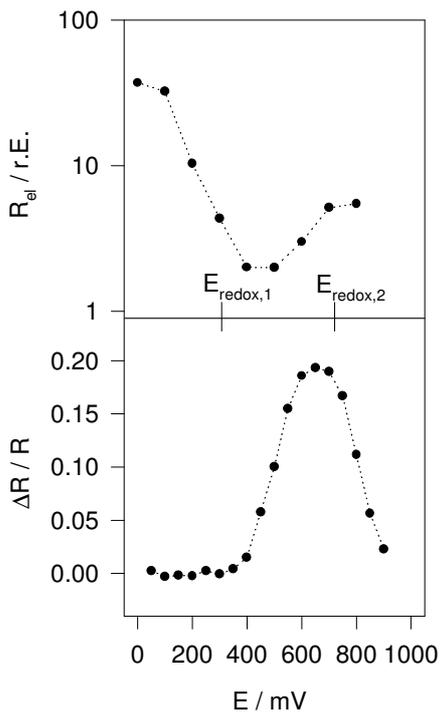


Abb. 165 Korrelation zwischen Potentialverlauf des elektrischen Widerstandes und der 0,5-eV-Absorption im IR-Spektrum für Poly(m-Toluidin)

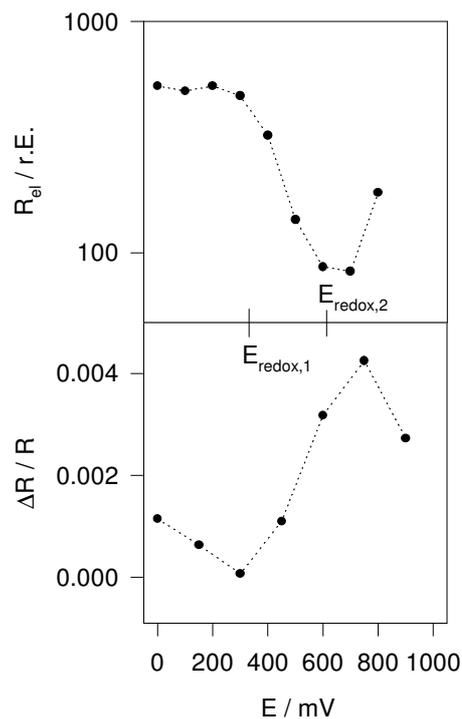


Abb. 166 dito für Poly(2,5-Xylidin)

Der in Abbildung 168 gezeigte Potentialverlauf des elektrischen Widerstandes eines PPra-Films bei verschiedenen pH-Werten wurde aus der Dissertation von Jürgen Lippe entnommen. Der Film wurde dazu auf einer Edelmetallelektrode abgeschieden, in Aceton gelöst und tropfenweise auf der LF-Elektrode aufgetragen. Bei diesem Polymer zeigt sich eine Abnahme des elektrischen Widerstandes mit

einem Minima bei ca. 400 mV_{SCE} (≈ 620 mV_{RHE}) für pH 0. Die maximale Leitfähigkeit wird auch hier zwischen dem ersten und zweiten Redoxpotential des Films erreicht.

Absolute Leitfähigkeitswerte können mit der eingesetzten *in situ*-Methode nicht ermittelt werden. In der Literatur findet man jedoch sowohl zu den N-alkylsubstituierten¹⁹⁹ als auch zu den ringsubstituierten¹²⁵ Anilinderivaten Ergebnisse aus *ex situ*-Leitfähigkeitsmessungen, die eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Substituentengröße anzeigen. Zusätzlich zur oben beschriebenen Korrelation der potentialabhängigen Leitfähigkeit mit dem Verlauf der 0,5-eV-Absorption und den Redoxpotentialen der Polymere ergaben die hier präsentierten *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen reproduzierbare Werte für den Betrag der potentialinduzierten Widerstandsänderung. Tabelle 26 gibt für alle untersuchten Polymere die relativen Widerstandsänderungen (ΔR_{el}) zwischen reduziertem Zustand ($E = 0$ mV) und dem Zustand minimalen elektrischen Widerstandes in Zehnerpotenzen wieder.

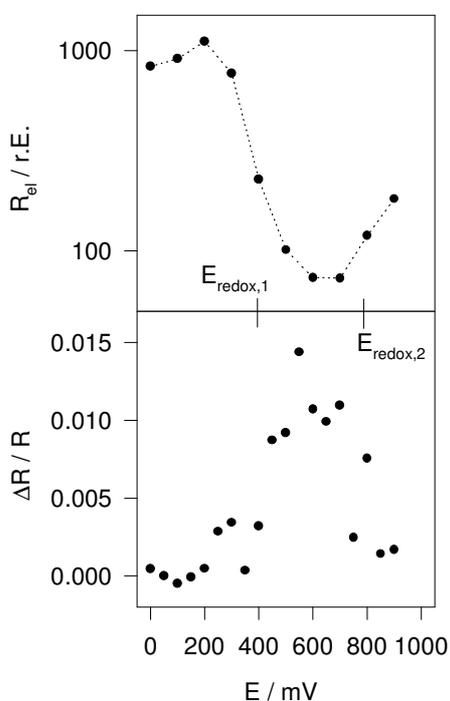


Abb. 167 Korrelation zwischen Potentialverlauf des elektrischen Widerstandes und der 0,5-eV-Absorption im IR-Spektrum für Poly(N-Methylanilin)

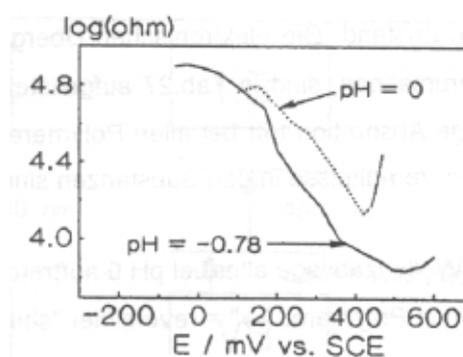


Abb. 168 Potentialverlauf des elektrischen Widerstandes eines PPrA-Films³² bei verschiedenen pH-Werten, E gegen SCE (!)

Tab.26 relative Widerstandsänderungen in Zehnerpotenzen

Polymer:	(ΔR_{el}) in Zehnerpotenzen:
PAni	5
PoTI	2,5
PmTI	1.5
P25X	1
PNMA	1
PPrA	0,5

Mit steigendem Substitutionsgrad und mit steigender Substituentengröße nimmt die potentialinduzierte Widerstandsänderung von 5 Größenordnungen beim Polyanilin bis zu 0,5 Größenordnungen beim PPrA ab. Die Substitution wirkt sich also nicht nur auf den absoluten Leitfähigkeitswert negativ aus,

sondern gleichermaßen auch auf dessen Änderung durch Elektrodieren, d.h. durch Änderung des Elektodenpotentials.

Auch bei den Polymeren, bei denen keine *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden konnten, waren in den *in situ*-FTIR-Spektren die 0,5-eV-Absorptionen deutlich zu erkennen. Die Auftragung als Funktion des Elektrodenpotentials ergab bei allen Polymeren ein deutliches Maximum im Potentialbereich zwischen erstem und zweiten Redoxpotential des jeweiligen Polymers. Man kann deshalb auch für diese Polymere schließen, daß beim ersten Oxidationsschritt freie Ladungsträger erzeugt werden, deren Konzentrationen im zweiten Oxidationsschritt wieder drastisch gesenkt werden. Um die elektrische Leitfähigkeit dieser Polymere zu messen, benötigt man spezielle Elektroden, die auch bei einem hauchdünnen Film ein "Überwachsen" von zwei elektrisch isolierten Teilflächen gewährleisten. Gut geeignet wären hierbei sog. Kammstrukturen (siehe Ausblick) von zwei ineinander verzahnten Kämmen als zwei Teilelektroden - analog zur hier verwendeten LF-Elektrode - elektrisch verschaltet werden.

5.5 UV-vis-Spektroskopie:

Alle untersuchten Polymere weisen eine ausgeprägte Elektrochromie auf. Die Farbe der Polymere ändert sich beim reversiblen Oxidieren von hellgelb im reduzierten, über grün nach dunkelblau im oxidierten Zustand. Die elektronischen Übergänge, die letztlich die für den Betrachter resultierende Farbe verursachen, sind in Tab.27 aufgelistet. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption, die 400nm-Absorption und die langwellige Absorption tritt bei allen Polymeren ungefähr an den selben Wellenzahlen auf. Die elektronischen Verhältnisse in den Substanzen sind also grundsätzlich weitgehend gleich.

Tab.27 Wellenzahlage aller bei pH 0 auftretenden Absorptionsbanden in den UV-vis-Spektren der untersuchten Polymere, "→" = reversibler "shift" bei steigendem Elektrodenpotential

Polymer:	$\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption / nm	400nm-Absorption / nm	langwellige Absorption / nm
PAni	310	418→390	900→800
PoTI	310	410	900→760
PmTI	300	425	900→792
P23X	292	368	776→760
P25X	310	404	770
PEtA	310	404	900/766
PPrA	310	418	900→784
PNMA	310	410	900→770
PNEA	320	400	900→850

Zur Interpretation der elektronischen Übergänge in den intrinsisch leitfähigen Polymeren bieten sich zwei Modelle an: das Polaron-/Bipolaronmodell und ein "molekulares Modell", welches versucht, den beobachteten Banden im UV-vis-Spektrum konkrete chemische Strukturen bzw. Strukturelemente zuzuordnen. Beide Modelle werden im folgenden erläutert.

Polaron-/Bipolaronmodell:

Bei diesem Modell formuliert man ausgehend vom nicht-leitenden Zustand des Polymers, bei dem zwischen Valenz- und Leitungsband eine große Bandlücke besteht, durch Oxidation bzw. Dotierung neue energetische Zustände zwischen den Bändern. Die dadurch neu entstehenden elektronischen Übergänge sind folglich energieärmer als die Bandlücke im nicht-leitenden System. Abb. 169 zeigt ein Bändermodell leitfähiger Polymere. Von links nach rechts sind der nicht-leitende Zustand, der Polaron- und der Bipolaronzustand wiedergegeben. Der Polaronzustand ist radikalisch. (Dies soll durch die einfache Besetzung "↑" des Zustandes gekennzeichnet sein.) Polaronzustände sind somit ESR-spektroskopisch nachweisbar.

Die Zuordnung der beobachteten elektronischen Übergänge ist ebenfalls Abb. 169 zu entnehmen. Im nicht-leitenden Zustand tritt nur der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei ca. 300 nm auf, dessen Energie in diesem Modell der Bandlücke entspricht. Zu Beginn der Oxidation (Dotierung) entsteht zunächst der radikalische Polaronzustand, der durch einen elektronischen Übergang bei ca. 400 nm gekennzeichnet ist. Im weiteren Verlauf der Oxidation kombinieren jeweils zwei Polaronen zu einem energetisch günstigeren Bipolaron. Jetzt können die 900nm-Bande aus den UV-vis-Spektren und die 0,5eV-Absorption (≈ 2500 nm) aus den FTIR-Spektren zugeordnet werden. Es wurde hierbei die 0,5-eV-Absorption als niedrigstenergetischer Übergang mit in das Bändermodell integriert.

