

Untersuchungen zum Einsatz neuer Elektrodenmaterialien und
deren Evaluation als Reiz- und Ableitelektrode

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Wigand Poppendieck

Saarbrücken
2009

Tag des Kolloquiums:

01.03.2010

Dekan:

Univ.-Prof. Dr. Christoph Becher

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Chihao Xu
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Günter R. Fuhr
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Helmut Seidel
Dr.-Ing. Björn Martin

Gekürzte Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein umfassender Vergleich einer Vielzahl von Elektrodenmaterialien hinsichtlich deren Eignung für Stimulations- und Ableitelektroden, insbesondere in implantierbaren Mikroelektroden, anhand eines standardisierten Verfahrens durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der elektrochemischen Charakterisierung. Darüber hinaus kamen auch mechanische und optische Charakterisierungsmethoden zum Einsatz.

Das Spektrum der untersuchten Materialien beinhaltete sowohl traditionell eingesetzte als auch neue Werkstoffe und reichte von unbehandelten Metallen über mikrorauhe Metalle und Metallverbindungen bis hin zu intrinsisch leitfähigen Polymeren und gefüllten Polymeren. Als besonders geeignete Materialien wurden mikrorauhes Platin und die intrinsisch leitfähigen Polymere identifiziert, und die Herstellungsverfahren für Elektroden aus diesen Materialien wurden systematisch optimiert. Es wurden anwendungsrelevante Kenngrößen wie die Elektrodenübergangsimpedanz und die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) für verschiedene Materialien zusammengestellt. Darüber hinaus wurden verschiedene elektrische Ersatzschaltbilder auf ihre Eignung zur Modellierung von Elektroden aus unterschiedlichen Materialien untersucht.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse wurden Empfehlungen und Richtlinien zur Herstellung optimierter Elektroden zusammengestellt, welche als wichtiges Hilfsmittel bei der anwendungsspezifischen Entwicklung von Elektroden herangezogen werden können.

Abstract

In this thesis, an extensive comparison of a multitude of electrode materials, with respect to their suitability for stimulation and recording electrodes, especially in implantable microelectrodes, was performed using a standardized procedure. The studies were focused on the electrochemical characterization of the materials. Furthermore, mechanical and optical characterization methods were applied.

In the investigations, both traditional and new materials were included, ranging from untreated metals to microrough metals and metal compounds, intrinsically conducting polymers and filled polymers. Microrough platinum and the intrinsically conducting polymers were identified to be particularly suitable, and the processes to produce electrodes from these materials were systematically optimized. Application-relevant parameters such as electrode impedance and charge injection capacity (CIC) for various materials were determined. Moreover, different equivalent circuits were investigated with respect to their suitability to model the behavior of various electrode materials.

Based on the acquired results, recommendations and guidelines for the production of optimized electrodes were compiled, which can be used as a valuable resource in the application-specific development of electrodes.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Günter R. Fuhr, dem Leiter des Fraunhofer-Instituts für Biomedizinische Technik, dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit gegeben hat, sowie für seine Unterstützung und fachliche Beratung.

Herrn Prof. Dr. Helmut Seidel, Inhaber des Lehrstuhls für Mikromechanik, Mikrofluidik und Mikroaktorik an der Universität des Saarlandes, danke ich für die Übernahme des Koreferats der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei den weiteren Mitgliedern meines Prüfungsausschusses, Herrn Prof. Dr. Chihao Xu und Herrn Dr. Björn Martin.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Hoffmann, dem Leiter der Abteilung Medizintechnik & Neuroprothetik am Fraunhofer-IBMT, für seine Unterstützung und Hilfestellung bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Klaus Peter Koch, bis 2007 Leiter der Arbeitsgruppe Neuroprothetik am Fraunhofer-IBMT, möchte ich mich besonders bedanken für die Heranführung an den Themenbereich, seine intensive fachliche und persönliche Betreuung, sowie die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren gilt mein Dank den Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer-IBMT, insbesondere in der Abteilung Medizintechnik & Neuroprothetik, für die vielfältige Unterstützung bei der Durchführung der Versuche und das Schaffen einer angenehmen Arbeitsatmosphäre. Bedanken möchte ich mich vor allem bei Thomas Dörge, Sascha Kammer und Markus Hanauer für die Herstellung der Mikroelektroden, die Einführung in verschiedene technische Prozesse und Messmethoden, sowie dafür, dass sie mir jederzeit mit ihrer fachlichen Kompetenz für Fragen und Diskussionen zur Verfügung standen. Frank Bauerfeld und Werner Haberer danke ich für die Unterstützung beim Aufbau der Elektrodenstrukturen. Bei Roman Ruff und Michael Schweigmann möchte ich mich für die Hilfe bei der Durchführung der Langzeitmessungen bedanken. Weiterhin danke ich Dr. Dara Feili für viele wertvolle Diskussionen. Mein Dank gilt außerdem Dr. Siegfried Steltenkamp für das Korrekturlesen der Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Rolf Hempelmann und seiner Arbeitsgruppe am Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes für die Herstellung der Strukturen aus mikrorauem Gold. Bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur und bei Dr. Nicole Donia für die Erzeugung der Elektroden aus Magnetit am Leibniz-Institut für Neue Materialien. Bei Herrn Prof. Dr. Tilman E. Schäffer vom Lehrstuhl für Angewandte Physik der Universität Erlangen-Nürnberg bedanke ich mich für die REM-Aufnahmen der leitfähigen Polymerschichten.

Meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, danke ich für die Unterstützung während der Zeit des Studiums und während der Arbeit an dieser Dissertation.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Melissa Wegmann für die gemeinsamen Arbeitsschichten, das fleißige Korrekturlesen sowie die Unterstützung und Anteilnahme beim Schreiben dieser Arbeit und bei der Vorbereitung auf das Promotionskolloquium.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Elektroden in der Neuroprothetik.....	2
1.1.1	Anwendungsgebiete	2
1.1.2	Bauformen	3
1.2	Theoretische Beschreibung und Modellierung von Elektroden.....	5
1.2.1	Vorgänge an der Phasengrenze.....	5
1.2.2	Modelle der Phasengrenze	7
1.2.3	Verhältnisse bei stromdurchflossenen Elektroden.....	10
1.2.4	Elektrodenübergangsimpedanz	14
1.3	Elektrodenmaterialien.....	20
1.3.1	Metalle.....	20
1.3.2	Mikrorauere Metalle und Metallverbindungen	21
1.3.3	Intrinsisch leitfähige Polymere.....	24
1.3.4	Gefüllte Polymere.....	29
1.3.5	Andere Materialien.....	30
2	Problemanalyse	32
3	Zielstellung.....	37
4	Material und Methoden.....	39
4.1	Herstellung von Elektroden.....	39
4.1.1	Makroelektroden.....	39
4.1.2	Implantierbare Mikroelektroden	40
4.2	Elektrodenmaterialien.....	44
4.2.1	Metalle.....	44
4.2.2	Mikrorauere Metalle und Metallverbindungen	44
4.2.3	Intrinsisch leitfähige Polymere.....	48
4.2.4	Gefüllte Polymere.....	49
4.3	Charakterisierung von Elektroden	50
4.3.1	Elektrochemische Charakterisierung	50
4.3.2	Mechanische Charakterisierung.....	56
4.3.3	Optische Charakterisierung	56
4.3.4	Modellierung des elektrochemischen Verhaltens.....	58
4.3.5	Statistische Auswertung	58
5	Ergebnisse	59
5.1	Optimierung der Charakterisierungsmethoden	59
5.1.1	Festlegung der Parameter für die Impedanzspektroskopie.....	59
5.1.2	Festlegung der Parameter für die zyklische Voltammetrie.....	61
5.2	Elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien.....	63
5.3	Optimierung von Elektroden aus mikrorauem Platin.....	69
5.3.1	Bestimmung der reversiblen Potentialgrenzen von mikrorauem Platin	70
5.3.2	Galvanostatische Abscheidung	71
5.3.3	Potentiostatische Abscheidung.....	74
5.3.4	Vergleich der beiden Methoden	75
5.3.5	Optimierung der Schichtdicke.....	79

5.4	Optimierung von Elektroden aus leitfähigen Polymeren.....	80
5.4.1	Bestimmung der reversiblen Potentialgrenzen von PEDOT und Polypyrrol.....	80
5.4.2	Optimierung der Elektropolymerisation von PEDOT.....	81
5.4.3	Optimierung der Elektropolymerisation von Polypyrrol.....	88
5.4.4	Lift-Off-Strukturierung von PEDOT/PSS-Schichten aus wässriger Dispersion ..	90
5.5	Weitere Charakterisierung von Schichten aus Platin und PEDOT.....	92
5.5.1	Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung.....	92
5.5.2	Abschätzung der effektiven Oberfläche von Platinelektroden.....	96
5.6	Modellierung von Elektroden über elektrische Ersatzschaltbilder.....	98
5.6.1	Modellierung von Elektroden im linearen Bereich.....	98
5.6.2	Modellierung von Elektroden unterschiedlicher Größe.....	100
5.6.3	Modellierung von Elektroden im nichtlinearen Bereich.....	103
6	Diskussion	105
6.1	Optimierung der Charakterisierungsmethoden.....	105
6.2	Elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien.....	108
6.2.1	Metalle.....	108
6.2.2	Mikrorauhe Metalle und Metallverbindungen.....	109
6.2.3	Intrinsisch leitfähige Polymere.....	112
6.2.4	Gefüllte Polymere.....	113
6.3	Optimierung von Elektroden aus mikrorauem Platin.....	115
6.4	Optimierung von Elektroden aus leitfähigen Polymeren.....	120
6.4.1	Elektropolymerisiertes PEDOT.....	120
6.4.2	Elektropolymerisiertes Polypyrrol.....	123
6.4.3	PEDOT/PSS aus wässriger Dispersion.....	124
6.5	Weitere Charakterisierung von Schichten aus Platin und PEDOT.....	125
6.5.1	Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung.....	125
6.5.2	Abschätzung der effektiven Oberfläche von Platinelektroden.....	127
6.6	Modellierung von Elektroden über elektrische Ersatzschaltbilder.....	128
6.6.1	Modellierung von Elektroden aus im linearen Bereich.....	129
6.6.2	Modellierung von Elektroden unterschiedlicher Größe.....	132
6.6.3	Modellierung von Elektroden im nichtlinearen Bereich.....	133
6.7	Ausblick.....	134
6.7.1	Grenzen der Oberflächenvergrößerung.....	134
6.7.2	Untersuchung der mechanischen Stabilität.....	138
6.7.3	Strategien zur Verbesserung der Biokompatibilität von Elektroden.....	139
7	Zusammenfassung.....	141
8	Referenzen	144

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung
AE	Arbeitselektrode
Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid
AIROF	Activated Iridium Oxide Film
C ₄ H ₄ S	Thiophen
C ₄ H ₅ N	Pyrrrol
C ₆ H ₆	Benzol
C ₆ H ₆ O ₂ S	3,4-ethylendioxythiophen
C ₁₆ EO ₈	Oktaethylenglykolmonohexadecylether
CIC	Charge Injection Capacity
CNT	Kohlenstoff-Nanoröhre
CVD	Chemische Gasphasenbeschichtung
CSC	Charge Storage Capacity
EDX	energiespersive Röntgenspektroskopie
EEG	Elektroenzephalogramm
EIROF	Electrodeposited Iridium Oxide Film
EKG	Elektrokardiogramm
ES	Edelstahl
Fe ₃ O ₄	Magnetit
GBM	Geddes-Baker-Modell
GE	Gegenelektrode
H ₂ ClPt ₆	Hexachloroplatinsäure
HCl	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure
IBMT	Institut für Biomedizinische Technik
INM	Leibniz-Institut für Neue Materialien
K ₂ CO ₃	Kaliumcarbonat
LiClO ₄	Lithiumperchlorat
OCP	Open Circuit Potential
Pb(NO ₃) ₂	Blei-(II)-Nitrat
PSB	Phosphat-gepufferte Salzlösung
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PPP	Polyparaphenylen
PPV	Polyphenylenvinylen
PPy	Polypyrrol
PSS	Polystyrolsulfonat
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RM	Randles-Modell
SIROF	Sputtered Iridium Oxide Film
tf-LIFE	Thin-Film Longitudinal Intrafascicular Electrode
TIROF	Thermally Prepared Iridium Oxide Film
US	Ultraschall
VES	vereinfachtes Ersatzschaltbild
ZV	zyklische Voltammetrie

Die chemischen Elemente wurden gemäß dem internationalen Periodensystem der Elemente abgekürzt.

Formelzeichen

Formelbuchstabe	Erläuterung	Einheit
α	Symmetriefaktor	–
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	$8,8542 \cdot 10^{-12}$ F/m
ϵ_r	relative Permittivität	–
η	Überspannung	V
η_c	Coulombscher Wirkungsgrad	–
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_E	spezifischer Elektrolytwiderstand	Ω m
ρ_M	spezifischer Widerstand der Zuleitungen	Ω m
σ	elektrische Ladungsdichte	C/m ²
φ	Phasenwinkel	°
ϕ	elektrisches Potential	V
ω	Kreisfrequenz	1/s
a	mittlerer Atomabstand	m
a_n	Kantenlänge	m
A	Elektrodenfläche	m ²
b	Breite	m
c_0	Stoffmengenkonzentration	mol/l
C_H	Helmholtz-Kapazität	F
C_{diff}	differentielle Kapazität	F
C_w	frequenzabhängige Kapazität	F
d	Durchmesser	m
d	Dicke	m
e	Eulersche Zahl	2,718282
E	Elektrodenpotential	V
f	Frequenz	Hz
F	Faraday-Konstante	96485 C/mol
h	Höhe	m
h_a	Korrekturfaktor für den Elektrolytwiderstand	–
i, I	Stromstärke	A
j	Stromdichte	A/m ²
j_0	Austauschstromdichte	A/m ²
K_{CH}	Proportionalitätsfaktor für die Helmholtz-Kapazität	F/m ²
K_{RF}	Proportionalitätsfaktor für den Faraday-Widerstand	Ω m ²
K_{RL}	Proportionalitätsfaktor für den Leitungswiderstand	Ω m
l	Länge	m
L_D	Debye-Länge	m
m	Masse	kg
M	molare Masse	kg/mol
n	Stichprobengröße	–
N	Anzahl	–
p	Exponent des Konstantphasenelements	–
q, Q	elektrische Ladung	C
r	Radius	m
R	allgemeine Gaskonstante	8,3145 J/(K·mol)
R_F	Faraday-Widerstand	Ω
R_L	Leitungswiderstand	Ω
R_M	Widerstand der Zuleitungen	Ω
R_S	Elektrolytwiderstand	Ω
R_w	frequenzabhängiger Widerstand	Ω
t	Zeit	s
T	Temperatur	K

Formelbuchstabe	Erläuterung	Einheit
T	Zeitkonstante des Konstantphasenelements	$s^{p-1}F$
T	Pulsbreite	s
U	Spannung	V
U_{eq}	Elektroden-Gleichgewichtspotential	V
U_{Ref}	Potential der Referenzelektrode	V
v	Spannungsänderungsgeschwindigkeit	V/s
x	Abstand von der Elektrodengrenzfläche	m
x_1	Abstand der inneren Helmholtz-Ebene	m
x_2	Abstand der äußeren Helmholtz-Ebene	m
Z	Ladungszahl	–
Z	Impedanz	Ω
Z_W	Warburg-Impedanz	Ω
Z_{CPE}	Impedanz des Konstantphasenelements	Ω

1 Einleitung

Elektroden werden in der Biomedizinischen Technik als Schnittstelle zwischen dem technischen und dem biologischen System eingesetzt. Sie dienen dabei zur Umwandlung von Ionenströmen des biologischen Systems in Elektronenströme des technischen Systems und umgekehrt.

Zwei bedeutende Anwendungen für Elektroden in der Medizin sind die Ableitung bioelektrischer Signale und die Elektrostimulation von Gewebe. Bei der Signalableitung wird mit Hilfe von mindestens zwei Elektroden ein bioelektrisches Potential erfasst. Ein Beispiel hierfür ist das Elektrokardiogramm (EKG) [Bolz & Urbaszek, 2002]. Bei der Elektrostimulation wird ein elektrisches Signal in den Körper eingebracht, um dadurch z.B. Muskeln zur Kontraktion zu bewegen oder ein Aktionspotential in einem Nerv zu erzeugen. Der Herzschrittmacher ist ein bekanntes und seit langem etabliertes Beispiel für den Einsatz von Elektroden zur Muskelstimulation [Glikson & Hayes, 2001].

Die Entwicklungsgeschichte von Elektroden zur Stimulation und Ableitung lässt sich bis ins 18. Jahrhundert zurückverfolgen [Schäffer, 1766; Squires, 1775; Waller, 1887]. Im Laufe der Jahre wurden dabei eine Vielzahl verschiedener Einsatzgebiete untersucht, wobei die Bauform der jeweils eingesetzten Elektrode in der Regel speziell dem Einsatzbereich angepasst wurde [Mühlau, 1990; Port, 2000].

Bezüglich der Bauform und des Einsatzgebiets können Elektroden zur Stimulation und Ableitung in verschiedene Gruppen unterteilt werden. Im Bereich der Neuroprothetik werden dabei häufig implantierbare Elektroden verwendet, welche durch einen operativen Eingriff in unmittelbarer Nähe des Zielgewebes platziert werden. Hierdurch kann im Vergleich zu äußerlich auf die Haut aufgeklebten Oberflächenelektroden eine deutlich präzisere Ansteuerung einzelner Nerven und Nervenfasern erreicht werden. Da die Elektroden in den Körper eingebracht werden müssen, kommt es bei der Implantation allerdings zu einer Schädigung des Gewebes. Dadurch sind auch die Anforderungen an die Biokompatibilität der eingesetzten Materialien für invasive Elektroden höher.

Direkt an der elektrischen Schnittstelle sind insbesondere die elektrochemischen Eigenschaften der eingesetzten Materialien von großer Bedeutung. Da die Elektroden in der Regel eine leitfähige Verbindung zum Körper bilden, werden an der Schnittstelle Materialien eingesetzt, die elektrischen Strom leiten. Daher verwendet man in den meisten Fällen Elektroden aus Metall. Für implantierbare Elektroden werden insbesondere Edelmetalle wie Platin, Iridium oder Gold wegen ihrer guten Biokompatibilität, Korrosionsbeständigkeit und Leitfähigkeit eingesetzt [Geddes & Roeder, 2003], für den Einsatz als Oberflächenelektrode häufig auch Silber/Silberchlorid [Meyer-Waarden, 1985]. Aufgrund der kontinuierlichen Erschließung immer neuer Einsatzgebiete genügen die Eigenschaften dieser Materialien den steigenden Ansprüchen für Elektroden in der Neuroprothetik jedoch in zunehmendem Maße nicht mehr.

Für viele Anwendungen in der Neuroprothetik wird eine sehr selektive Ansteuerung einzelner neuraler Strukturen angestrebt. Aus diesem Grund werden die Elektrodenkontakte häufig so klein, dass die elektrochemischen Eigenschaften der traditionell verwendeten Materialien nicht mehr für eine erfolgreiche und sichere Signalübertragung ausreichen. Beim Einsatz zur Stimulation kann es dann aufgrund der zu hohen Stromdichte zur Elektrodenkorrosion kommen, welche eine Schädigung des umliegenden Gewebes zur Folge hat [Cogan, 2008]. Für die Ableitung verschlechtert sich bei kleinen Elektrodenflächen aufgrund der hohen Übergangsimpedanz die Signalqualität [Suner *et al.*, 2005]. Ein Ansatz zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften ist die Verwendung neuer Elektrodenmaterialien. Zu diesem Zweck bieten sich insbesondere Materialien mit einer mikrorauen Oberflächenstruktur an. Durch die Verwendung solcher Materialien kann die effektive (mikroskopische) Oberfläche der Elektrode vergrößert und somit eine Verbesserung der flächenabhängigen elektrochemischen Eigenschaften erreicht werden [Kovacs, 1994]. Auch die Biokompati-

bilität des Systems lässt sich durch die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials beeinflussen [Polikov *et al.*, 2005]. Aus diesem Grund werden zunehmend Materialien wie intrinsisch leitfähige Polymere hinsichtlich ihrer Eignung als Elektrodenmaterial untersucht. Hierdurch kann ein besserer Kontakt zum neuronalen Gewebe erzielt und unter Umständen auch das Wachstum der Nervenzellen gefördert werden [Schmidt *et al.*, 1997].

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zum Einsatz neuer Elektrodenmaterialien unter Verwendung standardisierter Bedingungen durchgeführt und die Eigenschaften dieser Materialien hinsichtlich des Einsatzes in Stimulations- und Ableitelektroden charakterisiert. Hierzu werden zunächst die zum Verständnis der Vorgänge erforderlichen Grundlagen erläutert. Anschließend werden die bestehenden Herausforderungen erarbeitet, und es wird ein Überblick über den Stand der Technik gegeben, um auf dieser Basis die Ziele der Arbeit zu definieren. Nach der Erläuterung der verwendeten Elektrodenstrukturen und Elektrodenmaterialien sowie der zu deren Herstellung und Charakterisierung eingesetzten Methoden werden die Ergebnisse der durchgeführten Versuche dargestellt. Schließlich werden die Resultate der Arbeit ausführlich diskutiert und deren Bedeutung im Kontext des aktuellen Forschungsstands dargelegt.

1.1 Elektroden in der Neuroprothetik

1.1.1 Anwendungsgebiete

Im Bereich der Neuroprothetik werden Elektroden in erster Linie zur Stimulation und Ableitung und damit als elektrische Schnittstelle zwischen dem technischen und dem biologischen System verwendet [Cogan, 2008].

a) Ableitung von bioelektrischen Signalen

Bei der Ableitung von bioelektrischen Signalen wird mit Hilfe von Elektroden ein vom Körper generiertes elektrisches Potential erfasst. Da das Potential immer bezogen auf ein Referenzsignal abgeleitet werden muss, sind hierfür mindestens zwei Elektroden erforderlich [Meyer-Waarden, 1985]. Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden kann über eine angeschlossene Messelektronik erfasst, verstärkt und verarbeitet werden.

Man unterscheidet zwischen bipolarer und unipolarer Ableitung. Bei der bipolaren Ableitung wird das Potential zwischen zwei elektrisch aktiven Punkten im Körper erfasst. Dagegen wird bei der unipolaren Ableitung gegen eine Bezugselektrode abgeleitet, die auf einem elektrisch eher als inaktiv einzuschätzendem Gebiet platziert ist. Eine solche Bezugselektrode kann dabei auch durch die Verschaltung mehrerer Elektroden realisiert werden. Beispiele für häufig gemessene bioelektrische Signale sind das Elektrokardiogramm, das Elektroenzephalogramm, das Elektromyogramm und das Elektroneurogramm [Hoffmann, 2007a]. Anwendungsfelder für implantierbare Ableitelektroden sind u.a. Gehirn-Computer-Schnittstellen, beispielsweise für Patienten mit Locked-In-Syndrom [Wolpaw *et al.*, 2002], sowie bidirektionale Schnittstellen für Extremitätenprothesen mit sensorischem Feedback [Hoffmann & Poppendieck, 2008].

b) Elektrische Stimulation

Die elektrische Stimulation mit Hilfe von Elektroden kann am Nervensystem oder auch am Muskel erfolgen [Hoffmann & Dehm, 2005a]. Bei der elektrischen Neurostimulation mit Hilfe von Elektroden wird ein vorgegebenes elektrisches Signal in den Körper eingekoppelt [Mortimer & Bhadra, 2004]. Ist der hierdurch entstehende Reiz groß genug, kommt es zur Ausbildung eines Aktionspotentials im Nerv. Die Reizschwelle ist von verschiedenen biologischen Parametern sowie der Pulsweite des Stromsignals abhängig. In der Regel verwendet man biphasische Signale. Die

kathodische Halbwelle des Signals verursacht hierbei die eigentliche Stimulation des Nervs, die folgende anodische Halbwelle verringert die Schädigung des Gewebes, da die durch den kathodischen Signalanteil hervorgerufenen elektrochemischen Veränderungen teilweise wieder rückgängig gemacht werden [Merrill *et al.*, 2005]. Häufig werden ladungskompensierte Stimulationssignale verwendet, d.h. die während eines vollständigen Pulses übertragene Nettoladung ist gleich Null [Robblee & Rose, 1990]. Für die Stimulation von Nerven und Muskeln existieren zahlreiche Einsatzfelder. Seit langem im klinischen Einsatz ist der Herzschrittmacher [Glikson & Hayes, 2001], weitere Anwendungen sind das Cochlea-Implantat für Hörgeschädigte [Zeng, 2004], die Extremitätenstimulation bei Gelähmten [Popovic *et al.*, 2001], das Retina-Implantat für Blinde [Lovell *et al.*, 2007] oder die Tiefenhirnstimulation, die z.B. zur Behandlung von Parkinson-Patienten eingesetzt wird [Perlmutter & Mink, 2006]. Außerdem werden implantierbare Elektrostimulatoren zur Therapie von Inkontinenz [Jarrett *et al.*, 2004] und chronischen Schmerzen [Cameron, 2004] mittels Neuromodulation verwendet.