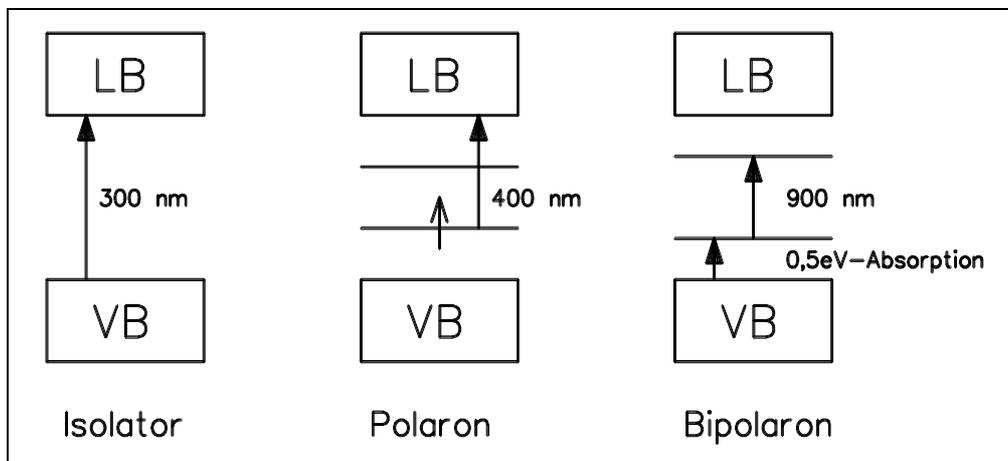


Abb. 169 Einordnung der elektronischen Übergänge der intrinsisch leitfähigen Polymere aus alkyl-substituierten Anilinderivaten in das Polaron-Bipolaron-Modell, LB = Leitungsband, VB = Valenzband

Nimmt im Verlauf der Oxidation die Dichte der Bipolaronen im Polymer zu, so werden aus den isolierten Energiezuständen letztlich Energiebänder. Dies ist in Abb. 170 dargestellt. In den UV-vis-Spektren wurde bei der 900nm-Bande ein reversibler shift in Richtung kleinere Wellenlängen mit steigendem Elektrodenpotential - also zunehmender Bipolarondichte - beobachtet. Dieser Befund fand in der Literatur bisher keine Beachtung bzw. Interpretierung. Drei denkbare Erklärungen für diese Beobachtung sind hierfür im Polaron-/Bipolaronmodell möglich:

- Aus Symmetriegründen sind nur Übergänge vom untersten Energieniveau des Bipolaronengrundzustandes in den energiehöchsten Zustand des angeregten Bipolaronenzustand erlaubt. Diese würde beim Entstehen des Bandes zu der beobachteten Rot-Verschiebung führen. Ein solches Verhalten ist bei einigen aromatischen Molekülen (z.B. Bromnaphthalen) bereits beobachtet worden.
- Bei mehrdimensionalen Systemen ist es durchaus üblich, daß Energiebänder nicht gleichmäßig an allen Energiezuständen gleichstark besetzt sind, sondern daß die Besetzungsdichte einem komplizierten Muster entspricht^{200,201}. Dies kann aus Gründen der Übergangswahrscheinlichkeit zu einer beobachteten Rot-Verschiebung führen, wenn beim Entstehen des Bandes solche Energiezustände höher besetzt werden, die im Bändermodell weiter auseinander liegen als die ursprünglichen Energiezustände.
- Die Rot-Verschiebung der langwelligen Banden in den UV-vis-Spektren wird ab ca. 500 mV beobachtet, also in etwa am Potential der maximalen Leitfähigkeit der Polymere. Die maximale Leitfähigkeit wird bei einem Oxidationsgrad von 0,5 erreicht, d.h. wenn jedes zweite benzoide Ringsystem in ein chinoides oxidiert ist. Ab einem bestimmten Elektrodenpotential, bzw. Oxidationszustand der Polymers, entstehen jetzt weitere neue Energiezustände und Bänder, die zu neuen, rot-verschobenen Übergängen führen.

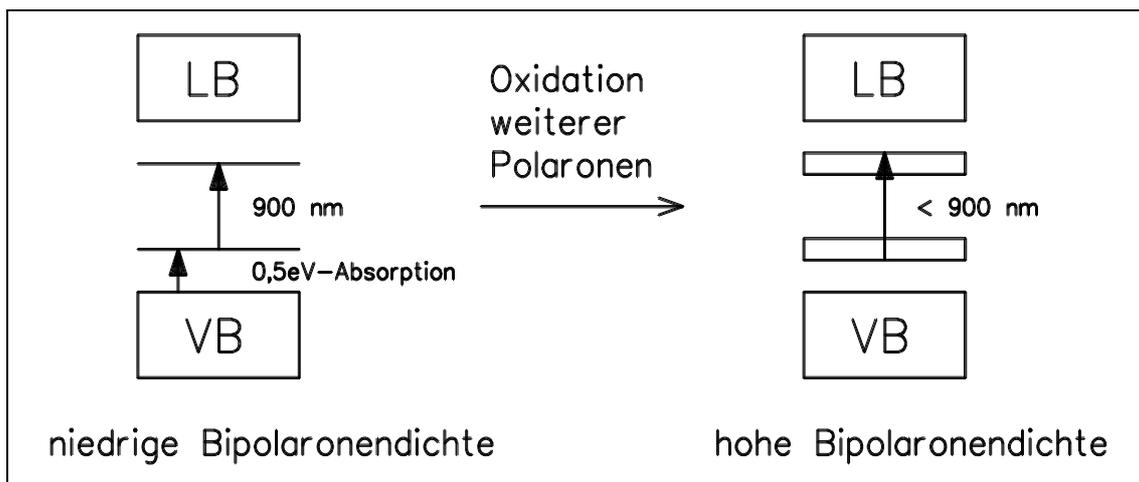


Abb. 170 Veränderung der Bandstruktur bei Zunahme der Bipolaronendichte

Molekulares Modell:

Im molekularen Modell ordnet man die beobachteten UV-vis-Banden konkreten chemischen Strukturelementen, bzw. Molekülen, zu. Hierbei muß gewährleistet sein, daß die spektroskopische Lage der Banden (Wellenlänge) dem Erwartungsbereich der Struktur entspricht. Ein Vorschlag einer solchen Zuordnung ist in Abb. 171 gegeben:

Die Bande bei ca. 300 nm zeigt eindeutig den aromatischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang an. Dieser ist aufgrund der Einbettung des aromatischen Systems in die Polymerkette von 280 nm beim Anilin¹⁷⁰ nach 310 nm beim Polyanilin rotverschoben. Jeder einzelne benzoide Ring weist diesen Übergang auf. Da alle

Ringe die nahezu identische chemische Umgebung besitzen, entsteht im UV-vis-Spektrum eine starke, scharfe Bande. Zu Beginn der Oxidation des Polyanilins werden zunächst einige einzelne benzoide Systeme in chinoide umgewandelt. Innerhalb der Kette kommt es dabei zu einer durchgehenden Delokalisierung über insgesamt drei Ringsysteme, das chinoide Ringsystem fungiert als Brücke zwischen zwei benzoide Systemen. Eine weitergehende Delokalisierung entlang der Polymerkette ist zunächst ausgeschlossen. Diesem System kann die beobachtete Bande bei 400 nm zugeordnet werden. Im weiteren Verlauf der Oxidation werden so viele benzoide Systeme in chinoide überführt, daß diese sich innerhalb der Polymerkette durchgehend abwechseln. Eine Delokalisierung ist jetzt über die ganze Kette möglich. Dies ist mit einer starken Rot-Verschiebung verbunden. Entsprechend tritt der langwellige Übergang bei ca. 900 nm auf. Mit diesem Modell ist die Rot-Verschiebung der langwelligeren Absorptionsbande in den UV-vis-Spektren nur damit erklärbar, daß unterschiedlich lange Polymerketten nicht gleichzeitig, bzw. beim gleichen Potential, angeregt werden, sondern daß zunächst die langwelligsten Übergänge angeregt werden und bei höheren Potentialen auch immer mehr kürzere Polymerketten. Brandl und Holze²⁰² erklären die beobachtete Verschiebung der 900 nm-Bande anhand eines von H. Kuhn²⁰³ entwickelten Modells zur Beschreibung der UV-vis-Spektren von natürlichen Farbstoffen.

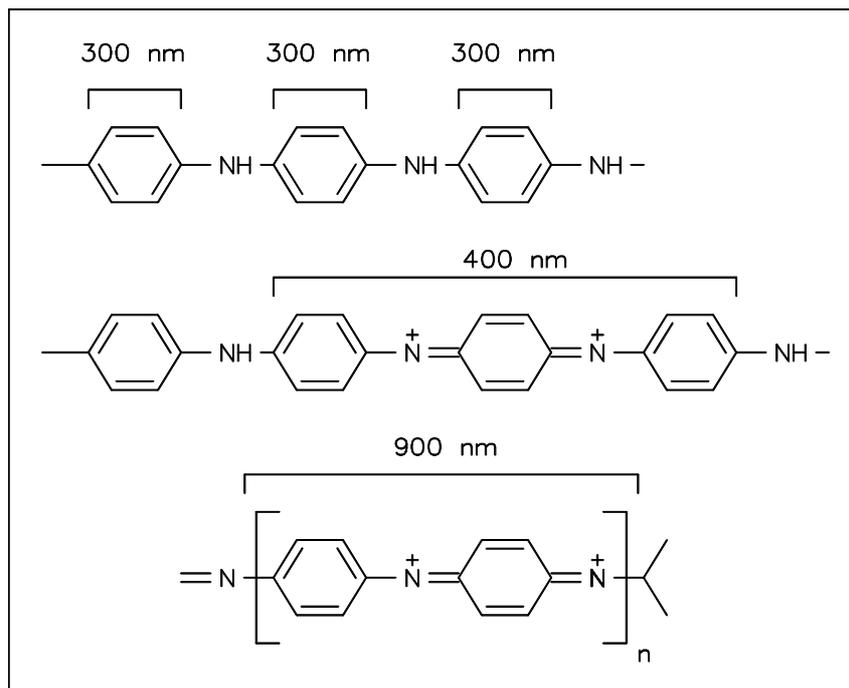


Abb. 171 Zuordnung der UV-vis-Banden zu molekularen Struktureinheiten

Die Auftragung der Intensitäten der drei in allen UV-vis-Spektren beobachteten Banden gegen das Elektrodenpotential am Beispiel vom Poly(o-Ethylanilin) (Abb.172) läßt folgendes erkennen: Die Abnahme der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption geht unmittelbar mit der Zunahme der 400 nm-Absorption einher. Die langwellige Absorptionsbande entsteht auf der Potentialachse erst "später". Ein solcher Intensitäts- bzw. Konzentrationsverlauf von Reaktanten tritt bei der kinetischen Beschreibung von Folgereaktionen, die nach der Gleichung $A \rightarrow B \rightarrow C$ verlaufen, auf.