1.1.2 Bauformen

In der Neuroprothetik kommen je nach Anwendungsgebiet und geforderter Selektivität verschiedenste Elektrodentypen zum Einsatz [Rutten, 2002]. Neben Oberflächenelektroden, die äußerlich auf der Haut angebracht werden, sowie subkutan platzierten Nadelelektroden spielen dabei insbesondere implantierbare Elektroden eine wichtige Rolle, weil mit diesen Elektroden auch ein sehr spezifisches Ansprechen von Nerven oder Muskeln möglich ist.

Für implantierbare Elektroden werden oft sehr kleine Strukturen benötigt, um die hohen Anforderungen an die Selektivität zu erfüllen und spezifisch sehr kleine Gebiete neuraler und myogener Strukturen anzusprechen [Wang *et al.*, 2005]. Aus diesem Grund werden für die Herstellung solcher kleiner Elektrodenstrukturen üblicherweise mikrotechnische Prozesse eingesetzt. Hiermit können beliebige zweidimensionale Formen erzeugt werden, wodurch ein hoher Freiheitsgrad beim Elektrodendesign erreicht wird. Eine Möglichkeit in diesem Zusammenhang ist der Aufbau von siliziumbasierten Strukturen, welche aus einem Siliziumwafer unter Verwendung konventioneller fotolithografischer Mikrostrukturierungsverfahren erzeugt werden können [Wise *et al.*, 2004].

Allerdings bringt die Verwendung siliziumbasierter Strukturen für implantierbare Neuroprothesen einen entscheidenden Nachteil mit sich. Da Silizium ein starres Material mit einem hohen Elastizitätsmodul ist, das Körpergewebe jedoch in der Regel relativ weich ist, besteht ein deutlicher Unterschied in den mechanischen Eigenschaften zwischen Implantat und biologischem Gewebe. Hierdurch entsteht eine erhöhte mechanische Belastung des neuralen Gewebes, besonders bei Relativbewegungen des Implantats. Diese Belastung schädigt das Gewebe und führt zur Einkapselung des Implantats in einer Hüllschicht aus Bindegewebe [Polikov *et al.*, 2005]. Aus diesem Grund wurde die Entwicklung von flexiblen, polymerbasierten Elektroden vorangetrieben. Als Basismaterial bietet sich aufgrund seiner guten Biokompatibilität beispielsweise medizinisch zugelassenes Silikon an. Mittels einer Laserstrukturierung kann ein Substrat aus Silikongummi mit eingebetteter Platinfolie so bearbeitet werden, dass eine minimale Strukturgröße von bis zu 30 µm möglich wird [Schüttler *et al.*, 2005].

Noch kleinere und dünnere Strukturen können durch die Verwendung von Polyimid (PI) hergestellt werden [Hoffmann *et al.*, 2006]. Dieses Substratmaterial lässt sich ähnlich wie Silizium durch mikrotechnische Prozesse wie Fotolithografie strukturieren, wobei minimale Strukturgrößen von bis zu 2-3 µm und Foliendicken von 10-15 µm möglich sind. Die Wasseraufnahme von PI liegt unter 0,5%, und die Biostabilität konnte für einen Zeitraum von 12 Monaten nachgewiesen werden [Stieglitz *et al.*, 2000]. Als Material für die Leiterbahnen wird in der Regel Gold oder Platin verwendet, für die Kapselung und zur Anpassung der mechanischen Eigenschaften können Materialien wie Silikon oder Parylen verwendet werden [Donaldson, 1991; Schmidt *et al.*, 1988].

Es existieren verschiedene Bauformen von implantierbaren Elektroden, welche in Abhängigkeit vom Einsatzort und der damit verbundenen Invasivität und Selektivität unterschieden werden können (siehe Abb. 1.1). Im peripheren Nervensystem kommen extraneurale und intraneurale Elektroden zum Einsatz [Navarro *et al.*, 2005]. Extraneurale Elektroden stehen über die äußere Oberfläche des Nerts mit dem peripheren Nervensystem in Verbindung. Eine beliebte Bauform hierfür ist die Cuffelektrode, welche zirkumneural wie eine Manschette um den Nerv herumgelegt wird [Rodríguez *et al.*, 2000]. Häufig weist eine solche Elektrode drei ringförmige, nebeneinander angeordnete Elektrodenkontakte auf, wodurch das elektrische Feld auf einen sehr engen Bereich konzentriert werden kann. Zur Erhöhung der Selektivität können diese Ringe jedoch auch in mehrere Elektrodenkontakte aufgeteilt werden [Koch *et al.*, 2006]. Die sogenannte tf-LIFE (*thin-film longitudinal intrafascicular electrode*) ist ein Beispiel für eine intraneurale Elektrode [Yoshida *et al.*, 2000]. Diese Elektrode wird mit Hilfe einer Nadel in den Nerv eingeführt und innerhalb eines Faszikels (intrafaszikulär) durch diesen hindurchgezogen. Dadurch kann ein sehr enger Kontakt mit den individuellen Faszikeln erreicht werden. Ein Sonderfall intraneuraler Elektroden sind regenerative Elektroden, die in der Regel siebförmig aufgebaut werden [Ramachandran *et al.*, 2006]. Ein durchtrennter Nerv wächst hierbei durch die Löcher einer Siebstruktur wieder zusammen. Über ringförmige Elektrodenkontakte, die um einige der Löcher angebracht werden, ist damit eine sehr selektive Ansteuerung des Nerts möglich.

Für den Einsatz im zentralen Nervensystem werden häufig nadel- oder schafftförmige Elektroden verwendet. Da diese bei der Implantation ins Gewebe eingestochen werden und daher eine gewisse Steifigkeit aufweisen müssen, werden hier häufig siliziumbasierte Strukturen verwendet. Beispiele sind das „Utah-Array“, welches eine Vielzahl matrixförmig angeordneter spitzer Elektrodenkontakte aufweist, die in den Cortex eingebracht werden können [Campbell *et al.*, 1991], sowie das „Michigan-Array“, eine mehrkanalige Schaftelektrode [Kipke *et al.*, 2003]. Im zentralen Nervensystem werden jedoch auch flexible Strukturen eingesetzt. Mit Hilfe eines implantierbaren Mikroelektrodenarrays auf Polyimidbasis konnte erfolgreich das Elektrokortikogramm von Mäusen abgeleitet werden [Choi *et al.*, 2007]. Eine weitere Anwendung flexibler Elektrodenarrays findet sich beim sogenannten Retina-Implantat, mit dessen Hilfe Neuronen auf der Netzhaut basierend auf Signalen einer externen Kamera stimuliert werden können [Meyer, 2002].

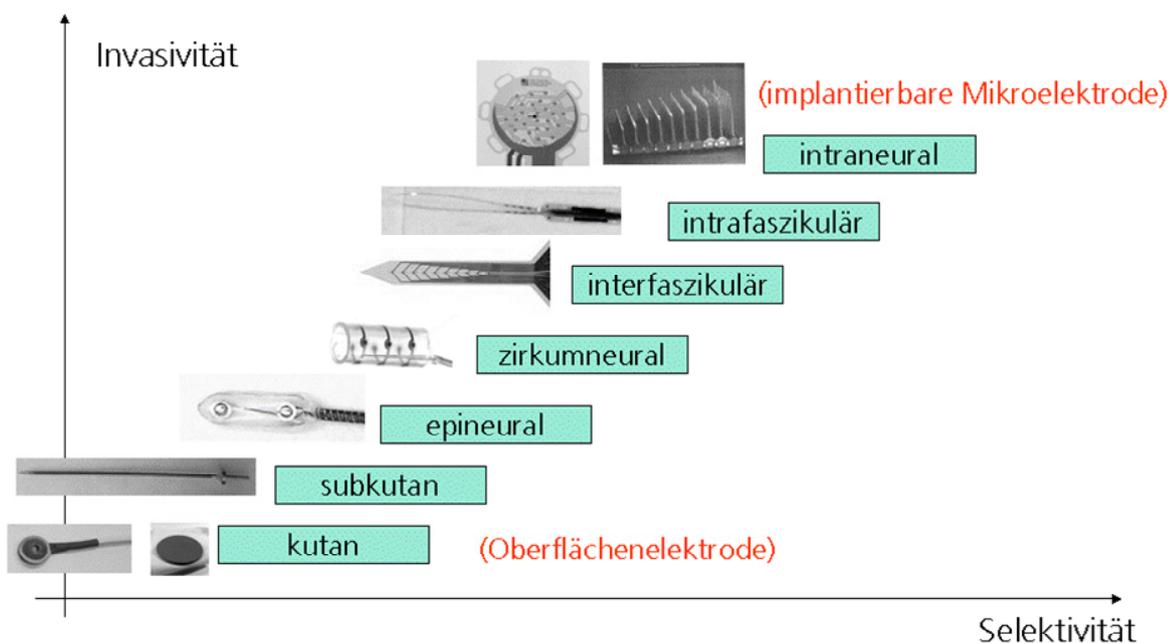


Abb. 1.1: Selektivität und Invasivität verschiedener Elektrodentypen. Die Invasivität erhöht sich mit zunehmender Selektivität.

Die verschiedenen Elektrodenbauformen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Invasivität und ihrer Selektivität. Die Invasivität ist ein Maß für den Grad der Gewebeverletzung, der zur Implantation der Elektrode erforderlich ist. Die Selektivität beschreibt, wie spezifisch die Elektrode individuelle Nerven oder Faszikel ansprechen kann. Mit zunehmender Selektivität nimmt dabei in der Regel auch die Invasivität zu (siehe Abb. 1.1). Es muss also für jeden Anwendungsfall individuell entschieden werden, welches Maß an Invasivität noch tolerierbar ist, damit die benötigte Selektivität gewährleistet bleibt.

1.2 Theoretische Beschreibung und Modellierung von Elektroden

1.2.1 Vorgänge an der Phasengrenze

Bringt man eine Metallelektrode und eine Elektrolytlösung in elektrischen Kontakt, entsteht eine sogenannte Halbzelle. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt finden dann chemische Reaktionen statt, im einfachsten Fall ein Elektronentransfer der Form



Hier spaltet sich ein Elektronendonator (reduzierte Form) R in einen Elektronenakzeptor (oxidierte Form) O^{z+} und z freie Elektronen e^{-} auf [Kovacs, 1994]. Eine solche Reaktion ist typischerweise die Lösung von Metallionen im Elektrolyten, wobei überschüssige Elektronen im Metall zurückbleiben, welche sich aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit gegenseitig abstoßen und an der Metalloberfläche sammeln. Die Reaktion kann auch umgekehrt ablaufen, so dass sich ein gelöstes Ion an die Elektrode anlagert und dabei ein Elektron aufnimmt.

Zu Beginn ist die Reaktion in eine der beiden Richtungen energetisch günstiger als die Gegenreaktion in die andere Richtung. Hierdurch kommt es zu einem Ladungstransport und einer elektrischen Aufladung der Elektrode gegenüber dem Elektrolyten. Ein elektrisches Potential baut sich auf, welches die Reaktion behindert und die Gegenreaktion begünstigt. Dadurch stellt sich schließlich ein elektrochemischer Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Reaktion in beide Richtungen gleich häufig stattfindet. Die Metallelektrode trägt dann eine überschüssige Ladung q_M , die durch eine entgegengesetzte überschüssige Ladung $q_S = -q_M$ im Elektrolyten kompensiert wird. Diese Größen werden häufig auf die Elektrodenfläche A bezogen, so dass man die überschüssigen Ladungsdichten $\sigma_M = q_M/A$ und $\sigma_S = q_S/A$ erhält. Die elektrische Potentialdifferenz über der Phasengrenze im Gleichgewicht wird als Elektrodengleichgewichtspotential U_{eq} bezeichnet [Meyer-Waarden, 1985].

Je nach Richtung des Ladungstransports über die Grenzfläche wird zwischen anodischen (positiven) und kathodischen (negativen) Strömen unterschieden. Ein anodischer Strom i_a fließt z.B. dann, wenn positive Metallionen in den Elektrolyten übergehen. Elektroden, die von einem anodischen Nettostrom durchflossen werden, werden Anoden genannt. Im Gegensatz dazu fließt ein kathodischer Strom i_k , wenn z.B. positive Elektrolytionen ins Metall übergehen und dort Elektronen aufnehmen. Von einem kathodischen Nettostrom durchflossene Elektroden werden als Kathoden bezeichnet. Da für den Ablauf einer Elektrodenreaktion die Größe der Grenzfläche entscheidend ist, verwendet man im Allgemeinen nicht die Stromstärke als reaktionsbeschreibende Größe, sondern die auf die Elektrodenfläche bezogene Stromdichte $j = i/A$ [Meyer-Waarden, 1985].

Auch im elektrochemischen Gleichgewicht finden elektrochemische Reaktionen und damit ein Ladungsträgeraustausch in beiden Richtungen statt. Allerdings ist die kathodische Stromdichte j_k vom gleichen Betrag wie die anodische Stromdichte j_a , so dass von außen kein Nettostrom gemessen werden kann. Der Betrag von j_k und j_a im Gleichgewicht wird als Austauschstromdichte j_0 bezeichnet. Sie ist vom Elektrodenmaterial abhängig und kann beispielsweise aus der Strom-Spannungs-Kennlinie der Elektrode berechnet werden [Röschenbleck, 1961].

Aufgrund der sich einstellenden Potentialdifferenz kommt es im Gleichgewicht zu einer wechselseitigen Anziehung entgegengesetzt geladener Teilchen im Bereich der Phasengrenze [Helmholtz, 1879]. Den Ladungsträgern an der Elektrodenoberfläche stehen entgegengesetzt geladene Ionen im Elektrolyten gegenüber, so dass zwei geladene Schichten unterschiedlicher Polarität an der Grenzfläche entstehen. Diese Schichten werden auch als elektrische Doppelschicht bezeichnet.

Die Ladungsträgerverteilung an der Grenzfläche ist in der Abb. 1.2 für eine negativ geladene Elektrode skizziert. Im Gleichgewicht existieren in der Elektrode wegen der guten Leitfähigkeit nur sehr geringe elektrische Felder. Daher wird davon ausgegangen, dass sich die gesamte überschüssige Ladung q_M in Form von Elektronen (oder Elektronenlöchern für positiv geladene Elektroden) in einer sehr dünnen Schicht (Dicke kleiner als $0,1 \text{ \AA}$ [Bard & Faulkner, 1980]) direkt an der Grenzfläche befindet.

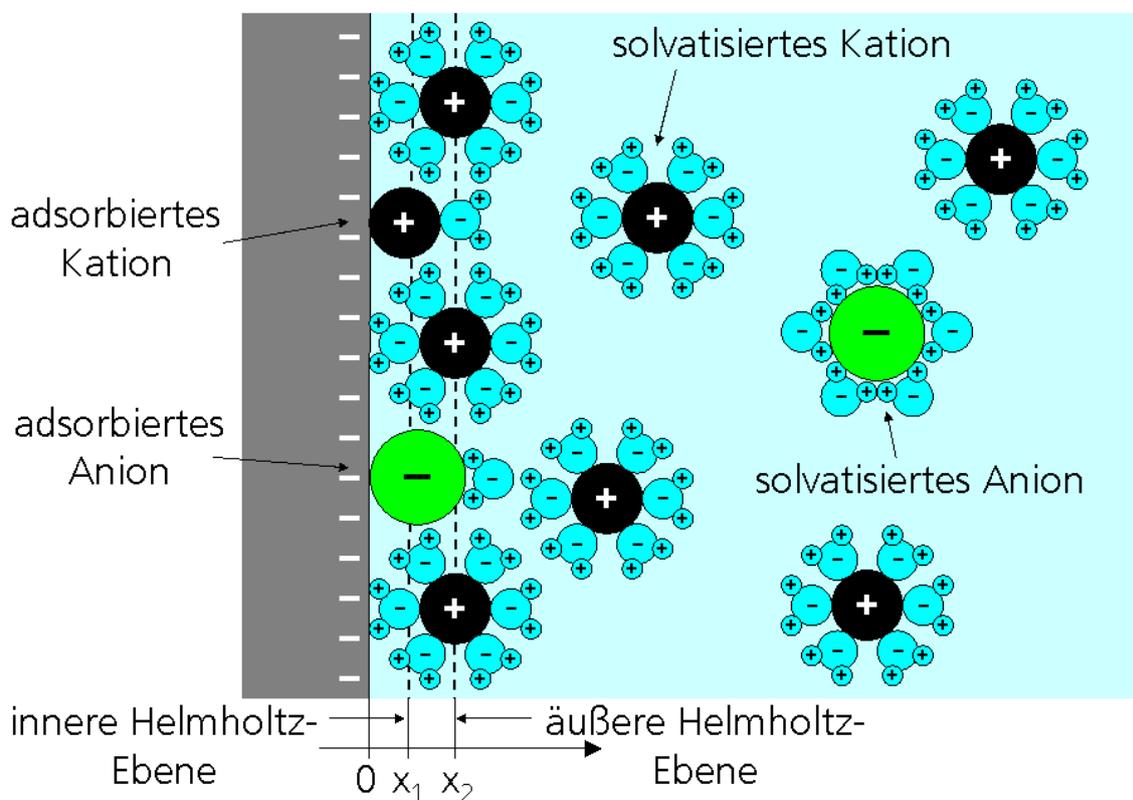


Abb. 1.2: Aufbau der Doppelschicht an der Elektrodengrenzfläche [Grahame, 1947]. In dieser Darstellung ist auch die spezifische Adsorption von Ionen berücksichtigt, die in vielen Modellen der Phasengrenze vernachlässigt wird.

Der elektrolytische Teil der elektrischen Doppelschicht setzt sich aus mehreren Teilschichten zusammen. Direkt an der Grenzfläche befindet sich die sogenannte kompakte Schicht, die auch als Helmholtz-Schicht oder Stern-Schicht bezeichnet wird. Diese besteht aus solvatisierten, unspezifisch adsorbierten Ionen, welche sich aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte an die Elektrode anlagern. Die Ladung dieser Ionen hat daher stets ein zur Ladung der Elektrode entgegengesetztes Vorzeichen. In dieser Schicht können sich darüber hinaus auch noch andere Ionen oder Moleküle befinden, die durch starke Wechselwirkungen mit dem Elektrodenmaterial an der Oberfläche spezifisch adsorbiert werden [Grahame, 1947]. Spezifisch adsorbiert werden können auch Ionen, die das gleiche Ladungsvorzeichen tragen wie die überschüssige Ladung der Elektrode. Die Ebene, die den Ladungsschwerpunkt der spezifisch adsorbierten Ionen enthält, wird innere Helmholtz-Ebene genannt. Sie befindet sich in einem Abstand x_1 von der Elektrodenoberfläche. Aufgrund ihrer

Solvathülle können die unspezifisch adsorbierten Ionen nur bis auf einen minimalen Abstand x_2 an die Elektrode heranrücken. Die zugehörige Ebene wird als äußere Helmholtz-Ebene bezeichnet. Die Größen x_1 und x_2 liegen im Bereich weniger Ångström: x_1 entspricht dem Radius der spezifisch adsorbierten Ionen (z.B. für Cl^- ca. 1 Å), für x_2 muss zusätzlich der Radius der Solvathülle berücksichtigt werden. Dieser liegt für wässrige Elektrolyten typischerweise im Bereich von 3 Å [Kirchner, 2002].

Die in der kompakten Helmholtz-Schicht befindliche Ladung reicht in der Regel nicht aus, um die entgegengesetzte Ladung der Elektrode zu kompensieren. Aus diesem Grund bildet sich im Anschluss an die äußere Helmholtz-Ebene eine diffuse Raumladungszone (Gouy-Chapman-Schicht) in den Elektrolyten hinein aus. Durch elektrostatische Kräfte kommt es je nach Ladungsvorzeichen zu einer Anreicherung oder Verarmung von solvatisierten Ionen im Bereich dieser diffusen Schicht. Die Ionen sind dabei im Bereich der Grenzfläche so verteilt, dass ein Gleichgewicht zwischen der elektrischen Kraft und der Diffusionsbewegung entsteht [Stern, 1924]. Mit zunehmendem Abstand von der Elektrode nähert sich die Konzentration der Ionen schnell wieder dem Gleichgewichtswert im Inneren des Elektrolyten an. Die Halbwertsdicke der diffusen Schicht wird als Debye-Länge bezeichnet (siehe Gl. 1.5). Sie liegt selten über 100 Å und in der Regel deutlich darunter [Grahame, 1947].

1.2.2 Modelle der Phasengrenze

Zur Modellierung der Phasengrenze einer Elektrode wurden verschiedene Ansätze vorgeschlagen. Zu den bekanntesten zählen das Helmholtz-Modell, das Gouy-Chapman-Modell und das Stern-Modell [Kovacs, 1994]. Im Folgenden werden diese drei Ansätze vorgestellt und jeweils der Verlauf des elektrischen Potentials $\phi(x)$ über der Grenzfläche angegeben. Dabei wird als Bezugspotential das Potential $\phi_S = \phi(x \rightarrow \infty)$ im Inneren des Elektrolyten gewählt ($\phi_S = 0$). Das Potential an der Elektrodenoberfläche wird mit $\phi_M = \phi(x=0)$ bezeichnet. Außerdem wird die elektrische Kapazität der Grenzfläche gemäß dem jeweiligen Modell bestimmt. Da diese abgesehen vom Helmholtz-Modell potentialabhängig ist, wird für die weiteren Modelle die sogenannte „differentielle Kapazität“ C_{diff} angegeben, die als

$$C_{\text{diff}} = \frac{dq}{d\phi} = A \frac{d\sigma}{d\phi} \quad \text{Gl. 1.2}$$

definiert ist. Die Herleitungen der Formeln für das Gouy-Chapman- und das Stern-Modell sind in der Literatur zu finden [Kovacs, 1994; Bizzotto, 2002].

• Helmholtz-Modell

Im einfachsten Modell der Elektrodengrenzfläche nach Helmholtz wird davon ausgegangen, dass sich die gesamte überschüssige Ladung des Elektrolyten (d.h. alle überschüssigen Ionen) in einer im Abstand x_2 von der Elektrodenfläche anliegenden Schicht befindet [Helmholtz, 1879]. Das Elektrodenpotential fällt vollständig linear über die dielektrische Schicht ab (siehe Abb. 1.3A). Für das Helmholtz-Modell ergibt sich der lineare Verlauf des Potentials $\phi(x)$ über der Grenzfläche zu

$$\phi(x) = \phi_M + \frac{\phi_S - \phi_M}{x_2} \cdot x \quad (0 \leq x \leq x_2) \quad \text{Gl. 1.3}$$

Mit der Elektrodenfläche A , dem „Plattenabstand“ x_2 (Dicke der Helmholtz-Schicht), der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und der relativen Permittivität des Lösungsmittels ϵ_r kann die Grenzflächenkapazität C_H aus der Formel für den Plattenkondensator berechnet werden:

$$C_H = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{x_2} \quad \text{Gl. 1.4}$$

Obwohl das Modell sehr einfach ist und die Ausbreitung der Raumladung in die Elektrolytlösung vernachlässigt wird, reicht es häufig aus, um die kapazitive Wirkung der Phasengrenze näherungsweise zu beschreiben. Allerdings wird bei diesem Modell nicht die Tatsache berücksichtigt, dass die Grenzflächenkapazität potentialabhängig ist [Grahame, 1947]. Um dieses Phänomen zu beschreiben, sind komplexere Modelle erforderlich. Aus diesem Grund wurde das Helmholtz-Modell von Gouy und Chapman modifiziert.