Man kann also aus den UV-vis-Spektren einen Reaktionsverlauf ablesen bzw. ableiten, der sich mit der Modellvorstellung des o.g. molekularen Modells deckt: Benzoide Strukturen (A) werden zunächst zu semi-chinoiden (B) oxidiert und dann zu vollständig durchkonjugierten Systemen (C) weiteroxidiert.

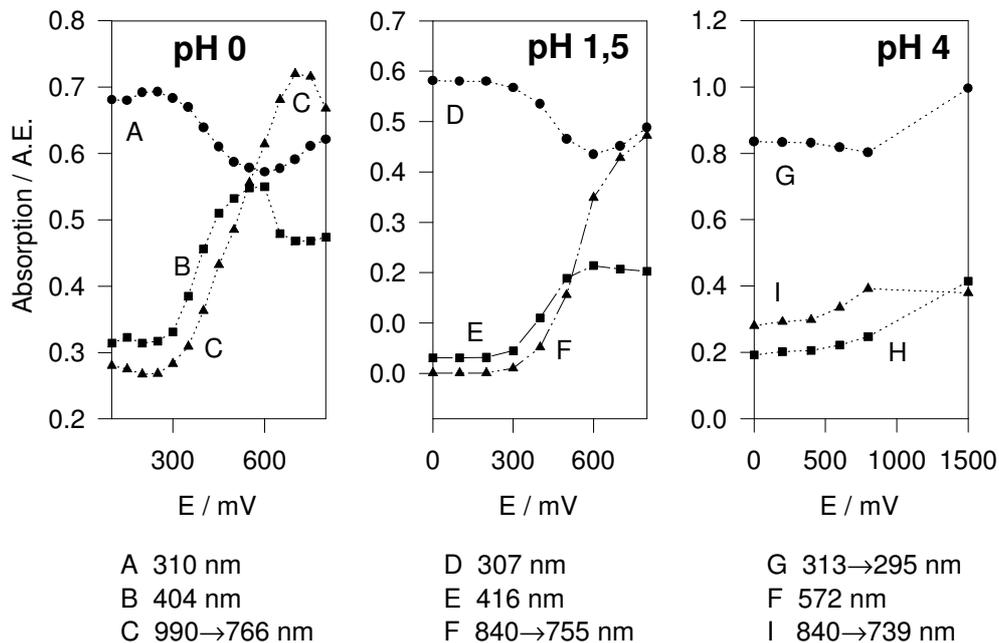


Abb. 172 PEtA, Intensitäten der Absorptionsbanden aus den *in situ*-UV-vis-Spektren

5.6 FTIR-Spektroskopie:

In dieser Arbeit wurden FTIR-Spektren *ex situ* und *in situ* gemessen. *In situ*-Messungen waren bei allen Polymeren möglich. Auch die schlecht wachsenden Polymere bilden Filme, die für eine Untersuchung in der FTIR-Meßzelle eingesetzt werden konnten. *Ex situ*-Messungen konnten nur von den Polymeren unternommen werden, die mit der ausschließlich eingesetzten elektrochemischen Herstellungsmethode so dicke Filme bildeten, daß man diese von der Elektrode entfernen und nach Reinigung und Trocknung zu KBr-Preßlingen verarbeiten konnte. Dies war trotz wiederholten Versuchen nur bei Polyanilin und Poly(ortho-Toluidin) möglich.

Beide Polymere wurden nach gründlicher Reduktion, d.h. nachdem ein Elektrodenpotential von 0 mV mehrere Minuten aufgezwungen wurde, von der Elektrode entfernt und weiterverarbeitet. In den *ex situ*-Spektren fand man Banden für benzoide und chinoide Struktureinheiten, also für verschiedene Oxidationszustände der Filme, die nebeneinander vorlagen. Dies zeigt, daß die Polymere während der Weiterverarbeitung zum KBr-Preßling durch Luftsauerstoff teiloxidiert worden sind. Man erkennt hier also recht schnell die Grenzen von *ex situ*-Untersuchungen. Der Vorteil der *ex situ*-FTIR-Spektren liegt jedoch darin, daß man nicht auf die Messungen von potentialmodulierten Differenzspektren angewiesen ist, bei denen man nur die Änderung von Peakintensitäten messen und registrieren kann. Außerdem waren die *ex situ*-Spektren für die Auswertung der *in situ*-Spektren hilfreich, besonders dann, wenn einige Schwingungsbanden in *ex situ*- und *in situ*-Spektren des gleichen Polymers bei

annähernd identischen Wellenzahlen auftreten. Für die Interpretation der *in situ*-Spektren wurden auch einige in der Literatur gefundenen *ex situ*-Spektren leitfähiger Polymere hinzugezogen.

Die *in situ*-FTIR-Spektren der untersuchten Polymere zeigen sehr deutlich einen Übergang von benzoiden in chinoide Strukturen innerhalb der Polymerkette. Drei charakteristische Schwingungsbanden, die diesen Strukturwechsel eindeutig anzeigen, sind in Tab. 27 für die Polymere und das jeweilige Monomer aufgelistet.

Tab. 27 Charakteristische Schwingungsbanden für benzoide und chinoide Struktureinheiten aus *in situ*-FTIR-Spektren

	v Ring, benzoid, [19a], Monomer	v Ring, benzoid, [19a], Polymer	v Ring, chinoid, Polymer	v C=N, Polymer
PAni	1501	1504	1568	1631
PoTI	1499	1496	1568	1640
PmTI	1495	1505	1572	1641
P23X	?	1484	1578	1638
P25X	1515	1516	1597	1643
PEtA	1497	1505-1509	1574	1638
PPrA	1497	1504	1574	1656
PNMA	1508	1508	1585	1660
PNEA	1506	1510	1580	1660

Die benzoide Ringschwingung 19a tritt in Monomeren und Polymeren auf. Sie ist zusammen mit der Ringschwingung 8a ein charakteristischer Hinweis auf aromatische Systeme, weil sie in Benzolderivaten sämtlicher Symmetriegruppen IR-aktiv ist^{204,170}. Ein eindeutiger Gang der Wellenzahl mit dem Substitutionsgrad der Monomere lässt sich nicht feststellen. Ebenso liegt keine systematische Verschiebung der Bandenlage vom Monomer zum Polymer vor. Sie ist teilweise im Monomer und Polymer an der selben Wellenzahl zu finden (PNMA), meist um einige cm^{-1} in Richtung zunehmender Wellenzahlen verschoben und beim PoTI um 3 cm^{-1} in die entgegengesetzte Richtung. Alle untersuchten Polymere zeigen mit steigendem Elektrodenpotential durch einen negativen Peak eine Abnahme der benzoiden Ringschwingung 19a, die mit einer Zunahme der chinoiden Ringschwingung verbunden ist. Diese liegt bei allen Polymeren zwischen 1568 cm^{-1} und 1597 cm^{-1} und somit in guter Übereinstimmung mit der Literatur⁵⁰.

Bei Potentialen oberhalb des zweiten Redoxpotentials, die aus den Zyklovoltammogrammen der jeweiligen Polymere entnommen worden sind, erscheint in den FTIR-Spektren zusätzlich die C=N-Doppelbindung. Der Erwartungsbereich dieser Schwingung liegt zwischen 1630 cm^{-1} bis 1660 cm^{-1} . Bei fast allen Polymeren finden sich die C=N-Schwingungsbanden in diesem Wellenzahlbereich. Die N-substituierten Polymere liegen am oberen Erwartungsbereich. Für PNEA wurde die Schwingung bei 1660 cm^{-1} beobachtet, beim PNMA wurden zwei Banden bei 1660 cm^{-1} und 1631 cm^{-1} gefunden. Langer¹⁵⁴ hat mit Photoakustik- und *ex situ*-FTIR-Messungen am PNMA ebenfalls eine Wellenzahl von 1660 cm^{-1} für die C=N-Schwingung bestimmt, die durch Kalkulationen verifiziert wurde.

In der Literatur, die in Kapitel 2 ausführlich erläutert ist, sind für Polyanilin und beide Polytoluidine bereits Strukturvorschläge zu finden. In Übereinstimmung mit der Literatur und aufgrund der eigenen FTIR-Spektren wird folgender Strukturvorschlag (Abb. 173) gemacht, der bei entsprechender Besetzung der Substituenten R_1 , R_2 und R_3 für alle untersuchten substituierten Polyaniline gilt. Bei den N-substituierten Derivaten steht die Alkylgruppe an der Stelle des N-gebundenen Wasserstoffes.

Die *Struktur A* liegt im reduzierten Zustand des Polymers vor. Dieser ist unterhalb des ersten Redoxpotentials präsent. Benzoide Einheiten werden dabei durch -C-N-C-Bindungen verbunden. In den FTIR-Spektren tritt entsprechend die benzoide Ringschwingung auf. Die Struktur ist analog der Emeraldine-Form des Polyanilins. Aus Gründen der Übersicht ist in Abb. 173 die unprotonierte Form wiedergegeben, obwohl beim pH 0 die Stickstoffatome sicherlich protoniert sind.

Im Potentialbereich zwischen erstem und zweitem Redoxpotential liegt das Polymer in der *Struktur B* in einer radikalischen semi-chinoiden Form vor. Hier tritt bereits die chinoiden Ringschwingung bei ca. 1580 cm^{-1} auf, jedoch noch nicht die C=N-Doppelbindungsschwingung. In den Spektren einiger untersuchter Polymere kann man Banden der geschwächten C=N-Doppelbindung erkennen, die ungefähr einer Bindungsordnung von 1,5 entspricht. Eine solche Bindung wird auch entsprechend der mesomeren Strukturen erwartet, und ist beim Polyanilin von Sariciftci et al.⁵⁰ und Harada et al.²⁰⁵ im Bereich zwischen 1300 cm^{-1} bzw. 1400 cm^{-1} beobachtet worden.

Bei weiterer Oxidation erhält man schließlich die Struktur C, die nicht mehr radikalisch ist und als N-chinoiden Struktur bezeichnet werden kann. Hier liegen benzoide und chinoiden Einheiten abwechselnd nebeneinander vor. Insbesondere tritt jetzt die C=N-Doppelbindungsschwingung bei ca. 1640 cm^{-1} auf.

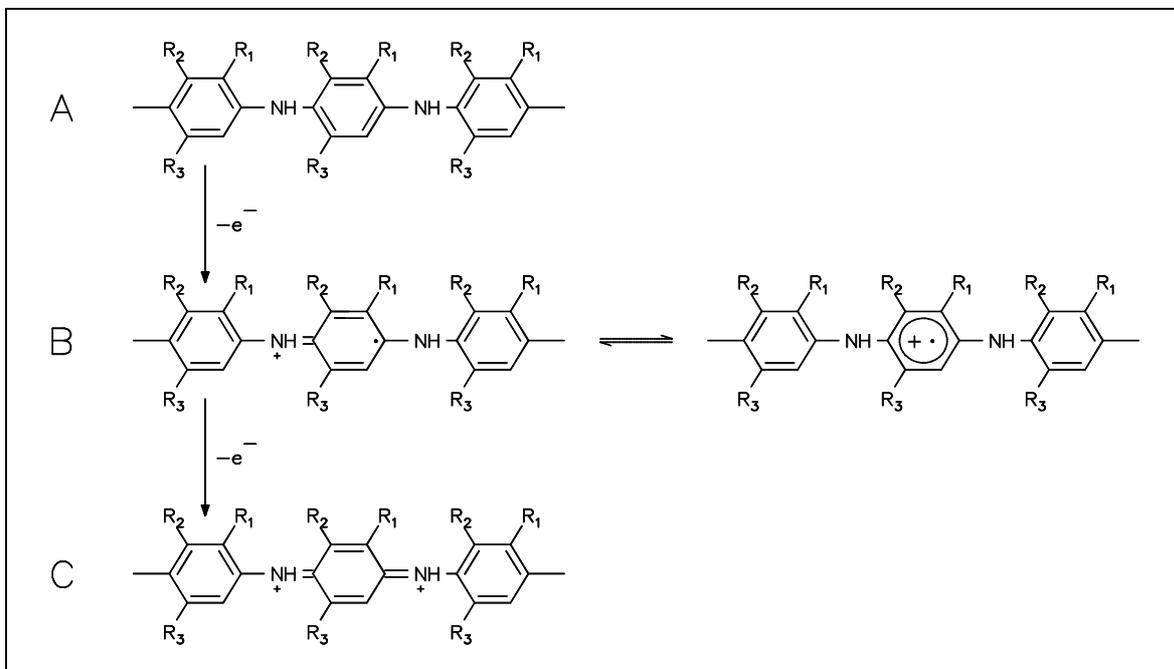


Abb. 173 Strukturvorschlag für substituierte Polyaniline

Die *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen zeigten für alle untersuchten Polymere ein Maximum der Leitfähigkeit zwischen dem ersten und zweiten Redoxpotential an. In diesem Potentialbereich ist die

radikalische semi-chinoide Struktur präsent. Hieraus kann man eindeutig folgern, daß diese Struktur für alle untersuchten Polymere maßgeblich zur Leitfähigkeit beiträgt, bzw. daß sie die Struktur höchster Leitfähigkeit ist. Da diese Struktur elektronische als Polaron bezeichnet wird, kann man von einer Polaronleitfähigkeit der Polymere aus alkylsubstituierten Anilinderivaten sprechen.

Von einigen Polymeren wurden *in situ*-FTIR-Spektren auch bei höheren pH-Werten (1,5 und 4) aufgezeichnet. Grundsätzlich zeigt sich auch hier die Umwandlung von benzoide in chinoide Strukturen. Die Spektren sind teilweise verrauschter, weil mit dem Elektrolytwechsel auch Teile des Polymers von der Elektrode gespült wurden sind.

5.7 Raman-Spektroskopie:

Von allen untersuchten Polymeren konnten *in situ*-Raman-Spektren auf einer Pt-Elektrode aufgenommen werden. Bei den gelb bis blau gefärbten Filmen wurde mit Anregungswellenlängen zwischen 514 nm (grün) und 467 nm (blau) die besten Resonanzbedingungen erreicht. Bei Verwendung des roten Kr-Lasers (647 nm) erhielt man nur unbefriedigende Spektren, die hier nicht präsentiert worden sind.

Wie bei allen spektroelektrochemischen Methoden wurden auch bei der *in situ*-Raman-Spektroskopie Spektren als Funktion des Elektrodenpotentials aufgenommen. In Tabelle 28 sind zunächst für alle untersuchten Polymere charakteristische Schwingungspeaks aufgelistet, die im folgenden näher erläutert werden. Erwartungsgemäß war die Wellenzahl der Schwingungspeaks von der Anregungswellenlänge im wesentlichen unabhängig.

Tab. 28 Charakteristische Schwingungsbanden für benzoide und chinoide Struktureinheiten aus *in situ*-Raman-Spektren bei 476 nm, 488 nm und 514 nm

Polymer:	ν Ring, benzoid [8a], Monomer	ν Ring, benzoid [8a], Polymer	Δ Wellenzahl, [8a] Polymer-Monomer	ν Ring, chinoid, Polymer	ν C=N, Polymer	ν C=N, geschwächt, Polymer
PAni	1600	1624	+24	1583	-	1450-1500
PoTI	1599	1622	+23	1586	1636	1487
PmTI	1592	1625	+33	1590	1638	1495
P23X	1590	1626	+36	1587/1591	1637	1455
P25X	1585	1631	+46	1525-1575	1642	?
PEtA	1603	1618	+15	1582	1632	1488
PPrA	1580	1620/1621	+40/41	1584/1586	1629/1630	1480
PNMA	1605	1619	+14	1560 ?	1677/1682	1443
PNEA	1604	1623	+19	1585	1683	1420

Die benzoide Ringschwingung [8a] tritt bei allen Monomeren und Polymeren auf. Sie ist grundsätzlich vom Monomer zum Polymer in Richtung zunehmender Wellenzahlen verschoben. Spalte 4 in Tab. 28 zeigt, daß diese Verschiebungen zwischen $+14\text{ cm}^{-1}$ und $+41\text{ cm}^{-1}$ liegen. Da die Verschiebung, ausgehend vom unsubstituierten Polyanilin, bei den substituierten Derivaten sowohl zu- also auch abnimmt, läßt sich kein eindeutiger Trend feststellen, der ausschließlich auf die Substitution zurückzuführen ist. Hierzu haben Quillard et al.⁵⁷ Raman-Spektren veröffentlicht, die zeigen, daß mit der Zunahme der Konjugationslänge eines oligomeren bzw. polymeren Systems die Ringschwingung [8a] nach höheren Wellenzahlen driftet. Beim Anilin liegt der Wert bei 1600 cm^{-1} , beim Diphenylamin bei 1602 cm^{-1} , beim "Trimer" des Anilins bei 1610 cm^{-1} und schließlich beim vollständig reduzierten Polyanilin in der Leucoemeraldine-Form bei 1618 cm^{-1} . Die Verschiebung der 8a-Schwingung gegenüber deren Lage beim Monomer ergibt also ein Maß für die Konjugationslänge in den Oligomeren bzw. Polymeren.

Die chinoiden Ringschwingung liegt bei allen Polymeren im Bereich um 1580 cm^{-1} . Eine Ausnahme bildet P25X, hier erhält man im Spektrum eine breite Bande, die von 1525 cm^{-1} nach 1575 cm^{-1} reicht. Bei der chinoiden Ringschwingung ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten aus den *in situ*-FTIR-Spektren der untersuchten Polymere.

Die C=N-Doppelbindung, wie sie in N-chinoiden Systemen erwartet wird, tritt bei allen untersuchten Polymeren im Bereich um ca. 1635 cm^{-1} auf, also dicht neben der benzoiden Ringschwingung [8a]. Sie liegt auch in den *in situ*-FTIR-Spektren genau dort. In semi-chinoiden Systemen ist die geschwächte CN-Doppelbindung präsent, die aufgrund von Mesomerieerscheinungen eine Bindungsordnung von ungefähr 1,5 aufweist. Diese wird bei den untersuchten Polymeren in einem Wellenzahlbereich zwischen 1420 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} beobachtet. Auch die *in situ*-Raman-Spektren stützen den in Abb. 173 gemachten Strukturvorschlag.

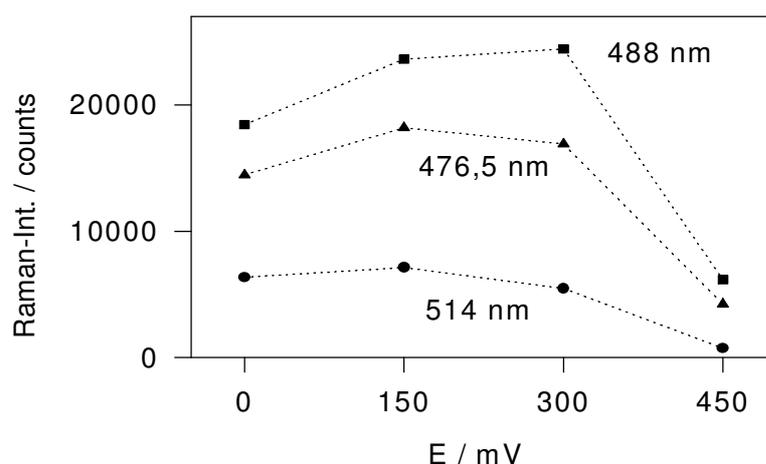


Abb. 174 Verlauf der Raman-Intensitäten der benzoiden Ringschwingung 8a bei 1625 cm^{-1} von Polyanilin als Funktion des Elektrodenpotentials bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Bereits im Ergebnisteil einiger Polymere wurde auf folgende Beobachtung hingewiesen, die für PANi in Abb. 174 dargestellt ist: Die Intensitäten der 8a-Ringschwingung geht als Funktion des Elektroden-

potentials bei einigen Polymeren durch ein Maximum. Dies ist nicht mit der Zunahme an benzoiden Struktureinheiten zu erklären, sondern mit einer anfänglichen Zunahme der Resonanzbedingungen durch die Farbänderung des Polymers. Es treten hier also zwei Effekte gleichzeitig auf:

- Übergang von benzoiden zu chinoiden Systemen durch anodische Oxidation der Polymerkette
- Veränderung der Resonanzbedingungen durch Farbänderung des polymeren Feststoffes.

Eine Auftragung der Peakintensitäten gegen das Elektrodenpotential und deren Interpretation nur auf Grund von Strukturänderungen (benzoid \rightarrow chinoid) ist bei *in situ*-Raman-Spektren leitfähiger Polymere also nicht möglich. In Abb. 175 sind für PmTI zwei UV-vis-Spektren im reduzierten und teiloxidierten Zustand dargestellt. Diese gelten exemplarisch auch für alle anderen untersuchten Polymere. Zusätzlich sind zwei der verwendeten Anregungswellenlängen eingezeichnet. Man erkennt deutlich, daß die potentialinduzierten Änderungen der Absorption im Bereich zwischen 476 nm und 514 nm sehr gering ist. Die Absorption nimmt nur leicht zu. Mit der daraus resultierenden Zunahme der Resonanz des Systems *Polymer* \Leftrightarrow *Laser* läßt sich die in Abb. 176 gezeigte leichte Zunahme des Raman-Peaks der 8a-Ringschwingung erklären.