- **Gouy-Chapman-Modell**

Im Gouy-Chapman-Modell wird davon ausgegangen, dass die Bewegung der Ionen von Diffusionseffekten beeinflusst wird, durch die eine möglichst gleichmäßige Verteilung angestrebt wird [Gouy, 1910; Chapman, 1913]. Gemäß dieser Theorie sind die Ionen im Bereich der Grenzfläche so verteilt, dass ein Gleichgewicht zwischen der elektrischen Kraft und der Diffusionsbewegung entsteht. Dieses Gleichgewicht kann mit dem atmosphärischen Gleichgewicht eines Gases unter dem Einfluss der Schwerkraft verglichen werden: die Konzentration ist am größten an der Elektrodenoberfläche, und nimmt dann mit zunehmendem Abstand gemäß einem zur barometrischen Höhenformel analogen Gesetz ab. Alle überschüssigen Ladungen befinden sich demnach in der diffusen Schicht. Das Elektrodenpotential verläuft exponentiell (siehe Abb. 1.3B). Mit Hilfe der sogenannten Debye-Länge

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2c_0 z^2 F^2}} \quad \text{Gl. 1.5}$$

sowie der Faraday-Konstanten F , der allgemeinen Gaskonstanten R , der Temperatur T und der Ionenkonzentration im Elektrolyten c_0 kann der Verlauf des Potentials $\phi(x)$ über der Grenzfläche nach dem Gouy-Chapman-Modell wie folgt beschrieben werden:

$$\phi(x) = \frac{4RT}{zF} \operatorname{arctanh} \left[\tanh \left(\frac{zF}{4RT} \phi_M \right) \cdot \exp \left(-\frac{x}{L_D} \right) \right] \quad (x \geq 0) \quad \text{Gl. 1.6}$$

In 0,9%iger NaCl-Lösung ergibt sich bei 25°C mit $\epsilon_r=78,54$ [Kovacs, 1994] und $c_0=0,154$ mol/l ein Wert von $L_D=7,75$ Å. Für kleine Potentialdifferenzen ($|\phi_M| \leq |\phi| \leq 50$ mV) vereinfacht sich die Gl. 1.6 wegen der Näherung $\tanh(\xi) \approx \xi$ für $\xi \leq 0,5$ zu

$$\phi(x) = \phi_M \cdot \exp \left(-\frac{x}{L_D} \right) \quad (x \geq 0) \quad \text{Gl. 1.7}$$

Mit dieser Näherung bestimmt L_D also den Abstand von der Elektrodenoberfläche, in der die Potentialdifferenz auf 1/e ihres Ausgangswerts gesunken ist [Kovacs, 1994].

Auch die differentielle Grenzflächenkapazität C_{diff} lässt sich über eine Formel berechnen:

$$C_{\text{diff}} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{L_D} \cdot \cosh \left(\frac{zF}{2RT} \phi_M \right) \quad \text{Gl. 1.8}$$

Diese Formel ähnelt der Plattenkondensator-Formel, wobei als Plattenabstand die Debye-Länge gewählt wird, und ein zusätzlicher Faktor zur Berücksichtigung der Potentialabhängigkeit der Kapazität hinzugefügt wird.

- **Stern-Modell**

Das Gouy-Chapman-Modell wurde von Stern weiter modifiziert, um zu berücksichtigen, dass der Abstand eines Ions zur Elektrodenoberfläche und zu benachbarten Ionen durch dessen endliche Größe beschränkt ist [Stern, 1924]. Demzufolge befindet sich ein Teil der Elektrolytladung wie im einfachen Helmholtz-Modell in einer homogenen Schicht im Abstand eines Solvathüllenradius zur Elektrode. An diese Schicht schließt sich eine diffuse Raumladungszone an, in der sich die restlichen

überschüssigen Ionen befinden, wobei deren Konzentration mit zunehmendem Abstand von der Elektrode asymptotisch gegen die Gleichgewichtskonzentration geht. Das Stern-Modell kann also als eine Kombination aus dem Helmholtz-Modell und dem Gouy-Chapman-Modell angesehen werden (siehe Abb. 1.3C). Dementsprechend setzt sich der Potentialverlauf aus einem linearen Anteil und einem näherungsweise exponentiellen Anteil zusammen:

$$\phi(x) = \phi_M + \frac{\phi_2 - \phi_M}{x_2} \cdot x \quad (0 \leq x < x_2) \quad \text{Gl. 1.9}$$

$$\phi(x) = \frac{4RT}{zF} \operatorname{arctanh} \left[\tanh \left(\frac{zF}{4RT} \phi_2 \right) \cdot \exp \left(-\frac{x-x_2}{L_D} \right) \right] \quad (x \geq x_2) \quad \text{Gl. 1.10}$$

Zwischen dem Potential $\phi(0)=\phi_M$ an der Elektrodenoberfläche und dem Potential $\phi(x_2)=\phi_2$ an der äußeren Helmholtz-Ebene besteht dabei die folgende Beziehung:

$$\phi_M = \phi_2 + \frac{x_2}{L_D} \cdot \frac{2RT}{zF} \sinh \left[\frac{zF}{2RT} \phi_2 \right] \quad \text{Gl. 1.11}$$

Die differentielle Kapazität der Doppelschicht nach dem Stern-Modell kann über die folgende Gleichung berechnet werden:

$$C_{\text{diff}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{L_D} \cosh \left(\frac{zF}{2RT} \phi_2 \right)}{1 + \frac{x_2}{L_D} \cosh \left(\frac{zF}{2RT} \phi_2 \right)} \quad \text{Gl. 1.12}$$

Betrachtet man den Kehrwert $1/C_{\text{diff}}$ dieser Kapazität, erkennt man, dass es sich bei der Grenzflächenkapazität des Stern-Modells um eine Serienschaltung der Kapazität des Helmholtz-Modells (Gl. 1.4) und der Kapazität des Gouy-Chapman-Modells (Gl. 1.8 mit dem Potential ϕ_2 anstelle von ϕ_M) handelt.

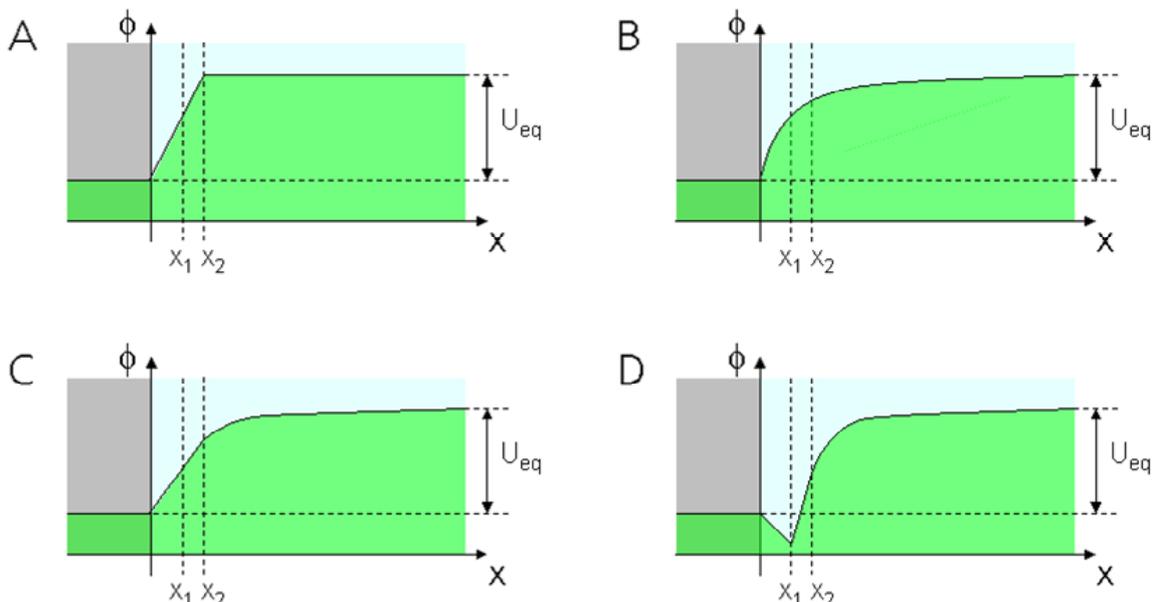


Abb. 1.3: Vergleich des Potentialverlaufs an der Grenzfläche für verschiedene Modelle am Beispiel einer negativ geladenen Elektrode, A: Helmholtz-Modell, B: Gouy-Chapman-Modell, C: Stern-Modell, D: Grahame-Modell.

Obwohl die physikalischen Gegebenheiten auch mit diesem Modell nicht perfekt abgebildet werden, ist es dennoch hilfreich zum Verständnis der grundlegenden Mechanismen im Bereich der Elektrodenoberfläche. Die in der Gl. 1.12 angegebene Näherung für die Grenzflächenkapazität ist zur Modellierung von Elektroden für biologische Anwendungen geeignet [Kovacs, 1994].

Aufgrund der Beschränkungen der oben vorgestellten Modelle bestehen jedoch einige Abweichungen von der Realität [Bizzotto, 2002]:

- Die spezifische Adsorption von Ionen an der Oberfläche wird nicht berücksichtigt.
- Die Ionen in der diffusen Zone werden als Punktladungen ohne finites Volumen betrachtet.
- Sättigungseffekte, die zur Abnahme der Dielektrizitätskonstanten führen, werden vernachlässigt.
- Die Position der äußeren Helmholtz-Ebene wird als unabhängig von der Ionengröße angenommen.
- Der Einfluss von Ionenverbindungen wird vernachlässigt.
- Potentialänderungen parallel zur Oberfläche (z.B. bei rauen Oberflächen) werden nicht berücksichtigt [Kortüm, 1966].
- Besonderheiten bei rauen Elektrodenoberflächen (Zusammenspiel der Debye-Länge mit der Oberflächenrauigkeit) werden nicht berücksichtigt [Daikhin *et al.*, 1996].

Das Stern-Modell wurde daher im Laufe der Jahre noch weiter verfeinert. Beispielsweise berücksichtigte Grahame zusätzlich, dass auch Ionen spezifisch adsorbiert werden können, deren Ladungsvorzeichen dem der Elektrode entspricht [Grahame, 1947]. Die adsorbierten Ionen haben ihre Solvathülle abgestreift und werden durch van-der-Waals-Kräfte stabilisiert. Es handelt sich hierbei also um eine Verdrängungsadsorption, da die Elektrodenoberfläche vor der Adsorption mit Lösungsmittelmolekülen bedeckt ist [Wendt & Riemenschneider, 1978]. Auch an negativ geladenen Elektrodenflächen werden Anionen etwa 3- bis 4-mal so häufig adsorbiert wie Kationen gleicher Größe. Daher ist das Potential an der inneren Helmholtz-Ebene niedriger als an der Elektrodenoberfläche (siehe Abb. 1.3D). Grund hierfür ist die Hydratisierungsenergie, die bei Anionen niedriger ist als bei gleich großen Kationen. Dies führt dazu, dass Anionen eher dazu neigen, ihre Hydrathülle abzustreifen, was eine Voraussetzung für die spezifische Adsorption ist. Darüber hinaus sind Anionen häufig größer als Kationen, und Ionen tendieren mit zunehmendem Radius r eher dazu, adsorbiert zu werden. So ist z.B. die spezifische Adsorption von Halogenionen etwa proportional zu r^3 [Bockris *et al.*, 1963].

1.2.3 Verhältnisse bei stromdurchflossenen Elektroden

Fließt durch eine Elektrode ein Strom i , nimmt der Potentialabfall über der Phasengrenze einen anderen, stromabhängigen Wert $U(i)$ an als im stromlosen Zustand [Meyer-Waarden, 1985]. Die Differenz zwischen $U(i)$ und dem Gleichgewichtspotential U_{eq} wird Überspannung η genannt:

$$\eta = U(i) - U_{eq} \quad \text{Gl. 1.13}$$

Der Stromfluss durch die Elektrode wird dabei durch die Bewegung ionischer Ladungsträger an der Phasengrenze realisiert. Für die Ladungsübertragung existieren verschiedene Mechanismen, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden [Merrill *et al.*, 2005].

- **Mechanismen der Ladungsübertragung**

Bei einer kapazitiven Umladung der Phasengrenze kommt es zu keinem Durchtritt von Ladungsträgern an der Grenzfläche, sondern lediglich zu einer Ladungsverschiebung (siehe Abb. 1.4A). Dies ist der vorherrschende Prozess bei kleinen Spannungen und geringen Ladungsmengen. Der Mechanismus der kapazitiven Umladung ist optimal für die schädigungsfreie Ladungsübertragung, da keine elektrochemischen Reaktionen auftreten und die Vorgänge vollständig reversibel sind. Allerdings ist die Kapazität der Doppelschicht auf ca. $10\text{-}20\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ beschränkt.

Bei höheren Strömen treten Ladungsdurchtrittsreaktionen auf, bei denen Ionen infolge von Redoxreaktionen umgeladen werden (siehe Abb. 1.4B). Diese führen auf Dauer zur Korrosion und Zerstörung der Elektrode sowie beim Kontakt zum Körper zur Schädigung des umliegenden Gewebes. Beim Ladungsaustausch unter Beteiligung von Redoxreaktionen spricht man allgemein auch von Faradayschen Prozessen. Diese können reversibel oder irreversibel sein. Der Grad der Reversibilität hängt vom Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Diffusionsgeschwindigkeit für die jeweilige Reaktion ab. Bei sehr schnellen Reaktionen bewegen sich die Reaktionsprodukte nicht sehr schnell von der Oberfläche weg (relativ zur Reaktionsgeschwindigkeit), so dass die Ladung nahe der Elektrodenoberfläche gespeichert bleibt. Durch eine Umkehr der Stromrichtung kann ein solches Produkt dann wieder in seinen Ausgangszustand gebracht werden. Aus diesem Grund werden für die Gewebestimulation meist biphasische, ladungskompensierte Pulse verwendet. Durch den entgegengesetzt gepolten Strom in der zweiten Phase des Pulses werden die reversiblen Faradayschen Reaktionen wieder umgekehrt und somit die Korrosion der Elektrode verhindert [Robblee & Rose, 1990].

Für langsame elektrochemische Reaktionen können die Reaktionsprodukte jedoch von der Oberfläche wegdiffundieren, so dass die Reaktion nicht rückgängig gemacht werden kann. Ein typisches Beispiel eines irreversiblen Faradayschen Prozesses ist die Hydrolyse, bei der gasförmiger Wasserstoff oder Sauerstoff entsteht, welcher in Form von Bläschen schnell von der Elektrodenfläche wegtransportiert wird. Für die Anwendung ist es von entscheidender Bedeutung, das Auftreten solcher Prozesse so weit wie möglich zu unterbinden.

Ein Sonderfall Faradayscher Prozesse sind die sogenannten Oberflächen-Redoxreaktionen (siehe Abb. 1.4C). Dabei bleiben die Reaktionsprodukte an die Elektrodenoberfläche gebunden. Durch einen Strom in umgekehrter Richtung kann die Reaktion anschließend wieder rückgängig gemacht werden, sie ist also reversibel. Beispiele für solche Reaktionen sind die Oxidbildung und die Metall-Wasserstoff-Komplexbildung an Edelmetallen.

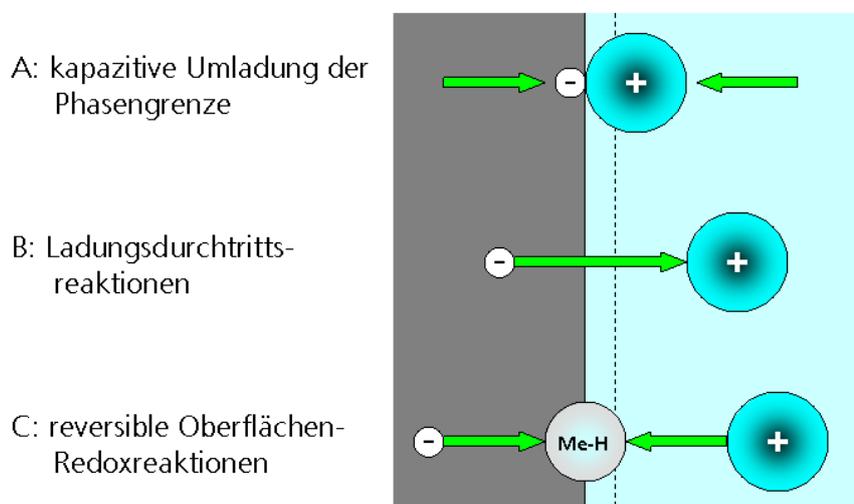


Abb. 1.4: Ladungsübertragungsmechanismen an der Phasengrenze [Bolz, 1995a].

Bestimmte Materialien, z.B. Iridiumoxid, besitzen mehrere stabile, elektrisch leitfähige Oxidationsstufen, die alle an die Oberfläche gebunden bleiben. Dadurch kann elektrische Ladung auch in Form von Elektronen über eine einfache, reversible Valenzumbildung übertragen werden:



Hierbei handelt es sich zwar um eine Faradaysche Reaktion, im Modell wird der Vorgang jedoch besser über eine Kapazität abgebildet, da es sich um einen Prozess der Ladungsspeicherung handelt („Pseudokapazität“) [Merrill *et al.*, 2005]. Ein anderes Beispiel für eine reversible Oberflächen-Redoxreaktion ist die Bildung einer Wasserstoffschicht auf einer Platinelektrode („H-atom plating“):



Mit diesem Mechanismus kann eine Ladung von $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ realer Oberfläche in einer Wasserstoff-Monoschicht gespeichert werden [Feltham & Spiro, 1971].

• Überspannung

Die Überspannung einer Elektrode setzt sich im Wesentlichen aus drei Einzelbestandteilen zusammen: der Durchtrittsüberspannung η_t , der Diffusionsüberspannung η_d und der chemischen Überspannung η_c [Bolz & Urbaszek, 2002]:

$$\eta = \eta_t + \eta_d + \eta_c \quad \text{Gl. 1.16}$$

Die Durchtrittsüberspannung η_t entsteht dadurch, dass sich aufgrund der durch den Stromfluss veränderten Ladungsverhältnisse an der Phasengrenze die zum Ladungsdurchtritt benötigten Aktivierungsenergien und damit die Reaktionsgeschwindigkeiten ändern. So wird z.B. bei anodischem Stromfluss die für den Ionenübergang aus dem Elektrolyten ins Metall benötigte Aktivierungsenergie um den Betrag $(1-\alpha)zF\eta_t$ erhöht. Für die umgekehrte Richtung verringert sich dagegen die erforderliche Aktivierungsenergie um den Betrag $\alpha zF\eta_t$. Der Symmetriefaktor α ($0 \leq \alpha \leq 1$) ist dabei eine charakteristische Konstante für das jeweilige Elektrodenystem und den jeweiligen Vorgang [Port, 2000]. Mit der Austauschstromdichte j_0 für die jeweilige Elektrodenreaktion ergibt sich für $\alpha=0,5$ der Zusammenhang zwischen anliegender Stromdichte $j=i/A$ und Durchtrittsüberspannung η_t gemäß der Butler-Volmer-Gleichung:

$$\eta_t = \frac{2RT}{zF} \operatorname{arsinh}\left(\frac{j}{2j_0}\right) \quad \text{Gl. 1.17}$$

Die Ursache der Diffusionsüberspannung η_d ist ein gehemmter Heran- oder Abtransport von an den Reaktionen beteiligten Stoffen. Die Konzentration $c(x)$ eines Ions in der Lösung verändert sich vom Wert $c(x_2)$ an der äußeren Helmholtz-Schicht auf den Wert c_0 in großem Abstand zur Elektrode. Mit der sogenannten Diffusionsgrenzstromdichte $j_{d,Gr}$ (Stromdichte, ab der jedes zur Elektrode gelangende Ion sofort entladen wird, d.h. $c(x_2)=0$) ergibt sich unter Verwendung der Nernst-Gleichung der folgende Zusammenhang zwischen Diffusionsstromdichte j_d und Diffusionsüberspannung η_d [Bolz & Urbaszek, 2002]:

$$\eta_d = -\frac{RT}{zF} \ln\left[1 - \frac{j_d}{j_{d,Gr}}\right] \quad \text{Gl. 1.18}$$

Die chemische Überspannung η_c wird durch chemische Reaktionen hervorgerufen, welche der Durchtrittsreaktion vor- oder nachgelagert sind. Beispiele hierfür sind die Solvation, die Desolvation oder die Komplexbildung. Chemische Überspannungen weisen typischerweise starke Nichtlinearitäten (Peaks) in der Kennlinie innerhalb eng begrenzter Potentialbereiche auf [Bolz & Urbaszek, 2002].

- **Polarisierbarkeit**

Über die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Elektrode können Aussagen über deren elektrische Eigenschaften getroffen werden. Fließt ein Gleichstrom über die Grenzfläche, leisten kapazitive Umladungsprozesse und elektroaktive Mechanismen keinen Beitrag zum Stromfluss, so dass die Butler-Volmer-Gleichung (siehe Gl. 1.17) eine gute Näherung für die Strom-Spannungs-Kennlinie liefert [Bolz & Urbaszek, 2002].

Verläuft die Kennlinie im Bereich des Nulldurchgangs sehr steil (siehe Abb. 1.5 links), kommt es auch bei großen Stromdichten nur zu einer geringen Potentialänderung, so dass das Elektrodenpotential innerhalb eines großen Stromdichtebereichs relativ konstant bleibt. Solche Elektroden werden als unpolarisierbar bezeichnet. Zeigt die Kennlinie dagegen einen flachen Verlauf (siehe Abb. 1.5 Mitte), hat dies starke Potentialschwankungen schon bei geringer Stromdichte zur Folge. Elektroden mit solchen Kennlinien werden polarisierbar genannt. Der Ohmsche Widerstand an der Phasengrenze geht für eine ideal polarisierbare Elektrode gegen Unendlich, für eine ideal unpolarisierbare Elektrode gegen Null. Aus der Gl. 1.17 ist zu erkennen, dass eine hohe Austauschstromdichte j_0 eine geringe Polarisierbarkeit zur Folge hat. Für die Ableitung bioelektrischer Signale werden aufgrund ihres konstanten Elektrodenpotentials bevorzugt unpolarisierbare Elektroden eingesetzt.

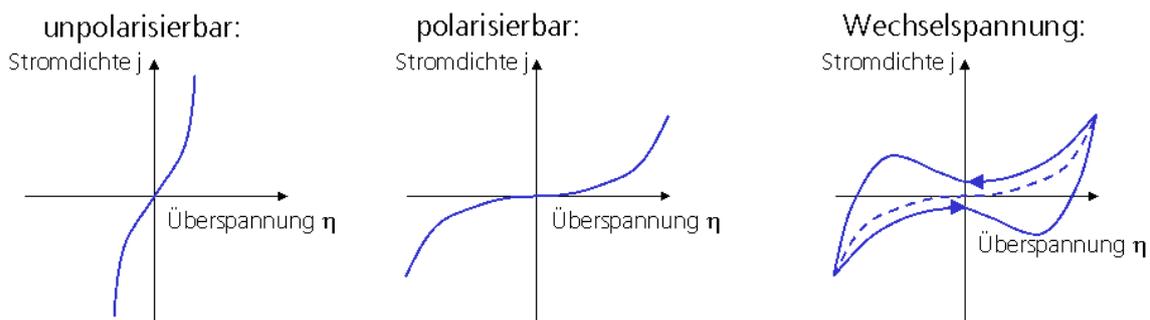


Abb. 1.5: Strom-Spannungs-Kennlinien von Elektroden, *links*: unpolarisierbare Elektrode, *Mitte*: polarisierbare Elektrode, *rechts*: Verlauf bei anliegender Wechselspannung [Bolz & Urbaszek, 2002].

Unter Wechselspannungsbedingungen bildet sich eine Hystereseschleife (vgl. Kapitel 4.3.1.2) um die Gleichspannungskennlinie herum aus (siehe Abb. 1.5 rechts). Diese wird in erster Linie durch kapazitive Umladungen der Doppelschicht hervorgerufen. Fließt ein Strom durch die Elektrode, wird die Helmholtzkapazität C_H aufgeladen. Bei anschließendem Zurückfahren der externen Spannung verbleibt die Ladung zunächst auf der Grenzfläche und verursacht ein langsam abklingendes Polarisationsartefakt [Bolz & Urbaszek, 2002]. Darüber hinaus können auch Peaks auftreten, die durch chemische Reaktionen verursacht werden (chemische Überspannung).