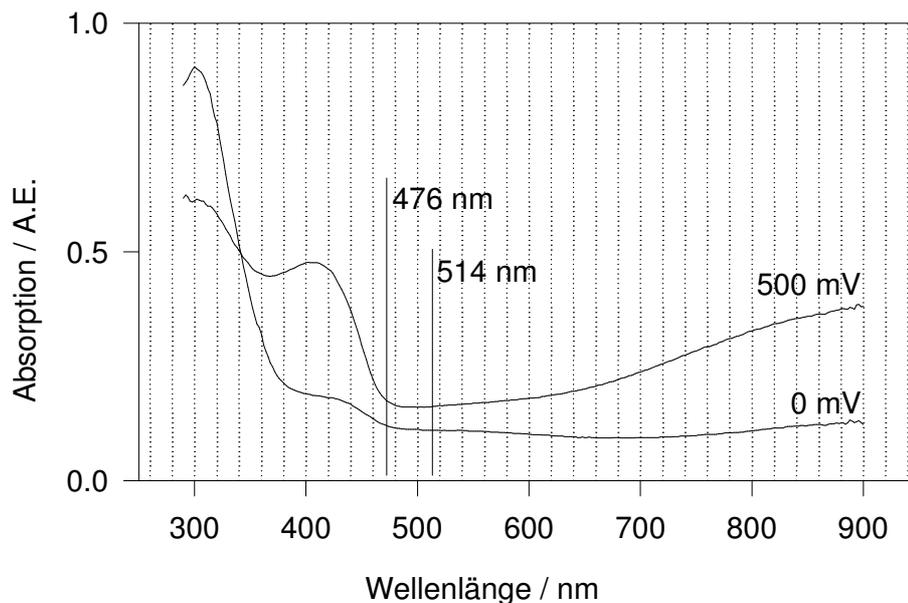


Abb. 175 Darstellung der verwendeten Anregungswellenlängen für die Raman-Spektroskopie in den UV-vis-Spektren von Poly(m-Toluidin)

Von einigen Polymeren wurden *in situ*-Raman-Spektren auch bei höheren pH-Werten (pH 1,5 und pH 4) aufgezeichnet. Hierbei zeigt sich übereinstimmend, daß die chinoide Ringschwingung im Bereich um 1580 cm^{-1} schon bei niedrigsten Elektrodenpotentialen, also im reduzierten Zustand des Polymers, präsent ist. Dies kann nur so interpretiert werden, daß eine vollständige Reduktion der Polymere bei diesen Polymeren nicht mehr möglich ist.

6. Zusammenfassung:

Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie wurde die anodische Oxidation ausgewählter alkylsubstituierter Anilinderivate untersucht. In allen CVs dieser Substanzen in sauren Lösungen tritt deutlich ein Strompeak auf, der durch die Oxidation zum jeweiligen Radikalkation verursacht wird. In ausreichend verdünnten Lösungen und bei Verwendung kleiner Scangeschwindigkeiten lassen sich die Oxidationspotentiale dieser Reaktion aus den CVs bestimmen. Hierbei tritt eine deutliche und systematische Verschiebung der Potentiale in kathodische Richtung mit zunehmendem Substitutionsgrad, d.h. mit steigender Anzahl der Substituenten und mit zunehmender Substituentengröße, auf. Alkylsubstituierte Anilinderivate lassen sich also elektrochemisch leichter oxidieren als das unsubstituierte Anilin. Dies wird mit dem +I-Effekt der Alkylgruppe erklärt.

Aus allen verwendeten Anilinderivaten lassen sich elektrochemisch auf Edelmetallelektroden (Gold und Platin) und auf optisch transparenten ITO-Elektroden (indiumdotiertes Zinnoxid) dünne, elektroaktive Polymerfilme abscheiden. Während der potentiodynamischen Abscheidung dient der erste anodische Strompeak als Maß für die Quantität des entstehenden Polymerfilms. Hier konnte beobachtet werden, daß mit zunehmendem Substitutionsgrad die Polymerbildungsgeschwindigkeit abnimmt. Dies kann damit erklärt werden, daß die substituierten Polyaniline eine geringere elektrische Leitfähigkeit aufweisen und ab einer bestimmten Bedeckung der Elektrode den für das weitere Wachstum notwendigen Elektronentransport hindern, die Elektrode also passivieren.

Durch geeignete Wahl des pH-Wertes des Abscheidungselektrolyten und der Potentialführung lassen sich jedoch aus allen eingesetzten Monomeren ausreichend dicke Polymerefilme abscheiden, an denen *in situ*-spektroskopische Untersuchungen möglich sind.

In den Zyklovoltammogrammen aller hergestellten Polymere treten jeweils zwei Oxidations- und Reduktionspeaks auf, die als zwei reversible Redoxpeakpaare identifiziert werden können. Bei den daraus resultierenden Redoxpotentialen tritt eine systematische Drift auf: Mit zunehmendem Substitutionsgrad driften das erste Redoxpotential in anodische und das zweite Redoxpotential in kathodische Richtung. Damit nimmt der Potentialbereich zwischen erstem und zweitem Redoxpotential deutlich ab: Die dort vorliegende teiloxidierte Form des jeweiligen Polymers ist also - im Vergleich zum Polyanilin - in einem kleineren Potentialbereich stabil.

Wie beim Polyanilin nimmt auch bei den substituierten Polyanilinen die Elektroaktivität - also die Fähigkeit, Ladung zu speichern - mit steigendem pH-Wert ab, was sich in wesentlich geringeren Strömen in den Zyklovoltammogrammen zeigt. Auch dies ist ein Hinweis darauf, daß bei den substituierten Polyanilinen die gleichen Redoxprozesse stattfinden wie beim unsubstituierten Polyanilin.

An einigen Polymeren konnten *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden. Ausgehend von der reduzierten schlecht-leitenden Form des Polymers, die bei $E = 0 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ vorliegt, nimmt die Leit-

fähigkeit bei höheren Potentialen zu, erreicht bei ca. 400-500 mV_{NHE} ein Maximum und nimmt anschließend wieder ab. *Ex situ*-Messungen anderer Autoren zeigten eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmendem Substitutionsgrad. Die hier erstmals präsentierten *in situ*-Messungen an diesen Polymeren zeigen, daß auch die potentialinduzierten relativen Änderungen der Leitfähigkeit mit zunehmendem Substitutionsgrad geringer ausfallen. Die Potentiale, an denen die Leitfähigkeitsänderungen z.T. sprunghaft einsetzen, lassen sich sehr gut mit den Redoxpotentialen aus den Zyklovoltammogrammen korrelieren: Offensichtlich werden die Polymere beim ersten Redoxpotential in eine besserleitende Form oxidiert und beim zweiten Redoxpotential zu einer schlechtleitenden Form weiteroxidiert.

Die bei allen untersuchten Polymeren ausgeprägte Elektrochromie wurde quantitativ mit der *in situ*-UV-vis-Spektroskopie untersucht. Die auftretenden elektronischen Übergänge, sowie deren potentialabhängige Intensitätsverläufe können in Analogie zum Polyanilin mit dem Polaron-/Bipolaron-Modell interpretiert werden. Im reduzierten Zustand der Polymere tritt hauptsächlich der aromatische $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei ca. 300 nm auf. Bei höheren Potentialen entsteht zunächst eine Bande bei ca. 400 nm, die dem Polaronzustand zuzuordnen ist, im langwelligen Wellenzahlbereich entsteht schließlich eine breite Bande bei ca. 900 nm, die auf den Bipolaronzustand zurückzuführen ist. Die Auftragung des potentialabhängigen Verlaufs dieser drei Banden ist dem Reaktionsverlauf einer Folgereaktion (A→B→C) sehr ähnlich. Auch dies ist ein Hinweis dafür, daß die Oxidation der Polymere in zwei Teilschritten erfolgt.

In situ-schwingungsspektroskopische Untersuchungen (FTIR und Raman) wurden an den untersuchten Polymere teilweise erstmals durchgeführt und hier präsentiert. Sie konnten die molekularen Strukturen der untersuchten Polymere in den verschiedenen Oxidationsformen aufklären. Im reduzierten Zustand liegen die Polymere in einer benzoiden Form vor, bei denen die aromatischen Systeme über CNC-Brücken mit Einfachbindungen verknüpft sind. Diese Form wird beim Polyanilin als „Leucoemeraldin“ bezeichnet. Durch anodisches Oxidieren erhält man zunehmend semichinoide und N-chinoide Strukturelemente innerhalb der Polymerkette. Insbesondere aus den FTIR-Spektren lassen sich unterschiedliche quinoide Strukturen identifizieren. Im Potentialbereich zwischen erstem und zweitem Redoxpotential tritt bereits die chinoide Ringschwingung auf, jedoch erst oberhalb des zweiten Redoxpotentials erscheint die CN-Doppelbindung. Die Polymere werden also zunächst, d.h. beim ersten Redoxpotential, in eine semichinoide Struktur oxidiert, die beim Polyanilin als „Emeraldin“-Form bezeichnet wird. Am zweiten Redoxpotential erfolgt die weitere Oxidation zur „Pernigranilin“-Form.

Durch Kombination der Meßergebnisse aus Zyklovoltammetrie, Leitfähigkeitsmessungen und FTIR-Spektroskopie läßt sich die radikalische semichinoide Polaronform der untersuchten Polymere als Ladungsträger identifizieren.

In den FTIR-Spektren tritt zusätzlich zu den Molekülschwingungen im Fingerprintbereich im Bereich hoher Wellenzahlen eine starke Absorptionsbande mit potentialabhängigem Verlauf auf. Diese als 0,5-

eV-Absorption bezeichnete Bande wird beim Polyanilin als Anregung freier Ladungsträger identifiziert. Bei den hier präsentierten Polymeren ist der Potentialverlauf dieser 0,5-eV-Absorption mit dem Verlauf der *in situ*-Leitfähigkeit gegen das Potential annähernd deckungsgleich. Freie Ladungsträger treten auch bei den Polymeren auf, bei denen die Leitfähigkeit nicht durch *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden konnte.

Ausblick:

- *In situ*-Leitfähigkeitsmessungen konnten nur an solchen Polymeren durchgeführt werden, die einen ausreichend dicken Film auf der LF-Elektrode bildeten, um die elektrischen Kontakte zu "überwachen". Um auch von schlechter-wachsenden Polymeren Leitfähigkeitsmessungen *in situ* durchführen zu können benötigt man spezielle Elektroden mit sog. Kamm-Strukturen, wie sie in Abb. 176 dargestellt sind. Die Elektroden müssen dabei so beschaffen sein, daß der isolierende Abstand zwischen den aktiven Elektrodenoberflächen möglichst klein ist und die Breite der Elektrodenoberflächen möglichst groß. Für die Herstellung solcher Elektrode ist eine Zusammenarbeit mit dem Zentrum für Mikrotechnologien an der TU Chemnitz geplant.

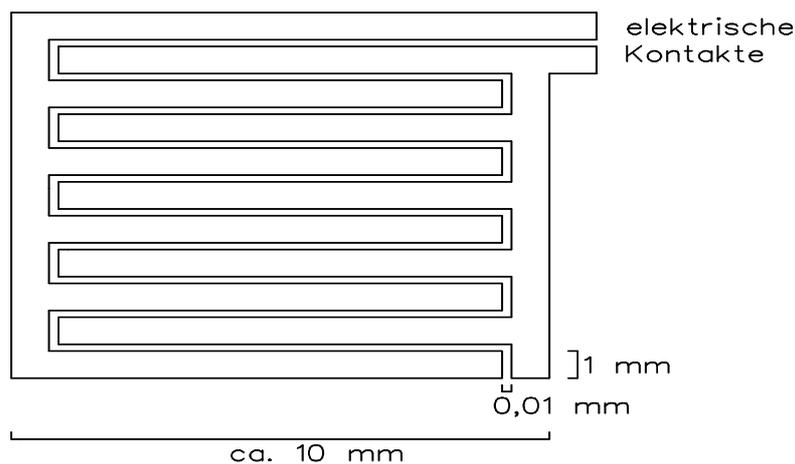


Abb. 176 geplante neue LF-Elektrode mit Kammstruktur

- Bei allen *in situ*-FTIR-Spektren wurde als Referenzspektrum eine mit dem zu untersuchenden Polymer beschichtete Elektrode bei einem Elektrodenpotential $E_r = 0$ mV vermessen. Dadurch erhält man in den Meßspektren (bei verschiedenen höheren Potentialen) nur Änderungen gegenüber diesem Zustand. Man detektiert also nur Schwingungspeaks, die einer potential-induzierten Veränderung ihrer Intensität unterliegen. Eine Alternative dazu wäre es, als Referenzspektrum eine leere Gold- oder Platin-Elektrode zu vermessen. Dann erhalten die Meßspektren der polymerbeschichteten Elektrode auch potentialunabhängige Schwingungspeaks, die zur vollständigen Strukturaufklärung notwendig sind. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß man aufgrund der unterschiedlichen Reflektivitäten von Gold und Polymer eine sehr schlechte Grundlinie in den Redoxspektren erhält. Eigene Versuch am Poly(N-Methylanilin) ergaben jedoch auswertbare Spektren, sodaß man dieses Verfahren auch an anderen Polymeren systematisch erproben sollte.

Thesen:

- Aus verschiedenen Ring- und N-substituierten Anilinderivaten lassen sich auf elektrochemischem Wege an Edelmetall- und ITO-Elektroden Polymere abscheiden.
- Die Art der Substituierung (Größe und Anzahl der Substituenten) beeinflusst das elektrochemische Redoxverhalten der Monomere und der daraus resultierenden Polymere sowie das Abscheidungsverhalten der Polymere systematisch.
- Die Polymere zeigen eine deutliche, mehrstufige Elektroaktivität, d.h. sie sind in der Lage, bei bestimmten Potentialänderungen elektrische Ladung zu speichern und wieder abzugeben. In einem Potentialbereich von 0 bis 1000 mV_{RHE} liegen die Polymere reversibel in drei Oxidationszuständen vor.
- Durch die Substitution werden das erste Redoxpotential der Polymere anodisch und das zweite kathodisch verschoben. Das Potentialfenster zwischen erstem und zweitem Redoxpotential wird dadurch kleiner.
- Von einigen Polymeren konnten *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden. Der elektrische Widerstand aller untersuchten Polymere nimmt am ersten Redoxpotential ab und am zweiten Redoxpotential wieder zu. Der im ersten Oxidationsschritt der Polymere erzeugte Zustand besitzt somit die höchste Leitfähigkeit.
- Polyanilin besitzt über einen Potentialbereich von ca. 500 mV eine hohe Leitfähigkeit. Bei allen substituierten Polyanilinen beschreibt der Verlauf des elektrischen Widerstandes gegen das Elektrodenpotential ungefähr eine schmale Parabel; nur in einem sehr schmalen Potentialbereich tritt die hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Diese Beobachtung deckt sich sehr gut mit den in den zykovoltammetrischen Untersuchungen gefundenen Verschiebungen der Redoxpotentiale.
- Die Polymere sind elektrochrom, d.h. sie zeigen eine vom Elektrodenpotential bzw. Oxidationszustand abhängige Farbe. Die Elektrochromie ist bereits bei einfachen zykovoltammetrischen Experimenten qualitativ "beobachtbar" und läßt sich quantitativ mit der *in situ* UV-vis-Spektroskopie beschreiben.
- Es treten bei allen Polymeren drei deutliche Absorptionsbanden bei ca. 300 nm, ca. 400 nm und ca. 900 nm auf. Die elektronischen Verhältnisse, die die Elektrochromie verursachen, können analog zu denen vom unsubstituierten Polyanilin mit dem Polaron-/Bipolaronmodell und teilweise auch mit einem molekularen Modell erklärt werden.

- Die langwellige Absorptionsbande in den UV-vis-Spektren driftet mit zunehmendem Elektrodenpotential, d.h. Oxidationsgrad des Polymers, in kurzwellige Richtung. Dieses Phänomen wurde bisher in der Literatur nur punktuell beobachtet und kann mit den vorliegenden Modellen nur unbefriedigend erklärt werden.
- Die Auftragung der Absorptionsintensitäten der drei UV-vis-Banden gegen das Elektrodenpotential gleicht weitgehend dem Konzentrationsverlauf von A, B und C bei einer Folgereaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$. "A" entspricht der 300 nm-Bande, "B" der 400 nm-Bande und "C" der langwelligen Bande.
- *In situ*-FTIR- und *in situ*-Raman-Spektren aller untersuchter Polymere zeigen innerhalb eines Potentialbereiches von 0 bis 1000 mV reversible Umwandlungen von benzoiden über semichinoide in N-chinoide Strukturen innerhalb der Polymerkette. Zur Identifizierung der Strukturen wurden benzoide Ringschwingungen [8a und 19a], die chinoide Ringschwingung sowie verschiedene CN-Streckschwingungen herangezogen.
- Die Oxidationsform mit der höchsten Leitfähigkeit ist die radikalische teiloxidierte Form. Polaronen sind somit für die hier untersuchten alkylsubstituierten Polyaniline die dominantesten Ladungsträger.
- In den *in situ*-FTIR-Spektren erscheint außerhalb des Fingerprintbereichs eine breite, unstrukturierte Absorptionsbande bei ca. 0,5 eV. Deren potentialabhängiger Verlauf ist spiegelbildlich annähernd deckungsgleich mit dem Verlauf des elektrischen Widerstandes des gleichen Polymers. Die Absorption wird daher wie beim Polyanilin auf die Anregung freier Ladungsträger zurückgeführt. Freie Ladungsträger treten somit auch bei den Polymeren auf, bei denen die Leitfähigkeit nicht durch *in situ*-Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden konnte.

- ¹ N.V. Krstajic, B.M. Jovic, V.C. Jovic, L.Gajic-Krstajic, T. Trisovic, M. Vojnovic, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, P2b-12
- ² M.M. Lohrengel, O. Genz, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, P2b-15
- ³ Y. Wei, R. Hariharan, S.A. Patel, *Macromolecules*, 23 (1990), 758
- ⁴ D.S. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), 2254
- ⁵ H. Tang, A. Kitani, S. Maitani, H. Munemura, M. Shiotani, *Electrochem. Acta*, 40 (1995), 849
- ⁶ C. Yang, T.C. Wen, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994), 2624
- ⁷ E. Marcellic, L. Duic, Z. Mandic, Abstract of the 44th ISE Meeting 1993, page 134
- ⁸ S.V. Chivikov, V.Z. Barsukov, Abstract of the 44th ISE Meeting 1993, page 117
- ⁹ S. Ye, S. Besner, L.H. Dao, A.K. Vijh, *J. Electroanal. Chem.*, 381 (1995), 71
- ¹⁰ A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88 (1989), 317
- ¹¹ E.M. Genies, M.Lapkowski, *Springer Series in Solid States Science: Electronic Properties of Conjugated Polymers*, 76 (1987), 223
- ¹² E.M. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 200 (1986), 127
- ¹³ A. Ray, A.J. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 29 (1989), 151
- ¹⁴ E.M. Genies, M. Lapkowski, J.F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.*, 249 (1988), 97
- ¹⁵ D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988), 2497
- ¹⁶ T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.*, 161 (1984), 419
- ¹⁷ N. Theophilou, A.G. MacDiarmid, D. Djurado, J.E. Fischer, A.J. Epstein, *Springer Series in Solid State Science: Electronic Properties of Conjugated Polymers*, 91 (1989), 29
- ¹⁸ M. Nechtschein, F. Devreux, K. Mizoguchi, J.P. Travers, *Springer Series in Solid State Science: Electronic Properties of Conjugated Polymers*, 91 (1989), 178
- ¹⁹ A. P. Monkman, *Springer Series in Solid State Science: Electronic Properties of Conjugated Polymers*, 91 (1989), 310
- ²⁰ H. Yoon, B.S. Jung, H. Lee, *Synth. Met.*, 41 (1991), 699
- ²¹ M. Angelopoulos, J.M. Shaw, *Synth. Met.*, 41 (1991), 1109
- ²² W.W. Focke, Y. Wie, G.E. Wnek, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987), 5813
- ²³ P.M. MacManus, R.J. Cushman, S.C. Yang, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987), 744
- ²⁴ E.M. Genies, E. Vieil, *Synth. Met.*, 20 (1987), 97
- ²⁵ M. Gholamian, A.Q. Contractor, *J. Electroanal. Chem.*, 252 (1988), 291
- ²⁶ F. Genoud, J. Kruszka, M. Nechtschein, C. Santier, S. Davied, Y. Nicolau, *Synth. Met.*, 43 (1991), 2887
- ²⁷ C.O. Yoon, M. Regho, D. Moses, A.J. Heeger, Y. Cao, T.A. Chen, X. Wu, R.D. Rieke, *Synth. Met.*, 75 (1995), 229

- ²⁸ Q.M. Li, L. Cruz, P. Phillips, Phys. Rev. B - Condensed Matter, 47 (1993), 1840
- ²⁹ A.G. MacDiarmid, Y. Min, J.M. Wiesinger, E.J. Oh, E.M. Scherr, A.J. Epstein, Synth. Met., 55 (1993), 753
- ³⁰ F. Lux, G. Hinrichsen, V.I. Krinichnyi, I.B. Nazorova, S.D. Cheremisow, M.M. Pohl, Synth. Met., 55 (1993), 347
- ³¹ J.L. Brédas, B. Thémans, J.G. Fripiat, J.M. André, R. R. Chance, Phys. Rev. B, 29 (1984), 6761
- ³² J. Lippe, Dissertation, Carl-von-Ossietsky-Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie, 1991
- ³³ R.J. Cuchman, P.M. MacManus, S.C. Yang, J. Electroanal. Chem., 291 (1986), 335
- ³⁴ J. Tanaka, N. Machita, K. Mizoguchi, K. Kume, Synth. Met., 29 (1989), E175
- ³⁵ M. Wan, Synth. Met., 31 (1989), 51
- ³⁶ D.E. Stilwell, S.M. Park, J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 427
- ³⁷ Y. Cao, Synth. Met., 35 (1990), 319
- ³⁸ Y. Cao, P. Smitz, A.J. Heeger, Synth. Met., 32 (1989), 263
- ³⁹ M.A. Habib, S.P. Maheswari, J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 1050
- ⁴⁰ K. Lee, A.J. Heeger, Y. Cao, Synth. Met., 72 (1995), 25
- ⁴¹ S.A. Chen, L.C. Lin, Macromolecules, 28 (1995), 1239
- ⁴² M.A. Habib, S.P. Maheswari, J. Electrochem. Soc., 135 (1988), C380
- ⁴³ L. Duic, Z. Mandic, J. Electroanal. Chem., 335 (1992), 207
- ⁴⁴ M.X. Wan, L. Li, J.C. Li, Z.X. Liu, J. Appl. Polym. Sci., 53 (1994), 131
- ⁴⁵ C. Barbero, M.C. Miras, B. Schnyder, O. Haas, R. Kotz, J. Mater. Chem., 4 (1994), 1775
- ⁴⁶ M. Li, M.X. Wan, Solid State Commun., 93 (1995), 681
- ⁴⁷ J.H. Cheung, M.F. Rubner, Thin Solid Films, 244 (1994), 990
- ⁴⁸ H. Neugebauer, A. Neckel, N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, Synth. Met., 29 (1989), E185
- ⁴⁹ N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel, J. Chem. Phys., 92 (1990), 4530
- ⁵⁰ N.S. Sariciftci, M. Bartonek, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel, Synth. Met., 29 (1989) E193
- ⁵¹ N.S. Sariciftci, H. Neugebauer, H. Kuzmany, A. Neckel, Springer Series in Solid State Science: Electronic Properties of Conjugated Polymers, 76 (1987), 228
- ⁵² H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, H. Kuzmany, A. Neckel, Springer Series in Solid State Science: Electronic Properties of Conjugated Polymers, 91 (1991), 137
- ⁵³ H. Neugebauer, Z. Ping, J. Theiner, A. Neckel, Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie der GDCh, 1995
- ⁵⁴ Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyodo, I. Harada, Synth. Met., 16 (1986), 189