- **Reversible Potentialgrenzen**

In der Neuroprothetik wird angestrebt, irreversible Faradaysche Prozesse (Abb. 1.4B) an den Elektroden auf ein Minimum zu reduzieren. Bei der Ableitung treten dabei in der Regel keine Komplikationen auf, da die Stromdichte an der Elektrode sehr gering ist. Probleme ergeben sich jedoch bei der Stimulation, da hier sehr viel größere Stromdichten auftreten. Dies begünstigt die Entstehung irreversibler Faradayscher Prozesse, die zur Korrosion der Elektrode, zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung und des pH-Werts des Gewebes sowie zur Entstehung von toxischen Substanzen führen können [Robblee & Rose, 1990]. Bei der Auswahl von Elektrodenmaterialien und Stimulationsparametern wird daher besonderes Augenmerk auf die elektrochemische Reversibilität gelegt. Diese setzt voraus, dass alle Prozesse an der Elektrode, die durch einen

elektrischen Puls hervorgerufen werden, durch einen entgegengesetzt gepolten Puls wieder rückgängig gemacht werden können. Die maximale Ladung, die reversibel innerhalb eines Pulses übertragen werden kann, wird als *charge injection capacity* (CIC) bezeichnet und bezogen auf die Oberfläche der Elektrode angegeben. Sie ist abhängig vom Elektrodenmaterial und seiner Struktur, vom Elektrolyten sowie von den Stimulationsparametern (Amplitude, Dauer, Polarität etc.). Die Potentialgrenzen, über die hinaus keine chemische Reversibilität mehr gegeben ist, sind vom verwendeten Elektrodenmaterial und den auftretenden Reaktionen abhängig. Hierbei spielt das sogenannte Wasserfenster eine wichtige Rolle. Der Name rührt daher, dass es beim Verlassen des Fensters zur (irreversiblen) Hydrolyse kommt, wobei gasförmiger Wasserstoff oder Sauerstoff entsteht und sich der pH-Wert an der Grenzfläche ändert [Wise *et al.*, 2004]. Das Wasserfenster kann somit als Potentialbereich angesehen werden, innerhalb dessen die Elektrode weitgehend sicher betrieben werden kann. Zur Bestimmung des Wasserfensters kann beispielsweise die zyklische Voltammetrie (siehe Kapitel 4.3.1.2) eingesetzt werden.

1.2.4 Elektrodenübergangsimpedanz

Die Elektrodenübergangsimpedanz Z ist eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode. Sie gibt den Zusammenhang zwischen einem Wechselstrom $I(t)$, der durch eine Elektrode fließt, und dem Potential $U(t)$, das aufgrund des Stromflusses an der Elektrode anliegt, an:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} \quad \text{Gl. 1.19}$$

Die Elektrodenimpedanz ist abhängig von der Frequenz des anliegenden Signals und kann z.B. mit Hilfe der Impedanzspektroskopie (siehe Kapitel 4.3.1.1) gemessen werden. Da zwischen dem Strom und der Spannung in der Regel eine Phasenverschiebung besteht, handelt es sich bei der Impedanz Z um einen komplexen Wert. Dieser kann entweder in Form eines Nyquist-Diagramms dargestellt werden, in dem der Realteil $\text{Re}(Z)$ gegen den Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ aufgetragen wird, oder als Bode-Diagramm mit dem Betrag $|Z|$ der Impedanz und der zugehörigen Phasenverschiebung φ . Die Abb. 1.6 zeigt beispielhaft die Impedanz einer quadratischen Platinelektrode mit der Fläche 1 cm^2 in Abhängigkeit von der Frequenz. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Frequenz der Betrag der Übergangsimpedanz typischerweise stark abnimmt.

1.2.4.1 Ersatzschaltbilder

Zur Interpretation von gemessenen Impedanzdaten ist es von Vorteil, ein elektrisches Ersatzschaltbild der Elektrodenübergangsimpedanz einzuführen, welches aus verschiedenen elektrotechnischen Komponenten (z.B. Widerstände, Kondensatoren) zusammengesetzt ist und die real gemessene Impedanz möglichst gut abbilden kann. Diese Komponenten repräsentieren verschiedene an der Phasengrenze auftretende Effekte, so dass über eine Bestimmung der charakteristischen Größen dieser Komponenten aus den Messdaten der Einfluss des jeweiligen Effekts quantifiziert werden kann. Im Folgenden sollen einige solcher Modelle vorgestellt werden.

- **Vereinfachtes Ersatzschaltbild**

Im einfachsten elektrischen Modell wird die Phasengrenze als Parallelschaltung aus der Helmholtz-Kapazität C_H und dem Faraday-Widerstand R_F beschrieben, die wiederum mit dem Leitungswiderstand R_L in Reihe geschaltet ist [Bolz *et al.*, 1991]. C_H symbolisiert dabei den kapazitiven Einfluss der Helmholtz-Doppelschicht. R_F dient zur Berücksichtigung von Durchtrittsreaktionen (Faradaysche Prozesse). Durch R_L wird außerdem der Widerstand der Zuleitungen und des Elektrolyten berücksichtigt. Zur vollständigen Beschreibung der elektrischen Eigenschaften der Elektrode muss außerdem eine Spannungsquelle U_{eq} in Reihe zur Impedanz geschaltet werden, um das

Elektrodenpotential im Modell zu integrieren. Das vereinfachte elektrische Ersatzschaltbild der Phasengrenze ist in der Abb. 1.7A dargestellt.

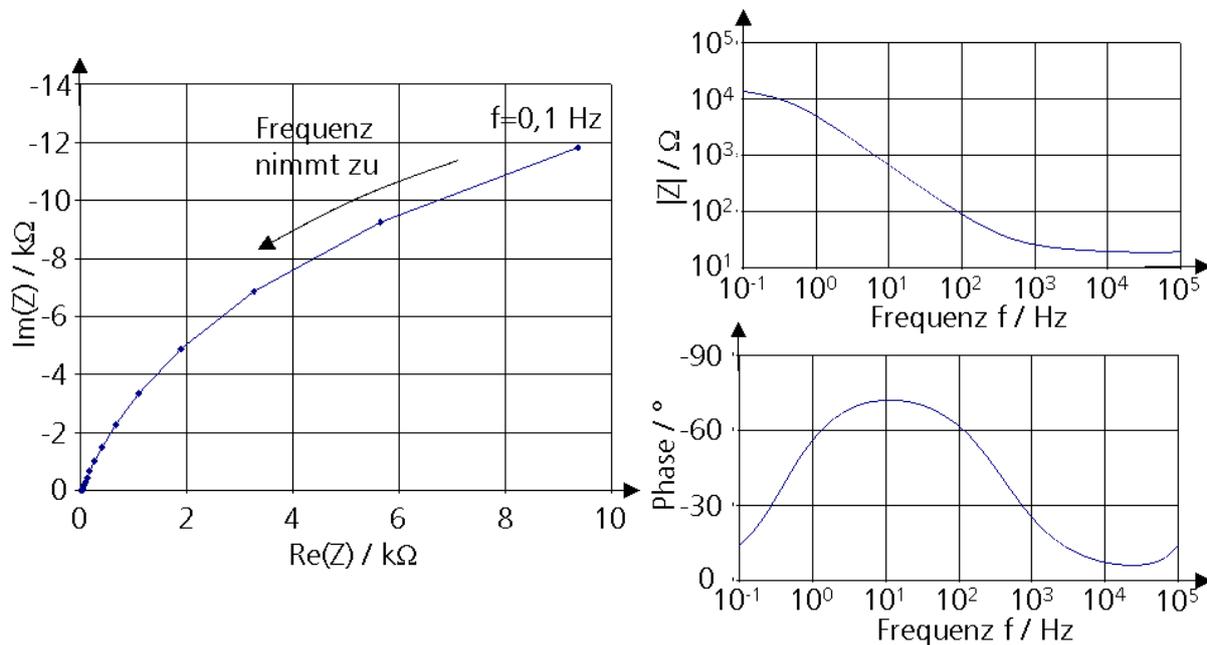


Abb. 1.6: Elektrodenübergangsimpedanz am Beispiel einer quadratischen Platinelektrode ($A=1 \text{ cm}^2$); *links*: Nyquist-Diagramm, Realteil $\text{Re}(Z)$ gegen Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ aufgetragen; *rechts*: Bode-Diagramm mit Betrag $|Z|$ (oben) und Phasenverschiebung φ (unten) der Impedanz.

Mit diesem vereinfachten Modell kann der gemessene Impedanzverlauf einer Elektrode grob angenähert werden. Allerdings ist eine analytische Berechnung der Parameter (siehe z.B. Kapitel 1.2.2 für C_H) sehr schwierig. Auch für komplexere Modelle werden die Parameter daher in der Regel nicht analytisch berechnet, sondern über eine Ausgleichsrechnung so angepasst, dass der Impedanzverlauf gemäß dem Ersatzschaltbild möglichst gut mit der gemessenen Kurve übereinstimmt [Chang *et al.*, 2007].

- **Ersatzschaltbild nach Warburg-Fricke**

Mit dem vereinfachten Ersatzschaltbild kann das diffusionsbedingte, frequenzabhängige Verhalten des Massentransports an der Elektrodengrenzfläche nicht berücksichtigt werden. Um solche Diffusionseffekte zu modellieren, lässt sich keines der klassischen Impedanzelemente aus der Elektrodynamik verwenden. Daher wurde bereits vor mehr als 100 Jahren die Verwendung eines sogenannten Warburg-Elements vorgeschlagen, welches einen frequenzabhängigen Widerstand R_W mit einer frequenzabhängigen Kapazität C_W kombiniert (siehe Abb. 1.7B) [Warburg, 1899]. R_W und C_W sind dabei so definiert, dass sich eine konstante Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung einstellt. Das Modell wurde später von Fricke verallgemeinert [Fricke, 1932]. Er definierte die Impedanz Z_W über ein allgemeines Konstantphasenelement (CPE):

$$Z_W = Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{T(j\omega)^p} \tag{Gl. 1.20}$$

Aus dieser Beschreibung ergeben sich der Betrag und die konstante Phasenverschiebung zu:

$$|Z_{\text{CPE}}| = \frac{1}{T\omega^p}; \quad \varphi = -p\frac{\pi}{2} \tag{Gl. 1.21}$$

Die Parameter T und p hängen von den verwendeten Materialien ab. Für den Spezialfall $p=0,5$ entspricht das Konstantphasenelement dem Warburg-Element. Fricke führte eine Reihe von Experimenten durch und ermittelte Werte für p im Bereich von 0,15-0,32 [Geddes, 1997].

Für sehr niedrige Frequenzen wird das elektrische Verhalten jedoch auch mit diesem Modell nur unzureichend beschrieben. Eine reale Elektrode ist auch für Gleichstrom „durchlässig“, für den Ansatz von Warburg und Fricke geht die Impedanz jedoch für $f \rightarrow 0$ gegen Unendlich.

- **Ersatzschaltbild nach Randles**

Ein weiteres häufig verwendetes Modell wurde von Randles vorgeschlagen [Randles, 1947]. Es basiert auf dem Warburg-Fricke-Modell, welches jedoch um eine Kapazität C_H parallel zum Konstantphasenelement erweitert wurde, um die Helmholtz-Doppelschicht zu modellieren (siehe Abb. 1.7C). Es werden also sowohl kapazitive Umladungen der Phasengrenze als auch diffusionsgesteuerte Faradaysche Prozesse als Ladungsübertragungsmechanismen berücksichtigt (siehe Kapitel 1.2.3). Wie das Warburg-Fricke-Modell berücksichtigt auch das Randles-Modell jedoch keinen Gleichstromfluss.

- **Ersatzschaltbild nach Geddes-Baker**

Um einen Gleichstromfluss über die Elektrodengrenzfläche zu ermöglichen, schlugen Geddes und Baker 1968 vor, die Kapazität C_H im Randles-Modell durch den Faraday-Widerstand R_F zu ersetzen (siehe Abb. 1.7D) [Geddes, 1997]. In einer Variante des Modells ist R_F lediglich zur Kapazität C_W parallel, während R_W wie R_L in Reihe geschaltet ist.

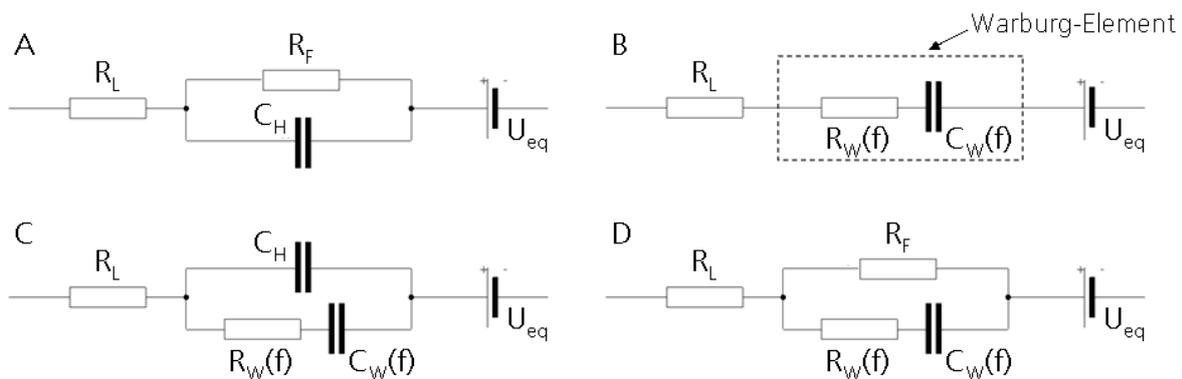


Abb. 1.7: Elektrische Ersatzschaltbilder der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche, A: vereinfachtes Ersatzschaltbild, B: Warburg-Modell, C: Randles-Modell, D: Geddes-Baker-Modell.

- **Sun-Onaral-Modell**

Neben der Modellierung der Elektrodenimpedanz über ein elektrisches Ersatzschaltbild aus frequenzabhängigen passiven Elementen sind in der Literatur auch andere Ansätze zu finden. So entwickelten Sun und Onaral ein Modell, welches auf Methoden der Regelungstechnik und der Systemtheorie basiert [Sun & Onaral, 1983]. Die Impedanz wird hier als Übertragungsfunktion der Form

$$Z(\omega) = \frac{Z_0}{(1 + j\omega T_1)^{m_1} \cdot (1 + j\omega T_2)^{m_2} \cdot \dots \cdot (1 + j\omega T_n)^{m_n}} \quad \text{Gl. 1.22}$$

definiert. Die Zeitkonstanten T_i sowie die Exponenten m_i ($1 \leq i \leq n$) werden dabei so gewählt, dass die resultierende Impedanzkurve möglichst gut an die gemessene Kurve angenähert wird. Im Gegensatz zu den oben genannten Modellen kann die Elektrodenimpedanz über diesen Ansatz beliebig genau beschrieben werden. Darüber hinaus ist auch eine Nachbildung als „realer“ Schaltkreis mit aktiven Komponenten möglich. Somit bietet sich das Modell als Hilfe bei der Gestaltung der Signalverarbeitung für eine Anwendung an. Allerdings fehlt bei diesem Ansatz die Zuordnung der Komponenten zu physikalischen Phänomenen an der Grenzfläche.

1.2.4.2 Stromdichteabhängigkeit der Elektrodenimpedanz

Die elektrische Impedanz einer Elektrode ist stark von der anliegenden Spannung und der über die Phasengrenze fließenden Stromdichte abhängig. So kommt es für größere Stromdichten zu einer Zunahme von Faradayschen Prozessen an der Grenzfläche, da infolge der steigenden elektrischen Anziehungskräfte immer mehr Ionen die Helmholtz-Schicht durchdringen können. Hierdurch sinkt der Faraday-Widerstand R_F . Der Effekt wird dadurch verstärkt, dass die Helmholtz-Schicht mit zunehmender Feldstärke dünner wird [Bolz, 1995a]. Dies führt in Kombination mit der Spannungsabhängigkeit der Helmholtz-Kapazität (siehe Gl. 1.8 und Gl. 1.12) dazu, dass C_H für wachsende Stromdichten zunimmt. Im Rahmen von Untersuchungen zum Einfluss der Stromdichte auf die Elektrodenimpedanz wurde das Konzept der Linearitätsgrenze eingeführt, welche durch die Stromdichte oder Spannung definiert ist, ab der R_F oder C_H (oder entsprechende Größen, je nach verwendetem Ersatzschaltbild) um mindestens 10% von ihrem Wert im linearen Bereich kleiner Signale abweichen [Schwan, 1992].

Im oberen Teil der Abb. 1.8 ist die Stromdichteabhängigkeit der Elektrodenimpedanz am Beispiel einer Platinelektrode ($A=0,5 \text{ mm}^2$) dargestellt [Ragheb & Geddes, 1990]. Der resistive und der kapazitive Anteil an der Elektrodenimpedanz wurden für verschiedene Frequenzen mit Hilfe einer Messbrücke bestimmt. Grundlage dieser Messungen war das Modell nach Warburg und Fricke. Im Diagramm ist außerdem die Linearitätsgrenze nach Schwan eingezeichnet, die mit steigender Frequenz zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass der lineare Bereich einer Elektrode für hochfrequente Ströme größer ist als für niederfrequente Ströme.

Das in der Abb. 1.8 unten gezeigte Diagramm basiert auf Messungen mit Elektroden ($A=0,1 \text{ cm}^2$) aus verschiedenen Metallen (Edelstahl, Rhodium, Platin-Iridium, Platin) [Mayer *et al.*, 1992]. Hier wurde der Faraday-Widerstand R_F gemäß dem vereinfachten Ersatzschaltbild gemessen. Zu diesem Zweck wurde ein konstanter Strom I auf die Elektrode aufgeprägt und gewartet, bis sich die an der Elektrode anliegende Überspannung $\eta(I)$ auf einen konstanten Wert eingestellt hatte (bis sich gemäß dem Modell also die Kapazität C_H vollständig aufgeladen hatte). Der Faraday-Widerstand konnte dann für verschiedene Stromdichten aus der Formel

$$R_F(I) = \frac{\eta(I)}{I} - R_L \quad \text{Gl. 1.23}$$

berechnet werden. R_L wurde als Grenzwert der Impedanz für $f \rightarrow \infty$ angesetzt (siehe Kapitel 1.2.4.3). Aus den Messwerten wurde eine Näherungskurve ermittelt, und über Extrapolation Werte R_{F0} für $I \rightarrow 0$ bestimmt.

Aus dem ermittelten Wert R_{F0} kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung (siehe Gl. 1.17) auch näherungsweise die Austauschstromdichte j_0 ermittelt werden. Mit $\sinh(\xi) \approx \xi$ für $\xi \ll 1$ sowie $\alpha=0,5$ und $R_{F0}=\eta/j_0A$ folgt:

$$j_0 = \frac{j}{2 \sinh\left(\frac{zF\eta}{2RT}\right)} \approx \frac{RTj}{zF\eta} = \frac{RT}{zFAR_{F0}} \quad \text{Gl. 1.24}$$

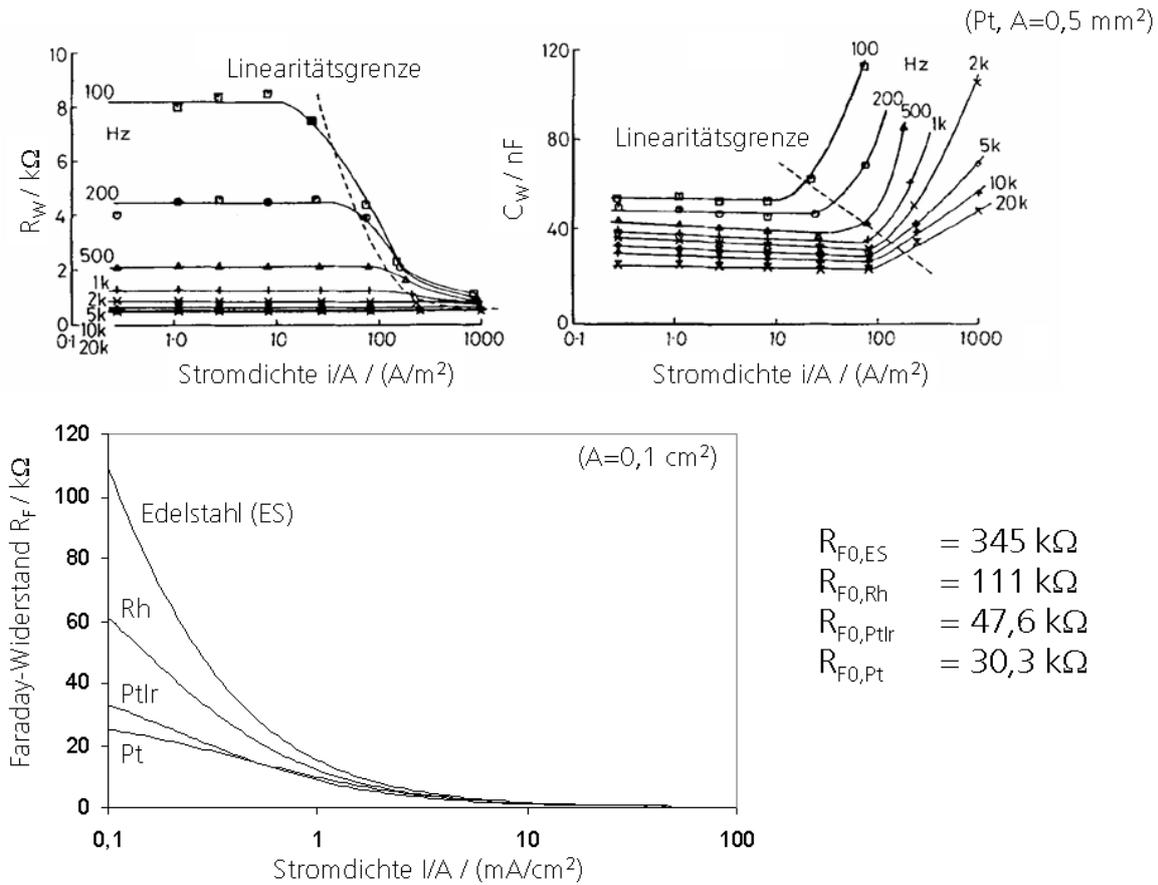


Abb. 1.8: Stromdichteabhängigkeit der Modellparameter im elektrischen Ersatzschaltbild einer Elektrode, oben: $R_W(f)$ und $C_W(f)$ aus dem Warburg-Fricke-Modell bei verschiedenen Frequenzen (Platin) [Ragheb & Geddes, 1990], unten: Faraday-Widerstand R_F aus dem vereinfachten Ersatzschaltbild mit extrapolierten Werten R_{F0} für $I=0$ (verschiedene Metalle) [Mayer *et al.*, 1992].

1.2.4.3 Leitungswiderstand

Alle in diesem Kapitel vorgestellten elektrischen Ersatzschaltbilder der Elektrodenimpedanz beinhalten den Leitungswiderstand R_L (siehe Abb. 1.7). Dieser setzt sich zusammen aus dem Widerstand des Elektrolyten R_S und dem Widerstand der metallischen Zuleitungen R_M . Gemäß dem vereinfachten Ersatzschaltbild und dem Randles-Modell kann der Leitungswiderstand R_L im Impedanzspektrum einer Elektrode (siehe Abb. 1.6) als Grenzwert von $|Z|$ für $f \rightarrow \infty$ abgelesen werden (siehe Abb. 1.7). Wie im Folgenden erläutert wird, wird R_L in erster Linie durch das Elektrodendesign (Gestaltung der Zuleitungen sowie Größe und Form der Elektrodenkontakte) bestimmt. Daher ist der Wert weitgehend unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial und dessen Oberflächenstruktur, und auch der Einfluss der anliegenden Stromdichte kann in der Regel vernachlässigt werden.

- **Elektrolytwiderstand**

Der Elektrolytwiderstand R_S wird auch als Streuwiderstand bezeichnet. Er ist abhängig von der Form und Größe der Elektrode und kann durch Integration über den infinitesimalen Widerstand dR_S einer Elektrolytschicht der Dicke dx im Abstand x von der Oberfläche berechnet werden:

$$R_S = \int_{x=0}^{x=\infty} dR_S = \int_{x=0}^{x=\infty} \rho_E \frac{dx}{A(x)} \quad \text{Gl. 1.25}$$

Hier ist ρ_E der spezifische Widerstand des Elektrolyten und $A(x)$ die Fläche der Elektrolytschicht im Abstand x . Für eine planare runde Elektrode mit dem Radius r ergibt sich damit [Newman, 1966]:

$$R_S = \frac{\rho_E}{4r} \quad \text{Gl. 1.26}$$

Der Streuwiderstand einer planaren rechteckigen Elektrode mit der Länge l und der Breite b kann durch Verwendung von Formfaktoren analog zur Wärmeübertragung in der Thermodynamik berechnet werden [Kovacs, 1994]:

$$R_S = \frac{\rho_E \cdot \ln \frac{4l}{b}}{\pi l} \quad \text{Gl. 1.27}$$

Für die am Fraunhofer-IBMT hergestellten Mikroelektroden (siehe Kapitel 4.1.2) ist außerdem zu berücksichtigen, dass die Elektrodenkontakte im Vergleich zur Substratoberfläche um $5 \mu\text{m}$ abgesenkt sind (siehe Abb. 1.9 am Beispiel einer runden Elektrode). Neben dem Anteil gemäß der Gl. 1.26 (blau schraffiert) muss daher zusätzlich der Widerstand des mit Elektrolyt gefüllten Zylinders (rot schraffiert) berücksichtigt werden.

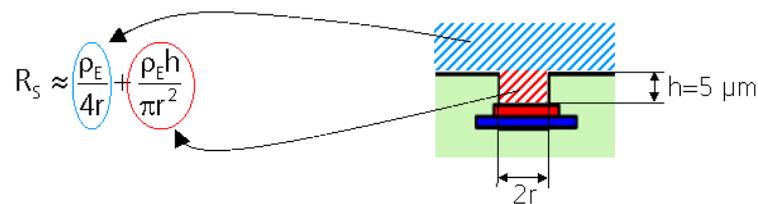


Abb. 1.9: Anteile am Streuwiderstand R_S einer abgesenkten runden Elektrode, die mit dem am Fraunhofer-IBMT verwendeten Prozess hergestellt wurde.

Um den Streuwiderstand exakt anzugeben, muss die in der Abb. 1.9 angegebene Näherungsformel außerdem noch um einen Korrekturterm erweitert werden.

$$R_S = \frac{\rho_E}{4r} + \frac{\rho_E h}{\pi r^2} + h_a \frac{\rho_E}{r} \quad \text{Gl. 1.28}$$

Der Korrekturfaktor h_a ist abhängig vom Verhältnis h/r . Über Abschätzungen wurde gezeigt, dass h_a maximal einen Wert von 0,01-0,02 annimmt [West & Newman, 1991]. Damit ist der Korrekturterm mindestens eine Größenordnung kleiner als der erste Term der Gleichung.

Zwei Besonderheiten des Streuwiderstands R_S im Vergleich zu den anderen in den Ersatzschaltbildern auftauchenden Parametern (z.B. R_f , C_{dl}) sollen an dieser Stelle angesprochen werden:

- R_S ist von der geometrischen Oberfläche der Elektrode abhängig, während die weiteren Parameter von der realen Oberfläche abhängen. Diese reale Oberfläche ist insbesondere bei beschichteten Elektroden aufgrund der hohen Oberflächenrauheit oft deutlich größer als die geometrische Oberfläche.
- Die meisten Parameter stehen in einem linearen Verhältnis zur Elektrodenfläche. So ist etwa die Helmholtz-Kapazität direkt proportional zur Fläche (vgl. Gl. 1.4 und Gl. 1.12), während der Faraday-Widerstand umgekehrt proportional zur Fläche ist (vgl. Gl. 1.24). Im Gegensatz dazu ist der Streuwiderstand umgekehrt proportional

zur charakteristischen Länge der Elektrode (z.B. Radius bei runden Elektroden, siehe Gl. 1.26) und damit zur Wurzel aus der Elektrodenfläche.

- **Widerstand der Zuleitungen**

Die zweite Komponente des Leitungswiderstands R_L ist der Widerstand R_M der metallischen Zuleitungen. Bei den am Fraunhofer-IBMT hergestellten Mikroelektroden ist hier insbesondere der Widerstand der Dünnschicht-Leiterbahnen auf der Elektrodenstruktur von Bedeutung, weil dieser in der Regel groß gegenüber Kabelwiderständen etc. ist. Dieser Widerstand lässt sich einfach aus den geometrischen Abmessungen der Dünnschicht berechnen:

$$R_M = \frac{\rho_M l}{bd} \quad \text{Gl. 1.29}$$

ρ_M ist hier der spezifische Widerstand des für die Leiterbahn verwendeten Metalls, l ist die Länge der Leiterbahn sowie b und d deren Breite und Dicke.

1.3 Elektrodenmaterialien

Im Folgenden sollen einige Werkstoffe und Werkstoffgruppen vorgestellt werden, die für den Einsatz als Elektrodenmaterial in Frage kommen. Dabei bezieht sich der Begriff Elektrodenmaterial auf die Verwendung direkt an der Grenzfläche zwischen technischem und biologischem System. Wie im Kapitel 1.1.2 beschrieben, kommen bei der Entwicklung und Fertigung eines Elektrodensystems noch verschiedene andere Materialien (z.B. Polyimid) zum Einsatz. Hierauf soll an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen werden, da sich die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit auf die elektrisch aktiven Materialien an der Grenzfläche beziehen.

1.3.1 Metalle

Traditionell werden in den meisten Fällen Elektroden aus Metall eingesetzt [Meyer-Waarden, 1985]. Dies ist in erster Linie durch die elektrischen Eigenschaften (gute Leitfähigkeit) begründet. In Abhängigkeit vom Anwendungsbereich kommen dabei verschiedene Metalle zum Einsatz, wobei es sich aufgrund deren Korrosionsbeständigkeit in den meisten Fällen um Edelmetalle handelt [Robblee & Rose, 1990]. Viele Metalle wie Kupfer oder Silber sind jedoch aufgrund der mangelnden Biokompatibilität ungeeignet. Probleme ergeben sich auch bei der Verwendung von Chrom und insbesondere Nickel, auch in Form von Legierungen, aufgrund der allergenen Wirkung dieser Metalle [Geddes & Roeder, 2003].

- **Platin**

Im Bereich der implantierbaren Elektroden sind Platin und dessen Legierungen mit Iridium die am meisten verwendeten und daher auch am besten untersuchten Materialien [Robblee & Rose, 1990]. Es wurde eine Vielzahl an Studien hinsichtlich der Eignung verschiedener Metalle für implantierbare Elektroden durchgeführt, wobei Platin in jeder dieser Untersuchungen als eines der am besten geeigneten Metalle genannt wurde [Geddes & Roeder, 2003]. Aus diesem Grund basiert auch der am Fraunhofer-IBMT verwendete Standardprozess zur Herstellung von Mikroelektroden (siehe Kapitel 4.1.2) auf Elektrodenkontakten aus Platin.

- **Gold**

Gold wird als Material sowohl für Oberflächenelektroden als auch für implantierbare Elektroden eingesetzt. Oberflächenelektroden aus Gold werden z.B. für die EEG-Ableitung eingesetzt [Tallgren *et al.*, 2005]. Problematisch ist hier allerdings die Ableitung extrem langsamer Potentialschwankungen, da diese durch den Einfluss der Elektrodenkapazität (niedrige Zeitkonstante) verzerrt werden [Cooper, 1984]. Im Bereich der implantierbaren Elektroden bietet sich Gold aufgrund seiner guten Biokompatibilität an [Geddes & Roeder, 2003]. Die elektrochemischen Eigenschaften sind gut, reichen allerdings nicht an die von z.B. Platin oder Iridiumoxid heran [Wise *et al.*, 2004].

- **Iridium und Rhodium**

Die Platinmetalle Iridium und Rhodium haben ähnliche Eigenschaften wie Platin. Allerdings haben sie den Vorteil, dass sie nach einer entsprechenden Aktivierung große Ladungen in Form von mehrschichtigen Oberflächenoxiden speichern können (siehe Kapitel 1.2.3). Bei Platinelektroden kann dagegen nur eine Monoschicht aus Platinoxid genutzt werden, die mit jedem Puls gebildet und wieder reduziert wird [Robblee & Rose, 1990]. Daher weisen Elektroden aus Iridiumoxid eine deutlich höhere reversible Ladungsübertragungsgrenze auf als Pt- oder PtIr-Elektroden [Cogan *et al.*, 2005]. Allerdings kann nur ein Teil der hohen Ladungskapazität auch für die Neurostimulation genutzt werden [Beebe & Rose, 1988]. Grund hierfür sind Diffusionsvorgänge, die bei höheren Frequenzen die Geschwindigkeit des Ionentransfers beschränken, so dass die inneren Oxidschichten nicht für eine schnelle Ladungsübertragung genutzt werden können.

- **Unedle Metalle**

Für den Einsatz in implantierbaren Elektroden wurden auch Werkstoffe wie Edelstahl, Kobalt-Nickel-Legierungen, Wolfram, Tantal und Titan untersucht [Robblee & Rose, 1990]. Elektroden aus Edelstahl sowie den Co-Ni-Legierungen bilden eine Passivierungsschicht, wobei die Ladungsübertragung durch Reduktion und Oxidation dieser Oxidschicht erfolgt. Allerdings kommt es bei zu großen anodischen Spannungen zum Durchbruch der Passivierungsschicht und damit zur Elektrodenkorrosion. Außerdem ist die reversible Ladungsübertragungsgrenze relativ niedrig, so dass zur Stimulation große Elektrodenflächen erforderlich sind. Daher sind diese Materialien für den Einsatz in Mikroelektroden wenig geeignet, zumal die Biokompatibilität der Co-Ni-Legierungen fragwürdig ist [Geddes & Roeder, 2003]. Ähnliches gilt für Wolfram-, Tantal- und Titanelektroden, welche aufgrund der auftretenden Oberflächenreaktionen und Impedanzänderungen nicht für die chronische Stimulation verwendet werden können [White & Gross, 1974].

Nadelelektroden aus Edelstahl oder Wolfram werden jedoch häufig zur Stimulation und Ableitung am Muskel verwendet. Für diesen Fall sind sowohl die erforderliche Elektrodenfläche als auch die Amplitude der abgeleiteten Signale deutlich größer als bei neuronalen Mikroelektroden. Daher sind die Anforderungen an die elektrischen Eigenschaften der Elektrode weniger hoch. Edelstahl wird außerdem als Material für Oberflächenelektroden eingesetzt [Godin *et al.*, 1991].

1.3.2 Mikrorauere Metalle und Metallverbindungen

Für implantierbare Mikroelektroden wird häufig die Verwendung sogenannter fraktaler Elektroden angestrebt, welche eine mikrorauere Oberflächenstruktur aufweisen. Hierdurch wird versucht, die reale Oberfläche der Elektrode und damit die Kapazität der Grenzfläche zu maximieren [Bolz & Urbaszek, 2002]. In diesem Kapitel soll außerdem die Silber/Silberchlorid-Elektrode erläutert werden, wobei in diesem Fall die Oberflächenbehandlung in erster Linie zur Verringerung der Polarisierbarkeit durchgeführt wird.

- **Mikroraues Platin**

Bei Platinelektroden werden häufig Techniken zur Vergrößerung der effektiven Oberfläche eingesetzt. Aufgrund der chemischen Inertheit der Platinmetalle ist jedoch ein Ätzen der Oberfläche schwierig. Platin kann zwar unter Verwendung von Königswasser (HNO_3+3HCl) geätzt werden, allerdings ist hiermit kein selektives Ätzen möglich, da auch die Passivierungsschicht und das Substratmaterial zersetzt werden [Kovacs, 1994]. Aus diesem Grund wird eine mikrorauere Platinoberfläche in der Regel durch galvanische Abscheidung hergestellt. Das am häufigsten eingesetzte Verfahren basiert auf einer Lösung von Hexachloroplatinsäure und einem kleinen Anteil einer Bleiverbindung als Elektrolyten [Feltham & Spiro, 1971]. Das Blei begünstigt dabei offenbar die Ausbildung einer feinkörnigen Struktur und erhöht den Coulombschen Wirkungsgrad der Abscheidung durch die Hemmung von Wasserstoffbildung. Aufgrund der schwarzen Farbe der erzeugten Schichten wird das abgeschiedene kolloide Platin auch als Platin-Black bezeichnet. In der Literatur werden außerdem verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, um die Qualität der Schichten weiter zu verbessern. Beispielsweise wird ein kurzzeitiges Umpolen der Elektroden empfohlen [Ferris, 1974]. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben, bei dem sich die Elektrode während der Galvanisierung in einem Ultraschallbad befindet. Der Gedanke hierbei ist, dass sich in einer Form von „natürlicher Selektion“ nur die gut haftenden Partikel an der Elektrode absetzen, die schlecht haftenden dagegen wieder abgesprengt werden. Hierdurch soll sich die Haftung und Qualität der entstehenden Schicht verbessern [Marrese, 1987].

Die Beschichtung von Elektroden mit Platin-Black wird am Fraunhofer-IBMT routinemäßig durchgeführt, um die Elektrodenimpedanz für *in vitro*- und *in vivo*-Studien am Tiermodell zu senken [Staiger *et al.*, 2001]. Für klinische Studien ist das Verfahren aufgrund der Bleihaltigkeit des Elektrolyten allerdings als kritisch zu betrachten, da fraglich ist, ob die entstehende Platinschicht möglicherweise Bleispuren enthält, welche eine toxische Wirkung auf das Gewebe haben. In einer Studie zur Biokompatibilität verschiedener Materialien wurde Platin-Black als „zweifelhaft sicher“ eingestuft, während aufgedampft Platin als „sicher“ kategorisiert wurde [Loeb *et al.*, 1977]. In einer weiteren Studie konnten mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zwar keine Bleispuren auf mit Platin-Black beschichteten Elektroden nachgewiesen werden, jedoch konnte deren Existenz auch nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden. Daher empfehlen die Autoren, den Einsatz von Platin-Black in Humanstudien nach Möglichkeit zu vermeiden [Schüttler *et al.*, 2005].

Eine Alternative zur Abscheidung von Platin, die ohne die Verwendung von Blei auskommt, ist die Galvanisierung aus einer leicht basischen Lösung von Ammoniumhexachloroplatinat [Whalen *et al.*, 2005]. Den Autoren zufolge weisen die entstehenden Schichten auch geringere interne Spannungen auf und sind somit weniger anfällig gegenüber Rissen. Dies gilt insbesondere für dickere Schichten (die untersuchten Schichtdicken lagen im Bereich von 30-195 μm). Allerdings können reproduzierbare Ergebnisse mit diesem Verfahren offenbar nur innerhalb der ersten 48 Stunden nach Ansetzen des Elektrolyten erzielt werden, während der Elektrolyt zur Platin-Black-Erzeugung über Monate gelagert werden kann. Verglichen mit dem Standardverfahren hat die Galvanisierung aus der basischen Lösung somit eindeutige Nachteile im Hinblick auf Handhabung und Wirtschaftlichkeit.

- **Mikroraues Gold**

Durch die Erzeugung einer mikrorauen Oberfläche können die elektrischen Eigenschaften einer Goldelektrode verbessert werden. Eine solche Oberfläche kann beispielsweise durch Ätzen in einer Kaliumtriiodid-Lösung erreicht werden [Kovacs, 1994]. Eine weitere Möglichkeit ist das Galvanisieren von Gold, wobei durch die Verwendung spezieller Prozesse auch sehr geordnete Strukturen erzeugt werden können [Szamocki *et al.*, 2006].

- **Iridiumoxid und Rhodiumoxid**

Elektroden aus Iridiumoxid können über mehrere Verfahren hergestellt werden: durch elektrochemische Aktivierung (*Activated Iridium Oxide Film* – AIROF) [Cogan *et al.*, 2006a], durch thermische Zersetzung eines Iridiumsalzes auf einer Metalloberfläche (*Thermally Prepared Iridium Oxide Film* – TIROF) [Robblee & Rose, 1990], durch galvanische Abscheidung (*Electrodeposited Iridium Oxide Film* – EIROF) [Meyer *et al.*, 2001] oder durch reaktive Kathodenzerstäubung (*Sputtered Iridium Oxide Film* – SIROF) [Cogan *et al.*, 2004]. Die einfachste Methode ist die elektrochemische Aktivierung, bei der eine Iridiumelektrode in einen sauren oder gepufferten neutralen Elektrolyten getaucht und anschließend das elektrische Potential wiederholt zyklisch variiert wird [Robblee & Rose, 1990]. TIROF-Schichten können beispielsweise aus einer Lösung von IrCl_3 bei Temperaturen von 300-550 °C hergestellt werden [Ardizzone *et al.* 1981]. Bei der galvanischen Abscheidung von Iridiumoxid wird häufig ein Elektrolyt aus Dihydrogen-Hexachloroiridat und Oxalsäure verwendet, wobei der pH-Wert über die Zugabe von Kaliumcarbonat auf ~10,5 eingestellt wird [Yamanaka, 1989]. Für das Sputtern von Iridiumoxid wird ein Iridiumtarget verwendet, wobei dem Prozessgas Sauerstoff zugesetzt wird, welcher mit den Metallionen reagiert.

Über elektrochemische Aktivierung können auch Elektroden aus Rhodiumoxid hergestellt werden. Dabei werden Spannungspulse auf eine Rhodiumelektrode in einer Kaliumhydroxidlösung aufgebracht. Die elektrochemischen Eigenschaften einer mit diesem Verfahren hergestellten Elektrode sind vergleichbar mit denen einer AIROF-Elektrode [Kelliher & Rose, 1989].

- **Titannitrid**

Auch Titannitrid wird als Material für Mikroelektroden zur Stimulation eingesetzt [Janders *et al.*, 1996]. Seine elektrochemischen Eigenschaften sind vergleichbar mit Platin oder Iridiumoxid, und durch die Säulenstruktur des Materials kann auch eine große effektive Oberfläche erzeugt werden. Im Vergleich mit Platin hat Titannitrid den Vorteil, dass es besser für den Herstellungsprozess von Siliziumstrukturen geeignet ist, allerdings ist die Biokompatibilität unsicher [Weiland *et al.*, 2002]. TiN-Elektroden werden teilweise zu den kapazitiven Elektroden gezählt [Cogan, 2003], gemäß der im Kapitel 1.3.5 folgenden Definition einer kapazitiven Elektrode ist diese Einordnung jedoch falsch, da TiN ein elektrischer Leiter ist.

- **Silber/Silberchlorid**

Für den Einsatz als Elektrodenmaterial in Implantaten ist Silber ungeeignet, da in verschiedenen Studien eine toxische Wirkung auf das Gewebe festgestellt wurde [Geddes & Roeder, 2003]. Zur Ableitung bioelektrischer Signale mit Oberflächenelektroden werden jedoch sehr häufig Elektroden auf Silberbasis verwendet, die mit einer Schicht aus Silberchlorid (AgCl) überzogen sind. Die Ag/AgCl-Elektrode wurde bereits 1886 von d'Arsonval eingeführt und zeichnet sich durch ihre Stabilität und geringe Polarisierbarkeit aus [Geddes & Roeder, 2001]. Daher wird sie auch häufig als Referenzelektrode verwendet. Grund für die geringe Polarisierbarkeit ist, dass die Elektrodenreaktion auf der Adsorption und Desorption von Chlorionen basiert und die Durchtrittsüberspannung für diesen Prozess sehr niedrig ist [Bolz & Urbaszek, 2002].

Die AgCl-Schicht kann z.B. durch Galvanisierung erzeugt werden. Hierzu wird ein chloridhaltiger Elektrolyt verwendet, beispielsweise eine Kochsalzlösung. Untersuchungen ergaben, dass sich die minimale Elektrodenimpedanz bei einer Galvanisierungsstromdichte von mindestens 5 mA/cm² und einer übertragenen Ladungsmenge im Bereich von 0,1-0,5 C/cm² einstellte [Geddes *et al.*, 1969]. Um die Elektrodenimpedanz noch weiter zu verringern, wurde außerdem eine Technik beschrieben, bei der zunächst eine sehr dicke AgCl-Schicht (>5 C/cm²) aufgebracht wird, welche anschließend in einem Ätzbad teilweise wieder entfernt wird [Grubbs & Worley, 1983]. Die

Abnahme der Elektrodenimpedanz durch die Chlorierung beruht vermutlich auf einer Vergrößerung der effektiven Oberfläche. Wird die AgCl-Schicht jedoch zu dick, erhöht sich die Impedanz wieder aufgrund der geringen Leitfähigkeit von Silberchlorid. Handelsübliche Ag/AgCl-Elektroden zur Messung von Biopotentialen werden häufig durch ein Sinterverfahren hergestellt.

1.3.3 Intrinsisch leitfähige Polymere

Intrinsisch leitfähige Polymere können für verschiedenste Anwendungen genutzt werden [Roth & Schrödner, 2003]. Das erste elektronische Bauteil, das die intrinsische Leitfähigkeit eines organischen Materials ausnutzte, war ein spannungskontrollierter Schalter, der 1974 auf der Basis des Pigments Melanin entwickelt wurde [Meredith *et al.*, 2004]. Der Durchbruch auf dem Gebiet der leitfähigen Polymere kam dann im Jahre 1977 mit der Entdeckung von intrinsisch leitfähigem Polyacetylen [Shirakawa *et al.*, 1977]. In der Folge kam es zu zahlreichen Veröffentlichungen auf diesem Forschungsgebiet an der Grenze zwischen Chemie und Physik, und es gelang, weitere leitfähige Polymere zu synthetisieren. Typischerweise nimmt die elektrische Leitfähigkeit solcher Polymere Größenordnungen von 1-100 S/cm an und liegt damit im Bereich der Halbleiter. Es wurden jedoch vereinzelt auch höhere Leitfähigkeiten erzielt, bis hin zu $4 \cdot 10^5$ S/cm für Polyacetylen, einem Wert in der Größenordnung der Leitfähigkeit von Kupfer [Van Hooren, 1999]. Für die theoretische maximale Leitfähigkeit einer eindimensionalen Polyacetylenkette bei Raumtemperatur wurden Werte von bis zu $1,4 \cdot 10^7$ S/cm errechnet [Pietronero, 1983].

Die hohe Elektronenbeweglichkeit, welche für die Leitfähigkeit solcher Polymere verantwortlich ist, entsteht durch die Ausbildung von delokalisierten π -Elektronensystemen. Diese können entstehen, wenn sich mehrere Atome zu einem Molekül verbinden, und es zu einer Wechselwirkung zwischen den nicht vollständig mit Elektronen besetzten Orbitalen der Atome kommt. Dabei entstehen neue Wahrscheinlichkeitsverteilungen für den Aufenthaltsort der Elektronen, die sogenannten Molekülorbitale [Hering *et al.*, 1992]. Dieser Vorgang wird Hybridisierung genannt.

Das Konzept der delokalisierten π -Elektronensysteme wird im Folgenden kurz am Beispiel eines Benzolrings erläutert. Beim Benzol (C_6H_6) werden die 2s-Orbitale der C-Atome mit jeweils zwei 2p-Orbitalen zu je drei planar angeordneten sp^2 -Orbitalen kombiniert (in der Abb. 1.10 blau dargestellt). Diese sp^2 -Orbitale überlappen sich entweder mit dem einfach besetzten 1s-Orbital eines H-Atoms (rot in der Abb. 1.10) oder mit einem sp^2 -Orbital eines weiteren C-Atoms, wobei sogenannte σ -Bindungen vom Typ $H(1s)-C(sp^2)$ oder $C(sp^2)-C(sp^2)$ entstehen. σ -Bindungen zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Orbitale rotationssymmetrisch zur Bindungsachse sind, im Gegensatz zu den sogenannten π -Bindungen, bei denen diese Rotationssymmetrie nicht gegeben ist. Die nicht hybridisierten $2p_z$ -Orbitale der C-Atome (violett gekennzeichnet), welche senkrecht zur Molekülebene liegen, sind mit je einem Elektron besetzt. Somit ist die Entstehung von insgesamt drei π -Bindungen aus je zwei Elektronen möglich, so dass sich in der Strukturformel Einfach- und Doppelbindungen abwechseln. Energetisch günstiger kann jedoch auch der Fall eines delokalisierten Systems sein, bei dem die 6 π -Elektronen keiner spezifischen Bindung zugewiesen sind. Ihre Wellenfunktionen sind dann über den gesamten Ring delocalisiert (delocalisiertes π -Elektronensystem, siehe Abb. 1.10).

In Polymeren mit delokalisierten π -Elektronensystemen entstehen durch die Überlappung der p-Orbitale π -Molekülorbitale, die sich über die gesamte Polymerkette erstrecken und innerhalb derer sich Elektronen bewegen können. Eine isolierte, unendlich lange Polymerkette sollte daher eine gute Elektronenbeweglichkeit und somit auch eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen. In der Realität kommt es jedoch zu einer Separierung der Elektronen, so dass alternierende Einfach- und Doppelbindungen entstehen (Peierls-Verzerrung). Zwei Atomrümpfe, die durch eine Doppelbindung verbunden sind, stehen dabei näher beieinander als solche, die durch eine Einfachbindung verbunden sind (siehe Abb. 1.11 am Beispiel von trans-Polyacetylen). Dies hat zur Folge, dass keine elektrische Leitung mehr möglich ist. Die Ursache der Peierls-Verzerrung ist eine Kopplung der Wellenfunktionen der π -Elektronen mit Gitterschwingungsmoden, den Phononen [Rehahn, 2003].