- 55 Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe, *Macromolecules*, 21 (1988), 1297
- 56 T. Hagiwara, T. Demura, K. Iwata, *Synth. Met.*, 18 (1987), 317
- 57 S. Quillard, G. Louarn, J.P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 49-50 (1992), 525
- 58 K. Berrada, S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, *Synth. Met.*, 69 (1995), 201
- 59 J. Laska, R. Girault, S. Quillard, G. Louarn, A. Pron, S. Lefrant, *Synth. Met.*, 75 (1995) 69
- 60 M. Lapkowski, K. Berrada, S. Quillard, G. Louarn, S. Lefrant, A. Pron, *Macromolecules*, 28 (1995), 1233
- 61 G. Louarn, M. Lapkowski, S. Quillard, A. Pron, J.P. Buisson, S. Lefrant, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 6998
- 62 A. Hugot Le-Goff, M.C. Bernard, *Synth. Met.*, 60 (1993), 115
- 63 M.C. Bernard, S.Cordoba-Torresi, A. Hugot Le-Goff, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 25 (1992), 225
- 64 M.C. Bernard, A. Hugot Le-Goff, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994), 2682
- 65 H. Münstedt, *Umschau*, 11 (1985), 683
- 66 H. Sixl, *Umschau*, 16 (1983), 474
- 67 G. Tragenser, *Spektrum der Wissenschaft*, Oktober 1987, 20
- 68 A. Kitani, M. Kaya, K. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986), 1069
- 69 A.G. MacDiarmid, L.S. Wang, W.S. Huang, B.D. Humphrey, *Synth. Met.*, 18 (1987), 393
- 70 G. Ciric-Marjanovic, S. Mentus, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, P2c-7
- 71 T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synth. Met.*, 28 (1989), C629
- 72 M. Mizumoto, M. Namba, S. Nishimura, H. Miyadera, M. Kosehi, Y. Kobayashi, *J. Electroanal.Chem.*, 161 (1984), 419
- 73 C. Visy, M. Lakatos, A. Szücs, M. Novák, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, L2b-9
- 74 C.N.P. da Fonseca, W.A. Gazotti Jr., M.A. De Paoli, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996 L2c-5
- 75 J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, T. Silk, V. Sammelseig, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996 L2c-2
- 76 A.C. Contractor, T.N. Sureshkumar, R. Narayanan, S. Sukeerthi, Rakesh Lal, R.S. Srinivasa *Electrochem. Acta.*, 39 (1994), 1321-1324
- 77 A.Q. Contractor, T.N. Suresh Kumar, R. Lal, R. Srinivasa, R. Narayan, S. Sukeerthi, Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie der GDCh, 1993
- 78 I.A.Vinokurov, *Sensors and Actuators B*, 10 (1992), 31-35
- 79 H.S.O. Chan et al., *Journal of Electroanal. Chem.*, 379 (1994), 293-300
- 80 Rolf Kickuth, *Chemische Rundschau*, 9 (1994)

- ⁸¹ G. Weddigen, in "Elektrisch leitende Kunststoffe", Hrsg: Mair, S. Roth, Verlag Hanser, 2. Auflage, S. 545
- ⁸² E. Ekinçi, A.A. Karagözler, A.E. Karagözler, Synth. Met., 79 (1996), 57
- ⁸³ L. Losito, C.G. Zambonin, J. Electroanal. Chem., 410 (1996), 181
- ⁸⁴ S. Bereznev, V. Syritski, A. Öpik, K. Idla, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, P2c-10
- ⁸⁵ F. Selampinar et al., Synth. Met. 68 (1995) 109-116
- ⁸⁶ G.E. Collins, L.J. Buckley, Synth. Met., 78 (1996), 93-101
- ⁸⁷ K. Ogura, M. Nakayama, H. Shiiki, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, L2c-8
- ⁸⁸ V. Barsukov, S. Chivkov, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, L2c-1
- ⁸⁹ C.S.C. Bose, K. Rajeshwar, J. Electroanal. Chem., 333 (1992), 235-256
- ⁹⁰ S. Pleus, M. Schwientek, F. Pfeffer, C.H. Hamann, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, L2a-1
- ⁹¹ S. Grigic, Z. Mandic, F. Kovacicek, L. Duis, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, L2c-6
- ⁹² Z. Mandic, L. Duic, J. Electroanal. Chem., 403 (1996), 133-141
- ⁹³ J. Yano, K. Ogura, A. Kitani, K. Sasaki, Synth. Met., 52 (1992), 21
- ⁹⁴ N. Oyamah, Y. Ohnuki, K. Chiba, T. Ohsama, Chem. Lett., (1983), 1759
- ⁹⁵ L. Doubova, M. Fabrizio, G. Mengoli, S. Valcher, Electrochim. Acta, 35 (1990), 1425
- ⁹⁶ V.E. Kazarinov, V.N. Andreev, M.A. Spitsyn, A.P. Mayorov, Electrochim. Acta, 35 (1990), 1459
- ⁹⁷ V.D. Jovic, T. Trisovic, B.M. Jovic, M. Vojnovic, J. Electroanal. Chem., 408 (1996), 149
- ⁹⁸ R. Noufi, A.J. Nozik, J. White, L.F. Warren, J. Electrochem. Soc., 129 (1982), 2261
- ⁹⁹ N. Ahmed, A.G. MacDiarmid, Synth. Met., 78 (1996), 103
- ¹⁰⁰ A. Talo, K. Idla, O. Forsén, A. Öpik, S. Yläsaari, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996 P2c-11
- ¹⁰¹ G. Mengoli, M.M. Musiani, B. Pelli, E. Vecchi, J. Appl. Polym. Sci., 28 (1983), 1125
- ¹⁰² B. Weßling, Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgruppe Angewandte Elektrochemie der GDCh, 1995
- ¹⁰³ B.P. Jelle, H. Hagen, R. Ödegard, Electrochim. Acta, 37 (1992), 1377
- ¹⁰⁴ F.B. Kaufmann, A.H. Schroeder, E.M. Engler, V.V. Patel, Appl. Phys. Lett., 36 (1980), 422
- ¹⁰⁵ S. Komaba, K. Fujihana, N. Kaneko, T. Osaka, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, L2c-3
- ¹⁰⁶ H.L. Wang, A.G. MacDiarmid, Y.Z. Wang, D.D. Gebler, A.J. Epstein Synth. Met., 78 (1996), 33
- ¹⁰⁷ L. Arsov, P. Kirov, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, P2c-1

- 108 K. Itaya, H. Akahoshi, S. Toshima, J. Electrochem. Soc., 129 (1982), 762
- 109 H.L. Wang, F. Huang, A.G. MacDiarmid, Y.Z. Wang, D.D. Gebler, A.J. Epstein, Synth. Met., 80 (1996), 97
- 110 I.H. Campbell, P.S. Davids, J.P. Farraris, T.W. Hagler, C.M. Heller, A. Saxena, D.L. Smith, Synth. Met., 80 (1996), 105
- 111 S. Karg, J.C. Scott, J.R. Salem, M. Angeloglou, Synth. Met., 80 (1996), 111
- 112 O. Kathiramanathan, Polymer, 34 (1993), 2907
- 113 T.F. Otero, M.J. González-Tejera, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, P2a-6
- 114 C.Y. Yang, M. Reghu, A.J. Heeger, Y. Cao, Synth. Met., 79 (1996), 27
- 115 J. Bacon, R.N. Adams, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968), 6596
- 116 S. Wang, F. Wang, X. Ge, Synth. Met., 16 (1986), 99
- 117 L. Wang, X. Jing, S. Ni, F. Wang, Science in China - Series B, 32 (1989), 1422
- 118 L. Wang, X. Jing, F. Wang, Synth. Met., 29 (1989), E363
- 119 L. Wang, X. Jing, F. Wang, Synth. Met., 41-43 (1991), 739
- 120 L. Wang, X. Jing, F. Wang, Synth. Met., 41-43 (1991), 745
- 121 S. Yang, J.H. Chiang, Synth. Met., 41-43 (1991), 761
- 122 Y.Z. Wang, J. Joo, C.H. Hsu, J.P. Pouget, A.J. Epstein, Physical Review B, 50 (1994), 16811
- 123 Y.Z. Wang, J. Joo, C.H. Hsu, A.J. Epstein, Synth. Met., 69 (1995), 267
- 124 M.I. Florit, F.V. Molina, D. Posadas, Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996, L2b-7
- 125 Y. Wei, W.W. Focke, G.E. Wnek, A. Ray, A.G. MacDiarmid, J. Phys. Chem., 93 (1989), 495
- 126 S.V. Warhadpande, M.C. Gupta, Indian Journal of Chemistry, 31A (1992); 43
- 127 S. Cattarin, L. Doubova, G. Mengoli, G. Zotti, Electrochimica Acta, 33 (1988), 1977
- 128 Y.W. Park, J.S. Moon, M.K. Bak, J.I. Jin, Synth. Met., 29 (1989), E389
- 129 J. Anand, S. Palaniappan, D.N. Sathyanarayana, Synth. Met., 63 (1994), 43
- 130 I. Fujita, M. Ishiguchi, H. Shiota, T. Danjô, K. Kosai, J. Appl. Polym. Science, 44 (1992), 987
- 131 M. Leclerc, J. Guay, L.H. Dao, J. Electroanal. Chem., 251 (1988), 21
- 132 L.H. Dao, M. Leclerc, J. Guay, J.W. Chevalier, Synth. Met., 29 (1989), E377
- 133 M. Leclerc, J. Electroanal. Chem., 296 (1990), 93
- 134 M. Leclerc, J. Guay, L.H. Dao, Macromolecules, 22 (1989), 649
- 135 G. D'Aprano, M. Leclerc, G. Zotti, J. Electroanal. Chem., 351 (1993), 145
- 136 M. Wan, J. Yang, Q. Jiang, X. Mi, P. Ye, J. Appl. Polym. Science, 47 (1993), 1263
- 137 J.M. Léger, B. Beden, C. Lamy, P. Oc n, C. Sieiro, Synth. Met., 62 (1992), 9