Dieses Phänomen ist temperaturabhängig. Niedrigere Temperaturen begünstigen die Peierls-Verzerrung, während diese durch hohe Temperaturen unterdrückt werden kann. Hierfür sind allerdings mehrere 1000°C erforderlich, ein Wert, der weit über der Zersetzungstemperatur des Polymers liegt. Daher ist trans-Polyacetylen im Grundzustand ein Isolator oder ein schlechter Halbleiter.

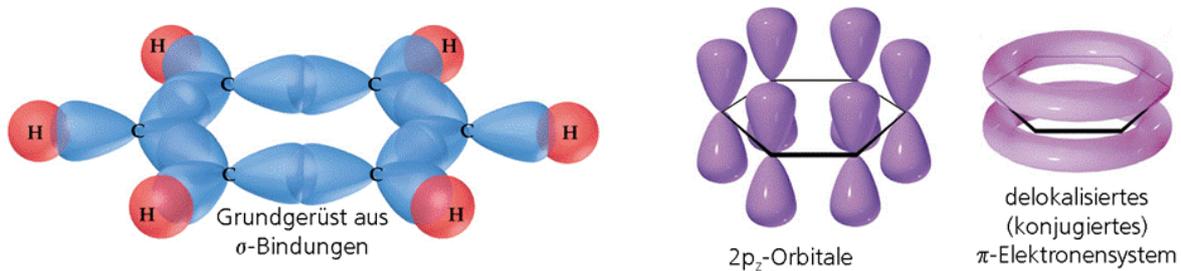


Abb. 1.10: Ausbildung eines delokalisierten π -Elektronensystems am Beispiel von Benzol. Durch die Überlappung der sp^2 -hybridisierten Molekülorbitale bildet sich ein Grundgerüst aus σ -Bindungen. Die Elektronen der nicht hybridisierten $2p_z$ -Orbitale sind über den gesamten Ring beweglich und bilden ein delokalisiertes π -Elektronensystem [Hill & Petrucci, 2001; Bruice, 2004].



Abb. 1.11: Elektronensystem von Polyacetylen (a : mittlerer Atomabstand); *links*: delokalisiert; *rechts*: alternierende Einfach- und Doppelbindungen.

Um ein konjugiertes Polymer leitfähig zu machen, muss eine Oxidation oder eine Reduktion vorgenommen werden, die die Ausbildung von Defektzuständen und dadurch eine lokale Unterdrückung der Peierls-Verzerrung bewirkt. Dies kann entweder durch einen elektrochemischen Prozess oder durch den Einsatz chemischer Elektronenakzeptoren oder -donatoren erfolgen [Van Hooren, 1999]. In Analogie zur Halbleitertechnik wird dieser Vorgang auch als Dotierung bezeichnet, wobei sich die zugrundeliegenden Mechanismen deutlich unterscheiden. Diese Unterschiede zeigen sich z.B. am Dotierungsgrad, welcher bei Polymeren in der Größenordnung von mehreren Prozent liegt, verglichen mit einigen Millionstel bei Halbleitern [Brédas, 1986].

1.3.3.1 Beispiele für intrinsisch leitfähige Polymere

Im Laufe der Jahre wurde eine Reihe verschiedener intrinsisch leitfähiger Polymere synthetisiert. Für den Einsatz in der Neuroprothetik bieten sich hierbei insbesondere Polypyrrol (PPy) und Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) an.

- **Polypyrrol (PPy)**

Der Name Pyrrol ist ein aus den Wörtern *pyros* (griech.: Feuer) und *oleum* (lat.: Öl) zusammengesetzter Begriff. Pyrrol (C_4H_5N) konnte erstmals 1834 aus Steinkohlenöl synthetisiert werden [Runge, 1834]. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts werden Pyrrol und seine Derivate chemisch polymerisiert [Van Hooren, 1999]. Die Polymerisation verläuft über eine Oxidation von Pyrrol zu einem Radikalkation, das dann mit einem anderen Radikalkation dimerisiert. Anschließend kommt es zur Rearomatisierung, wobei zwei Protonen abgegeben werden. Das entstandene Dimer kann

dann mit weiteren Pyrrol-Monomeren reagieren, so dass sich eine Polymerkette aufbaut. Typische Kettenlängen liegen im Bereich von 100-1000 Pyrrolmolekülen [Sadki *et al.*, 2000].

Die Struktur von Polypyrrol ist in der Abb. 1.12A gezeigt. Es wird ersichtlich, dass die Pyrrolringe im Idealfall über α -Verknüpfungen zwischen dem 2. und dem 5. Kohlenstoffatom verbunden sind [Diaz *et al.*, 1981]. Dies wurde aus chemischen Versuchen mit 2-monosubstituierten und 2,5-disubstituierten Pyrrolmolekülen geschlossen [Diaz & Bargon, 1986]. Allerdings konnten auch α - β -Verknüpfungen (z.B. 4,5-Verknüpfungen) nachgewiesen werden [Clarke *et al.*, 1983]. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen „Fehlverknüpfung“, die eine Vernetzung zur Folge hat, wird mit zunehmender Kettenlänge größer, da das Verhältnis von 2,5-Positionen zu 3,4-Positionen kleiner wird. [Van Hooren, 1999].

Polypyrrol ist aufgrund seiner chemischen und thermischen Stabilität sowie seiner leichten Verarbeitbarkeit ein interessanter Werkstoff in der Polymerchemie [Anuar *et al.*, 2004]. Es können Leitfähigkeiten von über 100 S/cm erreicht werden [Street, 1986].

- **Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT)**

Poly-3,4-ethylendioxythiophen (abgekürzt PEDOT) wurde Ende der 80er Jahre von Wissenschaftlern der Bayer AG entwickelt [Heywang *et al.*, 1990]. Es basiert auf Polythiophen, weswegen zunächst kurz der Aufbau dieses Grundpolymers beschrieben wird.

Polythiophen entsteht durch die Polymerisation von Thiophen (C_4H_4S) und ist ähnlich aufgebaut wie Polypyrrol. Als „Fremdatom“ im Kohlenstoffring ist hier jedoch Schwefel anstelle von Stickstoff eingebaut (siehe Abb. 1.12B). Die Polymerisation von Thiophen verläuft nach dem gleichen Prinzip wie bei Pyrrol [Tourillon, 1986]. Polythiophene zeichnen sich durch eine relativ hohe Stabilität und eine strukturelle Vielfältigkeit aus [Jin *et al.*, 2002]. Ihre Leitfähigkeit liegt im Bereich von 0,02-100 S/cm, abhängig von den Umgebungsbedingungen [Roncali, 1992]. Wie beim Polypyrrol kann es jedoch auch beim Polythiophen zu Bildung von α - β -Verknüpfungen kommen, die die elektrischen Eigenschaften verschlechtern.

Der Ansatz bei der Entwicklung von PEDOT war daher, durch das „Anheften“ eines Ethylenradikals über zwei Sauerstoffatome an die 3. und 4. Position des Thiophenrings die Entstehung unerwünschter α - β - und β - β -Verknüpfungen zu verhindern, so dass die Vernetzung lediglich durch Verknüpfungen an der 2. und 5. Position erzielt wird (siehe Abb. 1.12C) [Groenendaal *et al.*, 2000]. Das Monomer 3,4-ethylendioxythiophen (EDOT) hat die Strukturformel $C_6H_6O_2S$.

Im Vergleich zu anderen leitfähigen Polymeren weist PEDOT sehr gute Eigenschaften auf: Es hat eine deutlich höhere chemische Langzeitstabilität, ist temperaturstabil bis 280°C und zeigt eine wesentlich geringere toxische Wirkung [Karabulut, 2004]. Die elektrische Leitfähigkeit erreicht Werte von ca. 300 S/cm [Groenendaal *et al.*, 2000]. Nachteilig ist allerdings die schlechte Löslichkeit. Dieses Problem kann durch die Verwendung eines wasserlöslichen Polyelektrolyts, z.B. Polystyrolsulfonat (PSS), umgangen werden, das bei der Polymerisation als Dotiersubstanz zugesetzt wird. Das Ergebnis (PEDOT/PSS) ist ein wasserlösliches Polyelektrolytsystem mit sehr guter Stabilität und einer Leitfähigkeit von ca. 10 S/cm. Die Bayer AG, die das Patent für das Produkt hält, vertreibt PEDOT unter dem Markennamen Baytron.

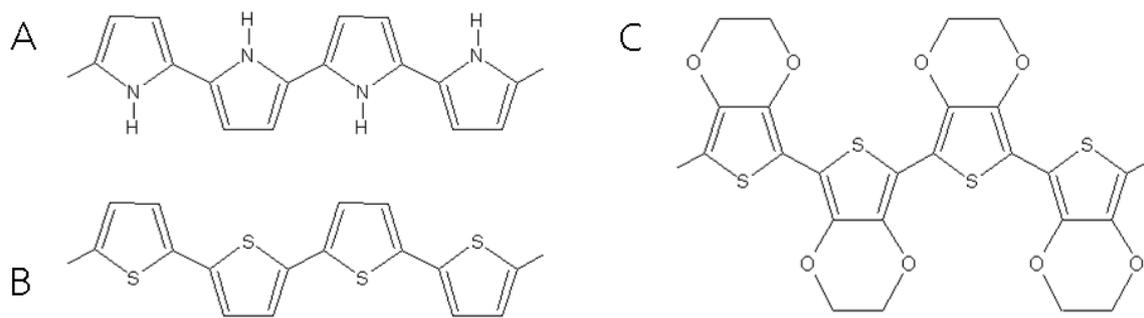


Abb. 1.12: Struktur von Polypyrrol (A), Polythiophen (B) und PEDOT (C).

• Weitere leitfähige Polymere

Neben den oben beschriebenen Polymeren wurden weitere leitfähige Polymere hergestellt, darunter Polyacetylen, Polyparaphenylen (PPP), Polyphenylenvinylen (PPV) sowie Polyanilin. Die Struktur dieser Polymere ist in der Abb. 1.13 dargestellt.

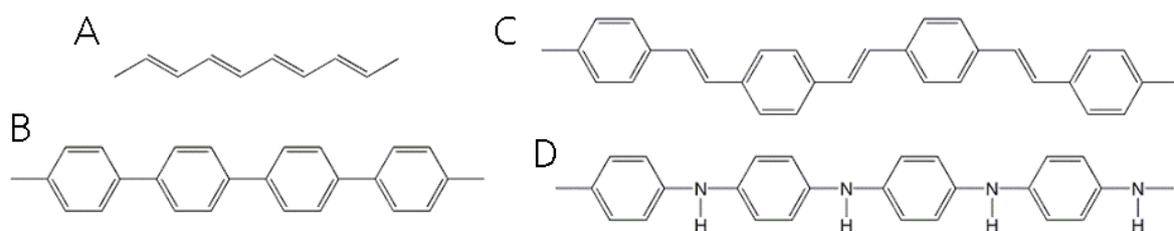


Abb. 1.13: Struktur von Polyacetylen (A), PPP (B), PPV (C) und Polyanilin (D).

Polyacetylen weist ein konjugiertes π -Elektronensystem auf, welches entlang einer ebenen, zickzackförmigen Struktur verläuft [Bott, 1986]. Es können hohe Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 10^3 - 10^5 S/cm erzielt werden [Van Hooren, 1999]. Als Hauptproblem bei der Nutzung von leitfähigem Polyacetylen ist jedoch dessen Instabilität zu nennen. Das Polymer zersetzt sich relativ schnell beim Kontakt mit Luft, so dass eine Anwendung z.B. in hermetisch dichten Batterien möglich ist, das Material jedoch als Elektrode für den medizinischen Einsatz ausscheidet [Ellis, 1986].

Polyparaphenylen (PPP) wurde zunächst als temperaturbeständiges Polymer synthetisiert, bevor 1979 erstmals leitfähige Komplexe erzeugt werden konnten [Bott, 1986]. PPP ist im Vergleich zu Polyacetylen aufgrund seines höheren Ionisierungspotentials stabiler gegenüber Umwelteinflüssen. Es können Leitfähigkeiten von bis zu 400 S/cm erzielt werden [Hauf, 1992]. Allerdings ist die Verarbeitung von PPP mittels chemischer Polymerisation relativ kompliziert, da das Polymer in Pulverform gewonnen wird. Die Leitfähigkeit von elektrochemisch polymerisierten Schichten aus PPP ist deutlich geringer [Kvarnström & Ivaska, 1997].

Polyphenylenvinylen (PPV) ist aufgrund seiner Fähigkeit zur Elektrolumineszenz und seiner hohen Stabilität ein vielversprechendes Material für organische optoelektronische Anwendungen wie Leuchtdioden [Herold *et al.*, 1996]. Dieses Material darf jedoch nicht in Kontakt mit Sauerstoff geraten, da sich in diesem Fall Sauerstoffradikale bilden, die das Polymer angreifen und degradieren [Janssen *et al.*, 2002].

Leitfähiges Polyanilin kann auch in großen Mengen relativ kostengünstig synthetisiert werden und kommt daher häufig in Batterien oder Leuchtdioden sowie als Korrosionsschutz zum Einsatz. Die Anwendung von Polyanilin in medizintechnischen Anwendungen ist allerdings aus Gründen der Biokompatibilität problematisch, da es durch Verunreinigungen mit Benzidin zu toxischen Reaktionen kommen kann [Groenendaal *et al.*, 2000].

1.3.3.2 Synthetisierung intrinsisch leitfähiger Polymere

Intrinsisch leitfähige Polymere werden in der Regel als dünne Schicht auf einem Substrat synthetisiert. Dabei können zwei grundlegende Möglichkeiten unterschieden werden: die chemische und die elektrochemische Polymerisation [Sadki *et al.*, 2000]. Die chemische Polymerisation kann wiederum untergliedert werden in die Massenpolymerisation und die Oberflächenpolymerisation [Malinauskas, 2001].

Bei der Massenpolymerisation wird der Monomerlösung ein relativ starkes Oxidationsmittel (z.B. Ammoniumperoxydisulfat, Eisenionen, Wasserstoffperoxid) zugefügt. Dadurch entstehen sehr reaktive Zwischenprodukte (Kationenradikale), die mit Monomermolekülen zu Dimeren, Oligomeren und schließlich zu festen, unlöslichen Polymerketten reagieren. Die Geschwindigkeit des Polymerisationsvorgangs hängt von vielen Variablen wie dem Oxidationsmittel und der Konzentration ab. Zur Beschichtung von Oberflächen ist diese Form der Polymerisation weniger geeignet. Durch eine zweckmäßige Wahl der Reaktionsparameter kann der Prozess jedoch so optimiert werden, dass akzeptable Polymerfilme auf Substraten entstehen [Saurin & Armes, 1995]. Die Oberflächenpolymerisation findet direkt auf der Oberfläche eines Substrats statt. Dabei wird diese zunächst entweder mit dem Monomer oder einem Oxidationsmittel angereichert. Das Substrat wird anschließend in eine Lösung gebracht, die den jeweils anderen dieser beiden zur Polymerisation erforderlichen Stoffe enthält. Der Vorteil im Vergleich zur Massenpolymerisation ist dabei, dass die Polymerisation fast ausschließlich an der Oberfläche stattfindet. Allerdings kann die Methode nur für Substratmaterialien angewandt werden, die sich in einem separaten Prozessschritt mit dem jeweiligen Monomer oder Oxidationsmittel beschichten oder anreichern lassen. Anwendungsbereich der chemischen Polymerisation intrinsisch leitfähiger Polymere ist die Beschichtung von Polymeren, Glas, Metalloxiden, Textilfasern oder Ionenaustauschermembranen [Malinauskas, 2001]. Insbesondere bei der Beschichtung von Substraten aus nicht leitfähigen Materialien kommt der chemischen Polymerisation eine große Bedeutung zu, da die elektrochemische Polymerisation hier nicht möglich ist.

Die elektrochemische Polymerisation kann anodisch oder kathodisch erfolgen, wobei in der Regel der anodische Weg gewählt wird [Nguyen, 2003]. Die anodische Elektropolymerisation intrinsisch leitfähiger Polymere weist gegenüber den anderen Synthesemöglichkeiten zahlreiche Vorteile auf: es ist kein Katalysator erforderlich, die Polymerisation erfolgt direkt auf die Oberfläche des Substrats (Elektrode), die Schichtdicke kann über die übertragene Ladungsmenge einfach kontrolliert werden, und das Aufwachsen des Films kann während des Prozesses z.B. durch elektrochemische Methoden überwacht und charakterisiert werden [Roncali, 1992]. Zur Beschichtung von Elektroden wird daher in der Regel dieses Verfahren eingesetzt.

Das Substrat wird dabei in eine Elektrolytlösung gebracht, in der neben dem Monomer außerdem ein Dotiermittel gelöst ist. Für medizintechnische Anwendungen wird hier häufig Polystyrolsulfonat (PSS) eingesetzt, da es eine ausreichende Stabilität und Biokompatibilität aufweist [Schmidt *et al.*, 1997]. Als Lösungsmittel kann z.B. Wasser oder Acetonitril (für PEDOT, dessen Monomer eine relativ geringe Wasserlöslichkeit besitzt) verwendet werden [Cui & Martin, 2003b]. Ähnlich wie bei der chemischen Polymerisation werden auch hier zunächst die Monomere oxidiert, wodurch sich Kationenradikale bilden. Dies geschieht nun jedoch ausschließlich an der Elektrodenoberfläche (durch Elektronenübergang an der Anode). Die Radikale reagieren zu Oligomeren und Polymerketten, wobei die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, so dass das Polymer einen Film auf der Anodenoberfläche bildet. Um die elektrische Neutralität zu wahren, werden in den Polymerfilm außerdem negativ geladene Gegenanionen des Dotiermittels eingebaut. Die

Geschwindigkeit der Polymerisation ist abhängig von der Stromdichte. Die Morphologie der Polymerschicht wird durch die Wahl der Gegenanionen sowie durch die Schichtdicke bestimmt [Cooper *et al.*, 1993]. Bei der Elektropolymerisation ist außerdem die Stromdichte und die an der Elektrode anliegende Spannung von Bedeutung. Bestimmte Polymere, z.B. Polypyrrol, degradieren unter Einwirkung eines zu hohen anodischen Potentials zu ihrer überoxidierten Form. Diese kann eine hervorragende Semipermeabilität für Kationen aufweisen, die elektrische Leitfähigkeit geht jedoch verloren [Hsueh & Brajter-Toth, 1994].

Die Bestimmung der Menge des abgeschiedenen Polymers über die übertragene Ladung soll im Folgenden am Beispiel von Polypyrrol kurz beschrieben werden. Für jedes Monomer, das in den Film eingebaut wird, werden insgesamt 2 H-Atome freigesetzt. Diese werden gespalten in 2 Protonen, die in die Lösung übergehen, und 2 Elektronen, die an die Anode abgegeben werden. Zusätzlich hierzu wird das entstehende Polypyrrol oxidiert. Bei der Oxidation (p-Dotierung) von Polypyrrol werden ungefähr 30% der Monomereinheiten oxidiert, so dass pro Pyrrolmonomer weitere 0,3 Elektronen an die Anode abgegeben werden. Für Polypyrrol werden also pro abgeschiedener Monomereinheit 2,3 Elektronen übertragen. Dies entspricht einer Ladungsmenge von $3,7 \cdot 10^{-19}$ C. Um eine Schichtdicke von 1 μm zu erreichen, ist laut Literatur eine übertragene Ladungsmenge von 0,2-0,4 C/cm^2 erforderlich, wobei der Wert starken Schwankungen unterliegen kann [Pickup, 1999]. Für PEDOT finden sich, möglicherweise aufgrund der etwas größeren Monomermoleküle, etwas niedrigere Zahlen. Für LiClO_4 -dotiertes PEDOT wurden Werte von 0,1-0,35 C/cm^2 pro μm Schichtdicke gemessen, wobei die erforderliche übertragene Ladung mit ansteigender Schichtdicke zunahm [Yang & Martin, 2006].

1.3.4 Gefüllte Polymere

Untersuchungen zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polymeren werden bereits seit Jahrzehnten durchgeführt. Schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde an Substanzen mit metallischen Eigenschaften geforscht, die sich teilweise aus nichtmetallischen Elementen zusammensetzen [McCoy & Moore, 1911]. Auf diese Weise erhoffte man sich, die Vorteile von Metallen und Kunststoffen kombinieren zu können.

Auf verhältnismäßig einfache Weise können leitfähige Polymere erzeugt werden, indem man gewöhnlichen nichtleitenden Kunststoffen leitende Partikel zufügt. Hierfür bieten sich beispielsweise Ruß, Graphit oder Metall in Fasern-, Plättchen- oder Pulverform an. Ein häufig eingesetzter Füllstoff ist Silber, da hier die an der Metalloberfläche entstehende Oxidschicht im Gegensatz zu anderen Stoffen wie Kupfer oder Aluminium eine gute Leitfähigkeit aufweist [Hvims & Rønsberg, 2002]. Verbundwerkstoffe aus Polymeren und leitenden Partikeln zeichnen sich neben ihren verhältnismäßig guten mechanischen und elektrischen Eigenschaften auch durch ihre einfache Verarbeitung und Formgebung aus. Als Nachteil ist allerdings die durch die ungleichmäßige Verteilung der leitfähigen Partikel verursachte Inhomogenität anzusehen. Um einen leitfähigen Stoff zu erhalten, muss der Anteil der leitfähigen Partikel groß genug sein, dass diese sich innerhalb des Materialvolumens berühren und somit Brücken für den elektrischen Strom bilden können.

In der Medizintechnik existieren einzelne Ansätze zur Verwendung von leitfähigen Elastomeren für implantierbare Mikroelektroden [Matsukawa *et al.*, 2003]. Hauptsächlich konzentrieren sich die Anwendungen aber auf den Bereich der Oberflächenelektroden. Hierbei werden insbesondere gefüllte Elastomere und Polymerschäume verwendet, deren mechanische Eigenschaften einen guten Hautkontakt bei erhöhtem Tragekomfort gewährleisten [Gruetzmann *et al.*, 2007]. Im Idealfall können diese Elektroden ohne die Verwendung von Elektrolyt- oder Hydrogelen eingesetzt werden, was bei ausreichender Langzeitstabilität auch die Anwendung in kontinuierlichen Überwachungssystemen ermöglicht.

1.3.5 Andere Materialien

Im Folgenden werden einige weitere Materialien und Ansätze vorgestellt, welche für medizintechnische Elektroden erprobt wurden und keiner der zuvor genannten Gruppen zugeordnet werden können.

- **Kohlenstoff-Nanoröhren**

Im Jahre 1985 wurde erstmals von sogenannten Fullerenen berichtet [Kroto *et al.*, 1985]. Dabei handelt es sich um käfigartige Strukturen aus Kohlenstoff, die sich aus sechseckigen und fünfeckigen Flächen zusammensetzen. Diese Entdeckung führte einige Jahre später zur Entwicklung von Kohlenstoff-Nanoröhren (*carbon nanotubes*, CNTs) [Iijima, 1991]. CNTs bestehen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die jeweils drei Bindungspartner haben (sechseckige Waben). Damit entspricht die Struktur einer zu einer Röhre gerollten Graphitebene. Die elektrischen Eigenschaften einer CNT hängen stark vom sogenannten Chiralvektor ab, welcher ein Maß für die Verdrehung der gerollten Graphitebene ist [Burtscher, 2005]. Werden Nanoröhren ohne einen bestimmten Vorzugschiralvektor synthetisiert, sollte ein Drittel von ihnen metallische Eigenschaften aufweisen, was auch in Experimenten bestätigt werden konnte [Wildöer *et al.*, 1998].

Kohlenstoff-Nanoröhren bieten sich für eine Vielzahl von Anwendungen an [Ajayan & Zhou, 2001]. Auch der Einsatz für Elektroden in der Neuroprothetik wurde bereits untersucht. Häufig werden die Nanoröhren dabei über chemische Gasphasenbeschichtung (CVD) direkt auf dem Substrat erzeugt [Wang *et al.*, 2006a]. Hierfür sind jedoch in der Regel hohe Temperaturen erforderlich, die mit dem zur Herstellung von Polyimidstrukturen eingesetzten Prozess nicht kompatibel sind, da die Glasübergangstemperatur des Polyimids bereits im Bereich von 400 °C liegt [Stieglitz *et al.*, 2000]. Zwar werden mittlerweile auch neue Prozesse untersucht, mittels derer Kohlenstoff-Nanoröhren bei niedrigeren Temperaturen (~120 °C) über plasmagestützte CVD abgeschieden werden können [Hofmann *et al.*, 2004], jedoch stellt dieses Verfahren zum einen hohe Anforderungen an die Gerätetechnik, zum anderen wird als Katalysator Nickel eingesetzt, was für den Einsatz in medizinischen Implantaten die potentielle Gefahr einer allergenen Reaktion birgt [Geddes & Roeder, 2003]. Als Alternative zur Abscheidung von Kohlenstoff-Nanoröhren bei Raumtemperatur werden in der Literatur galvanische Prozesse vorgestellt [Abe *et al.*, 2005]. Eine weitere Möglichkeit ist die Integration der Nanoröhren in eine Schicht aus intrinsisch leitfähigen Polymeren, welche über Elektropolymerisation erzeugt wird [Kmecko *et al.*, 2006]. Darüber hinaus wird die Erzeugung von Schichten durch das Eintauchen von Substraten in eine Dispersion aus Kohlenstoff-Nanoröhren beschrieben [Du & Pan, 2004].

- **Leitfähige Textilien**

Für Systeme zur Langzeitüberwachung, beispielsweise von Risikopatienten, wurde auch der Einsatz von Oberflächenelektroden aus leitfähigen Textilien untersucht. Diese entstehen durch das Einarbeiten von Metallfäden (meist aus Silber oder Edelstahl) in textiles Gewebe [Axisa *et al.*, 2005; De Rossi *et al.*, 2003; Ottenbacher *et al.*, 2004]. Die leitfähigen Fasern werden dabei z.B. durch Sticken, Weben oder Stricken mit den Textilien verbunden [Catrysse *et al.*, 2004]. Hierdurch können beispielsweise Elektroden zur kontinuierlichen EKG-Messung in Kleidungsstücke oder auch in Bettwäsche [Ishijima, 1997] integriert werden. Allerdings ist die Signalqualität solcher Elektroden häufig nicht mit der von konventionellen Ag/AgCl-Klebeelektroden vergleichbar, da Variationen im Anpressdruck und Relativbewegungen zwischen Elektrode und Haut häufig zu starkem Rauschen führen [Ottenbacher *et al.*, 2004]. Textile Elektroden wurden auch bereits zur oberflächlichen funktionellen Elektrostimulation eingesetzt [Kirstein *et al.*, 2003].

- **Materialien für kapazitive Elektroden**

Sowohl zur Nervenstimulation als auch für die Ableitung bioelektrischer Signale wurden sogenannte kapazitive Elektroden untersucht, welche eine Isolationsschicht zwischen dem Metall und dem Gewebe aufweisen. Für die Stimulation sind kapazitive Elektroden prinzipiell ideal, da keine Faradayschen Reaktionen an der Oberfläche auftreten und die Ladung ausschließlich kapazitiv übertragen wird. Als Materialien für kapazitive Elektroden können z.B. Titan oder Tantal mit einer isolierenden Oxidschicht (Ti/TiO_2 oder $\text{Ta/Ta}_2\text{O}_5$) verwendet werden. Allerdings kann die effektive Oberfläche von kapazitiven Mikroelektroden nicht in dem Maß vergrößert werden, wie es z.B. bei Platinelektroden durch die Beschichtung mit mikrorauen Materialien möglich ist [Robblee & Rose, 1990]. Aus diesem Grund können kapazitive Mikroelektroden nicht mit konventionellen leitfähigen Mikroelektroden konkurrieren [Rose *et al.*, 1985].

Ein entscheidender Vorteil kapazitiver Oberflächenelektroden für die Messung bioelektrischer Signale ist die Tatsache, dass kein direkter Kontakt der Elektrode zur Haut erforderlich ist, da die Isolationsschicht auch z.B. aus Luft bestehen kann. Somit wird auch die berührungslose Messung von bioelektrischen Signalen möglich. Kapazitive Elektroden weisen daher im Vergleich zu gewöhnlichen Elektroden eine hervorragende Biokompatibilität auf [Harland *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2008]. Dies ermöglicht auch den Einsatz von Elektrodenmaterialien, die aufgrund mangelnder Biokompatibilität oder schlechter elektrochemischer Eigenschaften für gewöhnliche resistive Elektroden nicht in Frage kommen. So wurden beispielsweise kapazitive EKG-Elektroden aus mit PTFE (Polytetrafluorethylen) überzogenem Kupfer in einen Toilettensitz integriert [Kim *et al.*, 2004b]. Üblicherweise wird für solche Elektroden eine möglichst große Kapazität angestrebt, was durch eine hohe Dielektrizitätskonstante des Isolationsmaterials sowie eine dünne Isolationsschicht erreicht werden kann. Allerdings existieren auch Ansätze, die die Verwendung von Elektroden mit niedriger Kapazität für die Ableitung empfehlen [Brun Del Re & Batkin, 2002].

Die Forschung im Bereich der kapazitiven Elektroden ist weniger auf die Optimierung des Elektrodenmaterials ausgerichtet, da dies ohnehin durch die Isolationsschicht vom Körper getrennt ist. Einen weitaus größeren Einfluss hat dagegen die Elektronik zur Verarbeitung der gemessenen Signale. Zur Messung bioelektrischer Signale mit kapazitiven Elektroden sind Signalverarbeitungssysteme mit extrem hohen Eingangsimpedanzen (bis zu $10^{15} \Omega$) erforderlich, um eine ausreichende Amplitude des Messsignals zu gewährleisten [Prance *et al.*, 2000]. Auch müssen solche Messungen in der Regel in speziellen, geschirmten Räumen durchgeführt werden. Daher ist die routinemäßige Verwendung von kapazitiven Elektroden in der Klinik und der häuslichen Überwachung von Patienten bisher noch nicht möglich.

2 Problemanalyse

Elektroden werden in der Medizin für zahlreiche Anwendungen sowohl zur Erfassung von bioelektrischer Aktivität als auch zur elektrischen Stimulation von biologischem Gewebe eingesetzt (siehe Kapitel 1.1). Sie dienen der jeweiligen Umwandlung von Strömen auf der Grundlage von Ionen und Elektronen. Diese Wandlung beruht auf Vorgängen an der Phasengrenze zwischen dem die Elektrode umgebenden Elektrolyten und dem Elektrodenmaterial. Diese Vorgänge, für deren Beschreibung eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle existiert, sind in einem hohen Maße von der Größe der Elektrode und den eingesetzten Elektrodenmaterialien abhängig.

- **Anwendungsfelder von Elektroden**

Die verschiedenen Anwendungsfelder für Elektroden unterscheiden sich teilweise deutlich voneinander. Neben der Frage des Einsatzes zur elektrischen Stimulation oder zur Ableitung von Biopotentialen sind die Dauer und der Ort der Anwendung von Bedeutung. Daher existiert eine Reihe unterschiedlichster, auf die verschiedenen Applikationen zugeschnittener Bauformen, die auch bezüglich ihrer Größe einen weiten Bereich abdecken (siehe Kapitel 1.2).

Die Wahl des Materials an der Grenzfläche spielt dabei eine entscheidende Rolle für den Einsatz der Elektroden. Aus diesem Grund wurden im Laufe der Jahre zahlreiche Materialien hinsichtlich ihrer Eignung für Stimulations- und Ableitelektroden untersucht (siehe Kapitel 1.3).

Für die Erfassung bioelektrischer Aktivitäten ist dabei der Frequenzgang der Elektrode von entscheidender Bedeutung. Wird ein ungeeignetes Elektrodenmaterial gewählt, können die abgeleiteten Signale in ihrer Amplitude und Frequenz oftmals nur verzerrt dargestellt werden. Die Lokalisierung des Entstehungsorts sowie die Ausdehnung des bioelektrischen Generators und die jeweiligen Umgebungseinflüsse müssen bei der Wahl der Elektrode und ihres Materials ebenfalls berücksichtigt werden [Hoffmann, 2007a].

Noch weitreichender sind die Probleme für Stimulationselektroden. Hier muss die Stärke der elektrischen Stimulation an die jeweilige aktive Fläche der Elektrode angepasst sein. Ein Nichtbeachten der Größe der maximal reversibel übertragbaren Ladung (*charge injection capacity*, CIC) kann zu Veränderungen an der Elektrodenoberfläche bis hin zur Zerstörung der Elektrode führen. Eine mögliche Ablösung von Elektrodenbestandteilen oder sich bildende Gasbläschen, die in den Körper eindringen können, gefährden den Patienten. Damit kann durch falsch gewählte Stimulationsparameter die nachgewiesene Biokompatibilität einer Elektrode herabgesetzt oder sogar gänzlich aufgehoben werden.

Bei der Anwendung von Elektroden können also je nach Einsatzgebiet, Bauform und Material verschiedene Probleme auftreten. Diese lassen sich wie folgt strukturieren:

a) Elektrische und elektrochemische Eigenschaften

Für den Einsatz einer Elektrode zur Stimulation sollte deren reversible Ladungsübertragungsgrenze (siehe Kapitel 1.2.3) möglichst groß sein, um irreversible Faradaysche Reaktionen an der Elektrodengrenzfläche, welche zu Korrosion und Gewebeschädigung führen können, zu reduzieren. Darüber hinaus ist eine niedrige Elektrodenimpedanz von Vorteil, um den Spannungsabfall über der Elektrode zu reduzieren. Für die Signalableitung ist dies von Vorteil, da die erzielbare Signalgüte unter anderem vom Verhältnis der Elektrodenimpedanz zur Eingangsimpedanz des anliegenden Verstärkers abhängt [Suner *et al.*, 2005]. Eine hohe Elektrodenimpedanz erfordert daher den Einsatz von Verstärkern mit sehr hohen Eingangswiderständen und erschwert somit die Signalverarbeitung [Port, 2000].

Bei der Stimulation bewirkt eine geringe Elektrodenimpedanz eine Verminderung der einzuspeisenden Stromdichte und damit auch des Energieverbrauchs. Da die elektrochemischen Eigenschaften auch von der effektiven (realen) Oberfläche der Elektrode abhängig sind, können sie nicht nur durch das Elektrodenmaterial, sondern auch durch dessen Struktur beeinflusst werden [Bolz, 1995b].

Im Hinblick auf die Anwendung und auf die Planung eines Elektrodendesigns für einen spezifischen Einsatzbereich sind Parameter wie die Elektrodenimpedanz, der reversible Potentialbereich sowie die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC, *charge injection capacity*, siehe Kapitel 1.2.3) also von großer Bedeutung. Da in der Neuroprothetik kontinuierlich neue Anwendungsfelder erschlossen werden [Hoffmann & Dehm, 2005a], wird im Hinblick auf die verwendeten Elektroden an der Schnittstelle zum biologischen System ein zunehmender Grad an Selektivität gefordert [Navarro *et al.*, 2005]. Beispielsweise hängt die Auflösung, die mit einem Implantat zur Wiederherstellung des Sehvermögens erzielt werden kann, entscheidend von der Anzahl der Elektrodenkontakte ab [Wang *et al.*, 2005]. Auch die Ansteuerung einzelner motorischer und sensorischer Faszikel des peripheren Nervensystems, wie sie z.B. für die Kontrolle einer bidirektionalen Handprothese erforderlich ist, stellt hohe Anforderungen an die Selektivität der einzelnen Elektroden [Hoffmann *et al.*, 2007b]. Aus diesem Grund werden die einzelnen Elektrodenkontakte eines implantierbaren Systems oft sehr klein. Daraus ergeben sich mögliche Probleme im Hinblick auf die Stimulation [Cogan, 2008]. Da die mit einer Elektrode maximal reversibel übertragbare Ladung proportional zu deren Oberfläche ist, kann mit sehr kleinen Elektroden oft nicht in dem Maße Ladung reversibel übertragen werden, wie es zum Auslösen eines Aktionspotentials in der Zielstruktur erforderlich wäre (im Bereich von 0,2-5 μC pro Puls für Muskeln, periphere Nerven oder Kortex [Merrill *et al.*, 2005]). Wird die Grenze der CIC bei der Stimulation überschritten, kommt es zur Korrosion des Materials an der Elektrodenoberfläche. Hierdurch ändert sich der lokale pH-Wert, und es kommt zu Schädigungen des umliegenden Gewebes, wodurch die Biokompatibilität der Elektrode beeinträchtigt wird.

b) Mechanische Eigenschaften

In mechanischer Hinsicht sind für Elektrodenmaterialien insbesondere die Festigkeit, das Gewicht und der Elastizitätsmodul Eigenschaften von Bedeutung. Eine ausreichende Festigkeit ist einerseits erforderlich, um Risse oder Brüche des Materials zu verhindern und somit eine hohe Langzeitstabilität zu gewährleisten. Andererseits ist die Festigkeit des Materials auch für die Biokompatibilität von Bedeutung, da vor allem bei implantierbaren Elektroden ausbrechende Materialstücke und Partikel im Körper Schädigungen verursachen können. Im Hinblick auf das Gewicht ist eine geringe Dichte des Materials von Vorteil, da diese zu einer Gewichtsreduktion des Systems führt. Je nach Anwendung weisen leichtere Elektroden Vorteile im Bezug auf Parameter wie Tragekomfort oder Energieverbrauch auf. Einfluss auf den Tragekomfort hat darüber hinaus auch der Elastizitätsmodul des Materials. Für implantierbare Elektroden sollte dieser möglichst im Bereich des umgebenden Körpergewebes liegen, um mechanische Belastungen durch Scherkräfte so weit wie möglich zu reduzieren. Für das Substratmaterial können diese Bedingungen durch die Verwendung flexibler Strukturen aus Polyimid weitgehend erfüllt werden, idealerweise sollte jedoch auch das aktive Elektrodenmaterial entsprechende mechanische Eigenschaften aufweisen.

c) Biokompatibilität

Für den Einsatz eines Systems im medizinischen Bereich ist eine ausreichende Körperverträglichkeit erforderlich [Williams, 2008]. Die verwendeten Materialien dürfen z.B. keine zytotoxische, allergene oder kanzerogene Wirkung auf das Körpergewebe ausüben. Die Kriterien hinsichtlich der Biokompatibilität sind vom Einsatzfeld der jeweiligen Elektrode abhängig. So spielen bei implantierbaren Elektroden auch Fremdkörperreaktionen am Implantationsort eine wichtige Rolle. Der Körper ist bestrebt, den Fremdkörper durch eine Schicht aus Bindegewebe abzukapseln. Eine Schädigung des Gewebes führt zu einer Verstärkung dieser Fremdkörperreaktion. Als Folge erhöht sich die

Dicke der Bindegewebsschicht, wodurch der Abstand zwischen dem Implantat und dem zu stimulierenden Gewebe immer größer wird. Aufgrund der zunehmenden Streuung muss daher die Amplitude des eingebrachten Signals immer weiter erhöht werden. Diese höhere Stromdichte begünstigt wiederum irreversible Elektrodenreaktionen, durch die sich die Fremdkörperreaktion weiter verstärken kann. Durch den Einsatz flexibler Materialien und die damit verbundene Anpassung des Elastizitätsmoduls an das Körpergewebe kann das Ausmaß der Fremdkörperreaktion reduziert werden [Polikov *et al.*, 2005]. Auch durch die Verwendung einer geeigneten Oberflächenstruktur ist eine positive Beeinflussung der Fremdkörperreaktion des Immunsystems möglich [Beard *et al.*, 1992].

d) Langzeitstabilität

In Abhängigkeit vom Einsatzbereich müssen Elektroden oft über einen langen Zeitraum (bis zu mehreren Jahren, z.B. beim Herzschrittmacher) stabil bleiben und dürfen dabei ihre elektrochemischen Eigenschaften möglichst nicht verändern. Dies betrifft auch Oberflächenelektroden, wenn diese für Langzeitmessungen eingesetzt werden. In einer Studie wurden EKG-Elektroden aus verschiedenen Materialien untersucht, um deren Langzeitstabilität anhand von Parametern wie Polarisationsspannung, Impedanz und Haftung am Körper zu charakterisieren [Ask *et al.*, 1979]. Eine ähnliche Untersuchung wurde auch für EEG-Elektroden durchgeführt [Tallgren *et al.*, 2005]. Beide Untersuchungen zeigten Probleme im Hinblick auf die Langzeitstabilität vieler Elektroden auf, die häufig auf das Austrocknen des zur Ankopplung an den Körper erforderlichen Elektrodengels zurückzuführen waren. Trockene Elektroden wiesen zwar eine bessere Langzeitstabilität auf, waren den Gelelektroden jedoch hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften qualitativ unterlegen [Searle & Kirkup, 2000].

e) Artefaktneigung

Abgeleitete Biosignale sind häufig von Störungen (Artefakten) überlagert [Hoffmann, 2007a]. Man unterscheidet dabei zwischen biologischen und technischen Artefakten. Biologische Artefakte sind Biosignale, die dem abzuleitenden Signal überlagert, aber anderen Ursprungs sind (z.B. Muskel- und Bewegungsartefakte). Technische Artefakte entstehen durch extern eingekoppelte Störungen (Netzbrummen), aber auch durch Fehler in der Ableittechnik und an Kontaktstellen (z.B. Elektrode/Gewebe). Außerdem können sie bei gleichzeitiger Verwendung unterschiedlicher Elektroden oder Elektrodenmaterialien entstehen. Zur Ableitung von Biosignalen sollten daher möglichst identische Elektroden verwendet werden, und es sollte auf einen guten und stabilen Kontakt zum Körper geachtet werden. Aber auch durch das Elektrodenmaterial an sich kann die Artefaktneigung einer Elektrode beeinflusst werden [Tallgren *et al.*, 2005].

• Charakterisierung von Elektrodenmaterialien

Die ersten Untersuchungen im Bereich der Elektrodenmaterialien konzentrierten sich auf den Vergleich verschiedener Metalle [Weinman & Mahler, 1964]. Durch den Fortschritt im Bereich der Materialwissenschaften und durch die Entwicklung neuer Materialien erweiterte sich jedoch das Feld potentieller Elektrodenmaterialien kontinuierlich. In diesem Zusammenhang wurden die Eigenschaften bereits verwendeter Materialien so modifiziert, dass eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften erreicht werden konnte. Ein Beispiel hierfür ist die Erzeugung von Platinelektroden mit einer mikrorauen Oberflächenstruktur [Feltham & Spiro, 1971]. Über eine Oberflächenmodifikation konnten auch Elektroden aus Materialien wie Iridiumoxid [Gottesfeld & McIntyre, 1979] oder Titanitrid [Janders *et al.*, 1996] hergestellt werden. Außerdem wurden völlig neu entwickelte Materialklassen wie intrinsisch leitfähige Polymere [Guimard *et al.*, 2007] oder Kohlenstoff-Nanoröhren [Ajayan & Zhou, 2001] hinsichtlich ihrer Eignung für Stimulations- und Ableitelektroden untersucht.

Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wurden verschiedene Methoden entwickelt und eingesetzt [Köster *et al.*, 2001]. Geeignete Messverfahren zur Beurteilung der elektrischen Eigenschaften hinsichtlich der Güte eines Elektrodenmaterials sind beispielsweise die Impedanzspektroskopie [Macdonald, 1987] und die zyklische Voltammetrie [Speiser, 1981b]. Diese Methoden werden regelmäßig zur Charakterisierung von Elektroden eingesetzt, allerdings fehlen in diesem Zusammenhang geeignete Richtlinien zur Standardisierung der Verfahren. Beispielsweise liegt die untere Grenze des untersuchten Frequenzspektrums bei der Impedanzspektroskopie in einigen Fällen bei 1 mHz [Franks *et al.*, 2005], in anderen Untersuchungen wurde jedoch nur bis zu einer unteren Grenze von 10 Hz gemessen [Cui & Martin, 2003b]. Diese Unterschiede in der Parameterwahl für die Charakterisierungsmethoden erschweren die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die verschiedenen Elektrodenmaterialien. Hinzu kommt die Tatsache, dass in der Literatur Materialien wie mikrorauhes Platin [Franks *et al.*, 2005], Iridiumoxid [Cogan *et al.*, 2005] oder PEDOT/PSS [Cui & Zhou, 2007] in der Regel nur isoliert charakterisiert und deren Eigenschaften nur jeweils im Vergleich zu einem „Kontrollmaterial“ (z.B. ebenes Platin) untersucht werden. Aus diesen Gründen fehlt bislang ein umfassender Vergleich verschiedener Elektrodenmaterialien unter der Verwendung standardisierter elektrochemischer, optischer und mechanischer Charakterisierungsmethoden.

Im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften, auf denen der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt, sind dabei insbesondere Richtwerte für die Übergangsimpedanz und die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) der verschiedenen Materialien von Bedeutung. Bei der Entwicklung einer Stimulationselektrode für eine bestimmte Anwendung ist die Kenntnis der CIC unerlässlich, um unter Berücksichtigung der physiologischen Gegebenheiten entscheiden zu können, welche Fläche die einzelnen Elektrodenkontakte mindestens aufweisen müssen, um eine sichere Ladungsübertragung zu gewährleisten. Richtwerte für die CIC wurden in der Literatur zwar für einzelne Materialien angegeben [Rose & Robblee, 1990; Cogan *et al.*, 2005; Weiland *et al.*, 2002; Cui & Zhou, 2007], allerdings wurden in diesen Studien jeweils nur maximal zwei Materialien untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Parameter bei der Prozessierung und der Charakterisierung ist ein materialübergreifender Vergleich der Ergebnisse nicht möglich.

Im Bereich der mechanischen Charakterisierung, insbesondere der Untersuchung der Festigkeit eines Elektrodenmaterials, existieren ebenfalls noch keine Standardverfahren zur quantitativen Bestimmung von Kenngrößen. Aufgrund der unterschiedlichen, anwendungsspezifischen mechanischen Belastung der Elektroden ist die Entwicklung eines geeigneten Untersuchungsverfahrens schwierig. Zudem werden viele Elektrodenmaterialien wie mikrorauhes Platin oder PEDOT/PSS als poröse Schicht auf einem Substrat abgeschieden, so dass spezielle Verfahren notwendig werden, da Standardmethoden zur Bestimmung der Adhäsion wie der Schältest nicht für die Bestimmung der Kohäsion innerhalb solcher Schichten eingesetzt werden können.

- **Herstellung**

Auf den Herstellungsprozess der unterschiedlichen Materialien und den Aufbau der Elektroden wird in der Literatur häufig nur oberflächlich eingegangen. So hängen etwa die elektrochemischen Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenen Schichten aus mikrorauhem Platin stark vom Herstellungsverfahren ab, insbesondere von den elektrischen Parametern bei der Abscheidung und von der Elektrolytzusammensetzung [Feltham & Spiro, 1971]. Auch für intrinsisch leitfähige Polymere wurde eine solche Abhängigkeit bereits beobachtet [Popkirov *et al.*, 1997]. Da jedoch jedes Labor seine eigenen Prozessparameter entwickelt hat, ist ein Vergleich der Elektroden bezüglich ihrer Eigenschaften nicht möglich. Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkung der verschiedenen Herstellungsparameter auf die Qualität und die Eigenschaften von Elektroden wurden bislang lediglich für seit langem etablierte Materialien wie Silber/Silberchlorid durchgeführt [Geddes *et al.*, 1969]. Eine systematische Analyse des Einflusses verschiedener Herstellungsparameter auf die Qualität und die Eigenschaften neuerer Materialien wie mikrorauhes Platin oder intrinsisch leitfähige Polymere im Hinblick auf die Anwendung für Elektroden zur Stimulation und Ableitung

wurde jedoch bislang noch nicht durchgeführt. Aus diesem Grund existieren bislang auch keine Richtwerte für die Parameter, unter deren Verwendung die hergestellten Materialien die optimalen Eigenschaften für die Anwendung aufweisen.

- **Elektrodenmodelle**

Zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens wurden im Laufe der Jahre zahlreiche Modelle und elektrische Ersatzschaltbilder entwickelt [Geddes, 1997]. Einige dieser Ansätze wurden im Kapitel 1.2 bereits vorgestellt. Ein universell einsetzbares Standardmodell besteht bisher jedoch noch nicht. Als Grund hierfür sind individuelle Vorlieben der verschiedenen auf dem Gebiet arbeitenden Forschungsgruppen zu nennen. Außerdem erschweren die materialabhängigen Unterschiede der Vorgänge an der Elektrodengrenzfläche das Finden eines Modells, das zur Beschreibung aller Elektrodenmaterialien geeignet ist. Daher wurden beispielsweise für poröse Elektroden [Fletcher, 1993] oder für Elektroden aus leitfähigen Polymeren [Bobacka, 2000] separate Modelle vorgeschlagen. Die parallele Verwendung unterschiedlicher Modelle für verschiedene Materialien erschwert jedoch die Vergleichbarkeit der Resultate.