- 138 M.L. Banôn, V. López, P. Ocôn, P. Herrasti, *Synth. Met.*, 48 (1992), 335
- 139 R.L. Clark, S.C. Yang, *Synth. Met.*, 29 (1989), E337
- 140 C.S. Ryoo, E.Y. Jeon, J.H. Kim, J.H. Rhee, H. Lee, *Synth. Met.*, 55-57 (1993), 200
- 141 M. Pasquali, G. Pistoia, R. Rosati, *Synth. Met.*, 58 (1993), 1
- 142 P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, J.J. Verbist, *Synth. Met.*, 21 (1987), 181
- 143 P. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga, J.J. Verbist, *Springer Series in Solid State Science: Electronic Properties of Conjugated Polymers*, 76 (1987), 249
- 144 A. Hochfeld, R. Kessel, J.W. Schultze, A. Thyssen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92 (1988), 1406
- 145 A. Thyssen, A. Hochfeld, R. Kessel, A. Meyer, J.W. Schultze, *Synth. Met.*, 29 (1989), E357
- 146 E.M. Genies, P. Noel, *J. Electroanal. Chem.*, 296 (1990), 473
- 147 A. Kitani, K. Satoguchi, H.Q. Tang, S. Ito, K. Sasaki, *Synth. Met.*, 69 (1995), 131
- 148 Y. Matsuura, Y. Oshima, K. Tanaka, T. Yamabe, *Synth. Met.*, 79 (1996), 7
- 149 S.I. Córdoba de Torresi, A.N. Bassetto, *Abstracts of 47th ISE Meeting, 1996*, P2b-4
- 150 K. Chiba, T. Ohsaka, N. Oyama, *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987), 239
- 151 S. Manohar, A.G. MacDiarmid, K.R. Cromack, J.M. Ginder, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 29 (1989), E349
- 152 R. Holze, F. Köleli, C.H. Hamann, *Dechema-Monographie*, 117 (1989), 315
- 153 J.J. Langer, *Synth. Met.*, 35 (1990), 295
- 154 J.J. Langer, *Synth. Met.*, 35 (1990), 301
- 155 Y. Maeda, A. Katsuta, *Synth. Met.*, 58 (1993), 131
- 156 C. Barbero, M.C. Miras, O. Haas, R. Kötz, *J. Electroanal. Chem.*, 310 (1991), 437
- 157 J.W. Chevalier, J.Y. Bergeron, L.H. Dao, *Macromolecules*, 25 (1992), 3325
- 158 V. Tsakova, A. Milchev, *Electrochim. Acta*, 36 (1991), 1579
- 159 V. Tsakova, A. Milchev, J.W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.*, 346 (1993), 85
- 160 M. Probst und R. Holze, *Electrochim. Acta*, 40 (1995), 213
- 161 G.K. Chandler und D. Pletcher, *Electrochemistry* 10 (1985), 117
- 162 G. Wegner, *Angew.Chem.* 93 (1981), 352-371
- 163 J. Heinze, *Electronically Conjugated Polymers*, in *Topics in Current Chemistry*, Vol.152, Verlag Springer, 1990, Seiten 2-47
- 164 L.Dunsch, *Vom Ion zur Elektrode*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1983, Seite 130
- 165 S.Tay, F. Ahmed, S. Sankarapavinasam, *Synth.Met.* 52 (1992), 147-158

- 166 D.E. Stilwell, S.M. Park, J. Electrochem. Soc., 135 (1988), 2254
- 167 G. Schiavon, S. Sitran, G. Zotti, Synth. Met., 32 (1989), 209
- 168 R. Holze, J. Lippe, Synth. Met., 38 (1990), 99
- 169 C.N.R. Rao, Ultra-Violet And Visible Spectroscopy - Chemical Applications, Butterworth & Co. Ltd., third edition
- 170 D.H. Williams, I. Fleming, Strukturaufklärung in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1991, 6. überarbeitete Auflage
- 171 H.-H. Perkampus, UV-vis Atlas of Organic Compounds, Verlag Chemie Weinheim
- 172 R. Holze und W. Vielstich, Electrochim. Acta, 33 (1988), 1629;
B. Beden, C. Lamy, "Infrared Reflectance Spectroscopy", in "Spectroelectrochemistry", R.J. Gale (Hrsg.), Plenum Press, New York und London, 1988
- 173 S. Schomaker, Dissertation, 1991, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
- 174 B. Westerhoff, Dissertation, 1995, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
- 175 M. Bron, Diplomarbeit, 1993, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
- 176 G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Auflage, VCH, 1987, S. 553
- 177 P.W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH, 1988, S. 470
- 178 Fachlexikon ABC Chemie, Verlag Harri Deutsch, 3. Auflage, 1987, S. 966
- 179 J.R. Ferraro, K. Nakamoto, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press Inc., San Diego, 1994
- 180 B. Schrader (Herausgeber), Infrared and Raman Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, 1995,
- 181 M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett., 26 (1974), 163
- 182 A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, J. Phys. Condens. Matter, 4 (1992), 1143
- 183 R.K. Chang, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1987), 296
- 184 R. Aroca, G.J. Kovacs, "Surface Enhances Raman Spectroscopy" in Vibrational Spectra and Structure, vol. 19, J.R. Durig Ed., Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 55
- 185 M.J. Edmiston, R. D. Peacock, Spectrochimica Acta, 49A, (1993), 1481
- 186 R. Holze, Electrochimica Acta, 32 (1987), 1527;
R. Holze, J. Electroanal. Chem., 250 (1988), 143;
R. Holze, Surface Science, 202 (1988), L612;
R. Holze, Rev. Sci. Instrum., 60 (1989), 2238;
R. Holze, Electrochimica Acta, 38 (1993), 947
- 187 M. Probst, eigenen bisher unveröffentlichte SERS-Messungen
- 188 P.R. Wells, Chem. Reviews, 63 (1963), 171
- 189 Autorenkollektiv, ORGANIKUM, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 16. Auflage, S. 143
- 190 H.H. Jaffe, Chem. Reviews, 53 (1953), 191

- ¹⁹¹ J. Roncali, R. Garreau, A. Yasser, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, J. Phys. Chem., 91 (1897), 6706
- ¹⁹² Autorenkollektiv, ORGANIKUM, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 16. Auflage, S. 301
- ¹⁹³ H. Beyer, W. Walter, Lehrbuch der organischen Chemie, Hirzel-Verlag, Stuttgart, 21. Auflage, 1988, S. 28 und S. 484
- ¹⁹⁴ B. Speiser, Chemie in unserer Zeit, 15 (1988), 62;
J. Heinze, Angew. Chem., 96 (1984), 823;
C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Band 2, Verlag Chemie, 1985, S. 142;
- ¹⁹⁵ A. Hochfeld, R. Kessel, J.W. Schultze, A. Tyssen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92 (1988), 987
- ¹⁹⁶ M. Probst, Diplomarbeit, 1993, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
- ¹⁹⁷ M. Probst, R. Holze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 100 (1996), 1286
- ¹⁹⁸ Y. Wei, W.W. Focke, G.W. Wnek, A. Ray, A.G. MacDiarmid, J. Phys. Chem., 93 (1989), 495
- ¹⁹⁹ J.W. Chevalier, J.Y. Bergeron, L.H. Dao, Macromolecules, 25 (1992), 3325
- ²⁰⁰ C. Weißmantel, C. Hamann, Grundlagen der Festkörperphysik, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1979, 1. Auflage, S: 455
- ²⁰¹ H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik, Springer-Verlag, 2. Auflage, 1988, S. 118
- ²⁰² V. Brandl, R. Holze, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., in print
- ²⁰³ H. Kuhn, Fortschr. Chem. Org. Nat., 16 (1958), 169;
H. Kuhn, Fortschr. Chem. Org. Nat., 17 (1959), 404;
- ²⁰⁴ P.W. Atkins, Physikalische Chemie, Verlag Chemie, 1. Auflage, 1987, S. 415
- ²⁰⁵ I. Harada, Y. Furukawa, F. Ueda, Synth. Met., 29 (1989), E303

Abkürzungsverzeichnis

anod.	anodisch
A.E.	Absorptionseinheiten
cps	counts per second
cts	counts
CV	Zyklovoltammogramm
E	Elektrodenpotential
i	Strom
$i_{ox,1}$	erster Oxidations-Strompeak aus einem Zyklovoltammogramm
kath.	kathodisch
LF	Leitfähigkeit
M	Molarität
NHE	Normalwasserstoffelektrode
R	Reflektivität
R_{el}	elektrischer Widerstand
r.E.	relative Einheiten (bei <i>in situ</i> -Leitfähigkeitsmessungen)
RHE	relative Wasserstoffelektrode
SCE	saturated calomel electrode
t	Zeit
T	Temperatur
v	dE/dt = Potentialvorschubs-Geschwindigkeit, Scangeschwindigkeit

Selbstständigkeitserklärung:

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz. 3. Dezember 1996

Danksagung:

Herrn Prof. Dr. Rudolf Holze danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie für die wissenschaftliche Anleitung und Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Marx und Herrn Dr. habil. L. Dunsch danke ich für ihre Bereitschaft, meine Arbeit zu begutachten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, den Firmen Hoya und Balzers für die Zurverfügungstellung von optisch transparenten Gläsern.

Lebenslauf:

Name: Matthias Probst
Adresse: Heinrich-Schütz-Str. 78, 09130 Chemnitz, fon/fax. 0371-4012074

Geburtsdatum: 30. September 1967
Geburtsort: Bremen
Familienstand: verheiratet, seit 6.8.1993
Ehefrau: Susanne Schwartinsky-Probst
Kinder: Rebecca Probst

Schulbildung: 1974-1978 Grundschole a. d. Glockenstraße in Bremen
1978-1984 Schulzentrum Sebaldsbrück in Bremen
1984-1987 Gymnasium a.d. Kurt-Schumacher-Allee / Bremen
Frühjahr 1987 Abitur

Wehrdienst: Juli 1987 bis Grundwehrdienst an der Marineortungsschole
September 1988 in Bremerhaven

Studium: Oktober 1988 bis Chemiesstudium an der Carl-von-Ossietsky-Uni
August 1993 in Oldenburg

Berufsweg: 1.10.1993 bis 15.1.1994 wissenschaftlicher Angestellter an der Carl-von-
Ossietsky-Univeristät in Oldenburg

seit 16.1.1994 wissenschaftlicher Angestellter an der TU-
Chemnitz, AG Elektrochemie

Chemnitz, 3. Dezember 1996