- **Zusammenfassung**

Die oben genannten Mängel bestehender Elektroden führen in Verbindung mit den nicht standardisierten Methoden zur Charakterisierung zu der Gefahr, dass Elektroden unter unzureichender Beachtung ihrer Eigenschaften eingesetzt werden. Dies kann beispielsweise die Verfälschung von Ergebnissen bei der Signalleitung oder auch die Zerstörung der Elektrode in Kombination mit einer Schädigung des umliegenden Gewebes bei der Stimulation zur Folge haben. Im Rahmen des Risikomanagements und der Qualitätssicherung, auch im Hinblick auf die Zulassung einer Elektrode als Medizinprodukt, wäre also die Einführung von standardisierten Verfahren zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien wünschenswert. Die Verwendung solcher Verfahren ist eine unabdingbare Voraussetzung für einen umfassenden Vergleich von Elektrodenmaterialien und deren Eigenschaften hinsichtlich des Einsatzes in Stimulations- und Ableitelektroden. Es ist daher notwendig, diesen Themenbereich für unterschiedliche Elektrodenmaterialien wissenschaftlich aufzuarbeiten.

3 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die standardisierte Untersuchung verschiedener Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer Eignung für die Stimulation von biologischem Gewebe und die Ableitung bioelektrischer Signale. Auf der Basis dieser Untersuchungen soll ein Katalog über Elektrodenmaterialien erstellt werden, der als Grundlage zur Auswahl eines geeigneten Materials für eine spezifische Anwendung herangezogen werden kann. Um eine einheitliche Charakterisierung der unterschiedlichen Elektrodenmaterialien zu gewährleisten, sollen standardisierte Verfahren etabliert und angewendet werden. Durch die Schaffung eines solchen allgemeinen Standards bei der Charakterisierung von Elektroden und Elektrodenmaterialien kann die Vergleichbarkeit der Ergebnisse auch im Hinblick auf zukünftig durchgeführte Messungen sichergestellt werden. Darüber hinaus sollen besonders geeignete Materialien ausgewählt und deren Herstellungsprozess optimiert werden. Dabei sollen die optimalen Prozessparameter identifiziert und dokumentiert werden, um für den Anwender als Leitfaden zu dienen. Außerdem sollen die relevanten theoretischen Grundlagen aufgearbeitet und in Zusammenhang mit den Messergebnissen gesetzt werden. Zu diesem Zweck sollen verschiedene Modelle zur Beschreibung des Verhaltens von Elektroden untersucht und durch den Vergleich mit den Messergebnissen hinsichtlich ihrer Eignung charakterisiert werden.

Im Einzelnen sollen im Rahmen dieser Arbeit die folgenden Fragen bearbeitet werden und die nachstehenden Ziele erreicht werden:

- **Charakterisierung unterschiedlicher Materialien**

Um einen einheitlichen Standard zur Charakterisierung von Materialien im Hinblick auf ihre Eignung für Stimulations- und Ableitelektroden zu erstellen, sollen zunächst geeignete Untersuchungsmethoden identifiziert werden. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der elektrischen und elektrochemischen Charakterisierung, es sollen jedoch auch Methoden zur Untersuchung der mechanischen und optischen Eigenschaften der verschiedenen Materialien eingesetzt werden. Die ausgewählten Charakterisierungsmethoden sollen anschließend dahingehend untersucht werden, mit welchen Parametern eine möglichst effiziente Untersuchung der Materialien möglich ist. Diese Parameter sollen daraufhin vereinheitlicht und festgelegt werden, um durch die Schaffung eines Standards die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für eine Vielzahl unterschiedlichster Elektrodenmaterialien zu gewährleisten.

Mit Hilfe des entwickelten standardisierten Verfahrens soll ein breites Spektrum verschiedener Materialien hinsichtlich ihrer Eignung für Elektroden untersucht werden. Über eine Literaturrecherche und eine Analyse des Stands der Technik und des Markts sollen hierfür zunächst geeignete Materialien identifiziert werden. Basierend auf den Ergebnissen der Charakterisierung sollen die Materialien anschließend im Hinblick auf den im Kapitel 2 erarbeiteten Anforderungskatalog bewertet und die Ergebnisse zusammengestellt werden.

- **Optimierung der Herstellung von Elektroden**

Auf der Basis der zuvor durchgeführten standardisierten Untersuchungen sollen besonders geeignete Materialien ausgewählt und deren Herstellungsprozess optimiert werden. In diesem Zusammenhang soll zunächst ein geeigneter technischer Prozess zur Elektrodenfertigung identifiziert werden. Anschließend sollen die verschiedenen Prozessparameter im Hinblick auf ihren Einfluss auf die Elektrodeneigenschaften analysiert und optimiert werden. Beurteilungskriterien sind hierbei die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode, die mechanischen Eigenschaften (insbesondere die Stabilität auch im Hinblick auf die Langzeitanwendung), die Prozessierbarkeit des Materials für verschiedenste Anwendungsbereiche und Elektrodengeometrien,

die Biokompatibilität des Prozesses und der hergestellten Elektroden sowie die Reproduzierbarkeit der Herstellung. Insbesondere soll für Elektrodenmaterialien, die in Form einer mikrorauen Schicht auf einem Substrat abgeschieden werden, die reale (mikroskopische) Oberfläche maximiert werden. Auf diesem Weg soll eine Optimierung der elektrochemischen Eigenschaften sowie von Kenngrößen wie der Elektrodenübergangsimpedanz und der maximal reversibel übertragbaren Ladung (CIC) erreicht werden. Über die Ermittlung von optimierten Prozessparametern soll ein standardisiertes Herstellungsverfahren etabliert werden, mit dem auch im Hinblick auf das Risikomanagement und die Qualitätssicherung bei der Anwendung eine definierte und gleichbleibend hohe Elektrodenqualität erzielt werden kann.

- **Modellbildung**

Unterschiedliche, in der Literatur vorgeschlagene Modelle und Ersatzschaltbilder sollen hinsichtlich ihrer Eignung für verschiedene Materialien untersucht und verifiziert werden. Dabei soll sowohl der lineare Bereich kleiner Signale, wie er bei der Anwendung einer Elektrode zur Ableitung zu erwarten ist, charakterisiert werden, als auch der für die Stimulation relevante nichtlineare Bereich größerer Signalamplituden. Für die verschiedenen Modelle und Materialien sollen über eine Ausgleichsrechnung die jeweiligen Modellparameter (z.B. Helmholtz-Kapazität, Faraday-Widerstand) ermittelt werden. Der Vergleich der aus der elektrochemischen Charakterisierung gewonnenen experimentellen Daten mit den theoretischen Werten für die verschiedenen Modelle soll anhand statistischer Verfahren wie der Bestimmung von Korrelationskoeffizienten durchgeführt werden.

Ziel bei der Bestimmung der Modellparameter ist eine vereinfachte, aber dennoch umfassende Beschreibung des elektrischen und elektrochemischen Verhaltens einer Elektrode an der Grenzfläche. Mit Hilfe der Modellparameter können beispielsweise auch Impedanzdaten in sehr niederfrequenten Bereichen berechnet werden, deren experimentelle Ermittlung in der Regel mit einem hohen Zeitaufwand verbunden ist. Hierdurch kann die erforderliche Zeit für die Charakterisierung deutlich verkürzt werden. Darüber hinaus soll die Modellbildung auch die Einordnung neuer Materialien wie intrinsisch leitfähiger Polymere erleichtern sowie deren Vergleichbarkeit mit klassischen Elektrodenmaterialien unterstützen.

- **Hinweise für die Anwendung**

Im Hinblick auf die Anwendung von Elektroden und Elektrodenmaterialien sollen Richtlinien und Hinweise zusammengestellt werden, um einen adäquaten und erfolgreichen Einsatz der untersuchten Materialien sicherzustellen. Neben der bereits angesprochenen Entwicklung von standardisierten Charakterisierungs- und Herstellungsverfahren betrifft dies insbesondere die Ermittlung von Kenngrößen wie der Elektrodenübergangsimpedanz und der maximal reversibel übertragbaren Ladung (CIC) für verschiedene Materialien. In diesem Zusammenhang sollen die relevanten physiologischen Rahmenbedingungen, beispielsweise das Frequenzspektrum von Biosignalen, berücksichtigt werden. Die Kenntnis dieser Parameter ist ein unentbehrliches Hilfsmittel zur Entwicklung von Elektroden für neue, spezifische Anwendungsfelder, sowie zur Abschätzung der Grenzen bestehender Elektroden im Hinblick auf die Biokompatibilität und die Übertragungseigenschaften.

4 Material und Methoden

4.1 Herstellung von Elektroden

4.1.1 Makroelektroden

Für Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden Strukturen angefertigt, die eine aktive Elektrodenfläche von $1 \times 1 \text{ cm}^2$ aufwiesen. Diese Elektroden wurden im Folgenden als Makroelektroden bezeichnet. Ihr Aufbau ist in der Abb. 4.1 skizziert.

Basierend auf diesen Strukturen konnten Elektroden aus verschiedensten Materialien aufgebaut werden. Der Einsatz von Mikroelektroden war dagegen nicht für alle Materialien möglich, da der am Fraunhofer-IBMT entwickelte Herstellungsprozess (siehe Kapitel 4.1.2) in erster Linie auf Platin oder Gold als Elektrodenmaterial oder Substrat für eine Beschichtung mit dem Elektrodenmaterial ausgelegt war. Außerdem musste das Elektrodenmaterial beim Einsatz von Mikroelektroden in mikrostrukturierte Form auf die Elektrodenkontakte aufgebracht werden, was abhängig vom Material und vom Herstellungsprozess nicht in allen Fällen möglich war.

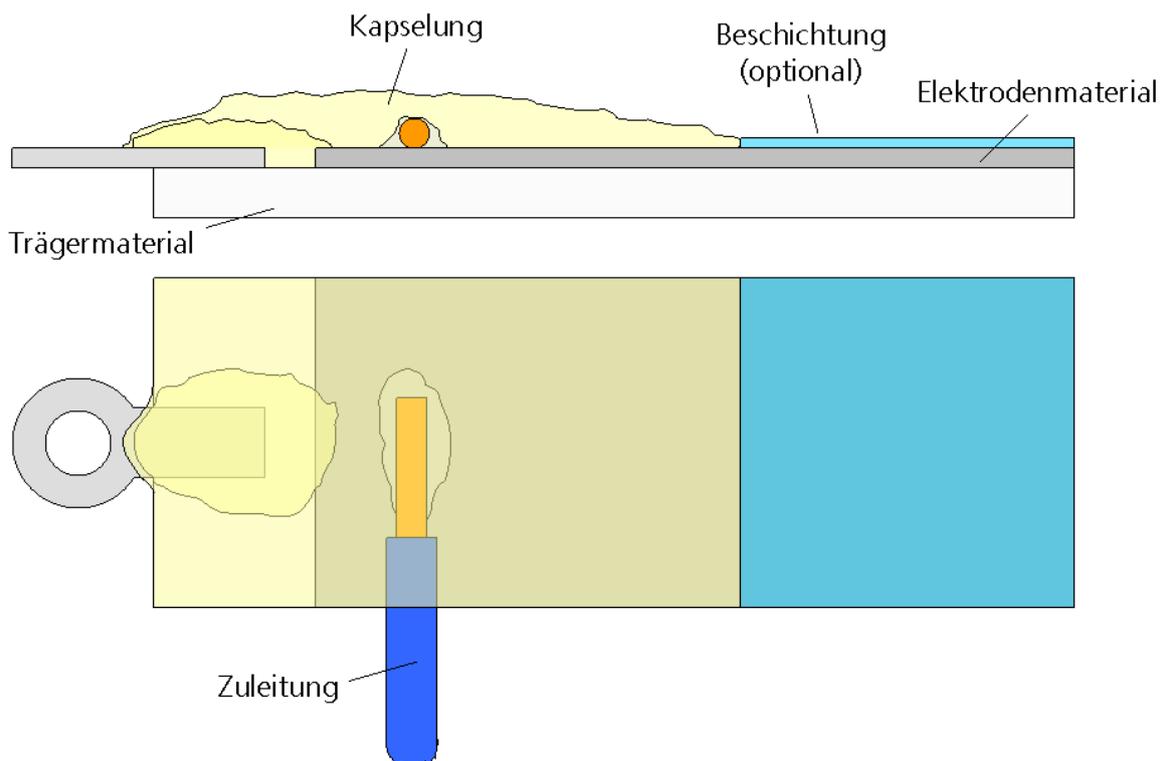


Abb. 4.1: Aufbau einer Makroelektrode.

Zunächst wurde das Trägermaterial (Objektträger aus Glas oder Keramikplatten) mit dem jeweiligen Elektrodenmaterial (oder dem Metallsubstrat für das Elektrodenmaterial) beschichtet. Zur Erzeugung einer Metallschicht wurde die Kathodenerstäubung (Sputtern) eingesetzt, andere Materialien wurden durch Aufschleudern, Rakeln oder Siebdruck aufgetragen (siehe Kapitel 4.2.4). Nach der Beschichtung wurden die Elektroden auf eine Größe von $2,5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ zurechtgesägt. Die Elektroden wurden mit Hilfe einer Litze kontaktiert, wobei die Verbindung im Fall der Metall Elektroden über Löten hergestellt wurde. Für die Materialien, bei denen ein Anlöten der Litze nicht

möglich war, wurde diese unter Verwendung eines leitfähigen Klebstoffs (Epo-Tek H20E, Polytec, Waldbronn) aufgeklebt. Im Anschluss wurde die Elektrode mit einem Zweikomponenten-Klebstoff (UHU plus endfest 300, UHU GmbH&Co KG, Bühl) verkapselt, so dass lediglich die gewünschte quadratische Elektrodenfläche von 1 cm² am vorderen Ende der Elektrode frei blieb. An die Elektroden, die zur Langzeitcharakterisierung (siehe Kapitel 4.3.1.1) verwendet wurden, wurde zusätzlich eine Öse zur Befestigung am Langzeitmessplatz angebracht. Die fertigen Strukturen wurden gegebenenfalls noch mit dem zu untersuchenden Elektrodenmaterial beschichtet. Hierzu wurden unterschiedliche Verfahren eingesetzt (siehe Kapitel 4.2).

4.1.2 Implantierbare Mikroelektroden

Um die Eignung von Elektrodenmaterialien für den Einsatz in Mikroelektroden zu untersuchen, wurden flexible, implantierbare Multikanalelektroden unter Verwendung eines mikrotechnischen Lithographieprozesses hergestellt (siehe Abb. 4.2). Aufgrund seiner glatten Oberfläche und seiner guten Eignung für Lithographieprozesse wurde als Träger ein Standard-Siliziumwafer verwendet. Auf diesen wurde zunächst eine 5 µm dicke Schicht aus Polyimid aufgeschleudert (1). Anschließend wurde eine Fotolackschicht aufgebracht und strukturiert (2) sowie eine Goldschicht aufgesputtert (3). Zur Herstellung der Leiterbahnen und der Kontaktpads für den Anschlussstecker wurde diese Goldschicht mittels eines Lift-Off-Prozesses strukturiert (4). Mit dem gleichen Verfahren wurde dann eine strukturierte Platinschicht zur Herstellung der Elektrodenkontakte erzeugt (5-7). Im nächsten Schritt wurde eine weitere 5 µm dicke Polyimidschicht aufgeschleudert (8). Die Elektrodenkontakte und die Kontaktpads wurden dann mit Hilfe einer aufgesputterten und durch Nassätzen strukturierten Aluminiummaske (9) durch reaktives Ionenätzen (10) geöffnet. Schließlich konnten die einzelnen Mikroelektroden mit einer Pinzette vom Wafer abgelöst werden.

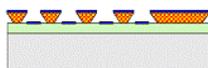
1. Spin Coating von Polyimid auf einen Si-Wafer



2. Strukturieren von Fotolack mit negativem Profil auf dem Polyimid



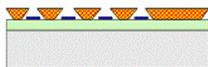
3. Sputtern einer Dünnschicht aus Gold



4. Lift-Off-Prozess zur Entfernung des Lacks



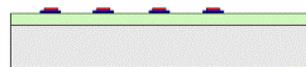
5. Strukturieren von Fotolack mit negativem Profil auf der Leiterbahn



6. Sputtern einer Dünnschicht aus Platin



7. Lift-Off-Prozess zur Entfernung des Lacks



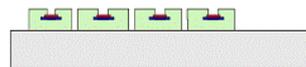
8. Spin Coating von Polyimid



9. Sputtern einer Aluminiumschicht und Strukturierung durch Nassätzen (Maske für Reaktives Ionenätzen)



10. Reaktives Ionenätzen des Polyimids und Entfernen der Ätzmaske aus Aluminium



11. Vereinzeln der flexiblen Implantate

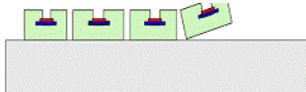


Abb. 4.2: Herstellungsprozess flexibler Mikroelektroden [Hoffmann *et al.*, 2006].

Der Prozess konnte für verschiedenste Elektrodenbauformen angewendet werden, wobei die Masken für die Lithographie jeweils dem Design der Elektroden angepasst wurden. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bauformen kurz vorgestellt.

4.1.2.1 Cuffelektroden

Cuffelektroden kommen bei der Stimulation und Ableitung am peripheren Nervensystem zum Einsatz und werden manschettenförmig um den Nerv herumgelegt (siehe Kapitel 1.1.2). In dieser Arbeit wurden 12-polare Cuffelektroden verwendet, die durch die Unterteilung der 3 Ringe in je 4 Einzelkontakte hervorgingen (siehe Abb. 4.3). Der Durchmesser der Kontakte betrug jeweils $300\ \mu\text{m}$, woraus sich eine Elektrodenfläche von $70686\ \mu\text{m}^2$ ergab. Diese Elektroden wurden verwendet, da sie aufgrund ihrer einfachen Applikation für zahlreiche Anwendungen in der Neuroprothetik eingesetzt werden [Navarro *et al.*, 2005]. Außerdem boten sie sich durch ihr Design (12 gleich große, mit dem bloßen Auge noch gut erkennbare Elektrodenkontakte) für vergleichende Untersuchungen mit höheren Stückzahlen an.

Zur Kontaktierung der Elektroden wurde die Polyimidstruktur unter Einsatz des sogenannten Microflex-Verfahrens mit einer Keramik verbunden [Beutel *et al.*, 1998]. Hierbei handelt es sich um ein abgewandeltes Bondverfahren, bei dem eine leitfähige Verbindung zwischen einer Dünnschichtstruktur mit Löchern und entsprechenden Kontaktpads hergestellt werden kann. An der Keramik war eine Steckerleiste angebracht, mit deren Hilfe eine elektrische Verbindung und eine individuelle Ansteuerung der einzelnen Elektrodenkontakte ermöglicht wurde (siehe Abb. 4.3).

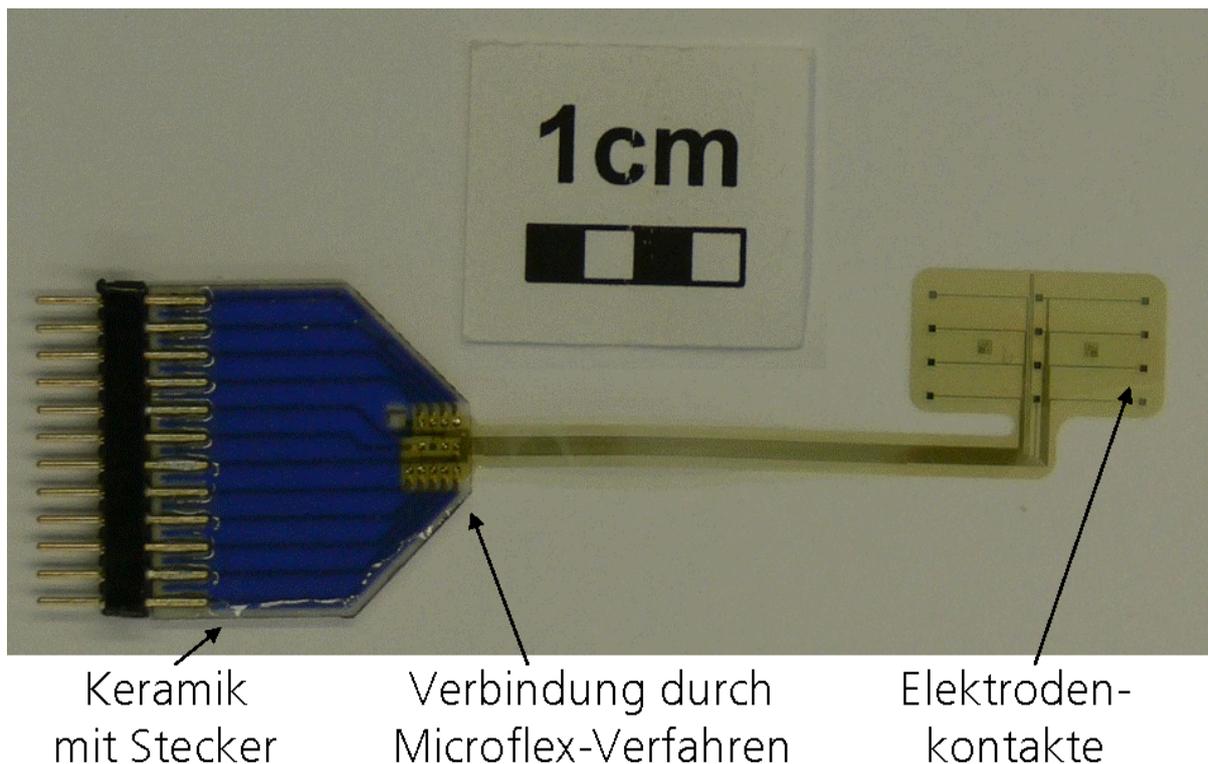


Abb. 4.3: 12-polare flexible Cuffelektrode im nicht gerollten Zustand mit Keramikstecker.

4.1.2.2 Siebelektroden

Siebelektroden gehören zum Typ der regenerativen Elektroden, durch die das proximale Ende eines durchtrennten Nervs regenerieren kann. Dadurch ist eine sehr selektive Ansteuerung der einzelnen Faszikel möglich. Die in dieser Arbeit verwendeten Siebelektroden wiesen eine kreisrunde Siebfläche mit einem Durchmesser von $1,8\ \text{mm}$ auf und waren somit beispielsweise an die Größe

des Ischiasnervs einer Ratte angepasst (siehe Abb. 4.4A). Die Siebfläche setzte sich aus 571 Löchern zusammen, die einen Durchmesser von $40\ \mu\text{m}$ hatten und im Abstand von $70\ \mu\text{m}$ angeordnet waren [Ramachandran *et al.*, 2006]. 27 dieser Löcher waren von ringförmigen Elektrodenkontakten umgeben (siehe Abb. 4.4B). Diese hatten einen Außendurchmesser von $80\ \mu\text{m}$ und einen Innendurchmesser von $60\ \mu\text{m}$, woraus sich eine Elektrodenfläche von ca. $2200\ \mu\text{m}^2$ ergab. Die Kontakte waren gleichmäßig über die Siebfläche verteilt. Zusätzlich befanden sich in der Mitte der Struktur zwei weitere Kontakte (ein kreisförmiger Kontakt und ein diesen umgebender ringförmiger Kontakt), die ebenfalls eine Querschnittsfläche von je $2200\ \mu\text{m}^2$ besaßen. Diese Kontakte waren als zweiter Pol für bipolare Ableitungen konzipiert. Die Transparenz der Siebfläche betrug 28%, so dass ein Nerv durch den Sieb hindurch regenerieren konnte. Die Struktur wies außerdem zwei großflächige Kontakte (je $0,39\ \text{mm}^2$) an flexiblen Armen auf, die so gebogen werden konnten, dass sie im implantierten Zustand in axialer Richtung vor und hinter der Siebfläche am Nerv anlagen (siehe Abb. 4.4C). Diese Kontakte können bei der Stimulation als Gegenelektroden sowie bei der Ableitung als Referenzelektroden verwendet werden. Zur Implantation wird die Siebelektrode zwischen zwei je 5 mm lange Silikonröhrchen geklebt, die als Führungskanäle für die Nervenden dienen.

Es existieren zwei Konzepte für den Anschluss der Elektrode. Für Versuche über einen kurzen Zeitraum kann die Elektrode über eine Schnappverbindung direkt über einen 31-kanaligen Schnellverbinder kontaktiert werden (siehe Abb. 4.4D). Um die Anzahl der Kontakte besonders für längerfristige Experimente zu verringern, besteht außerdem die Möglichkeit, einen Multiplexer direkt auf dem Elektrodensubstrat zu integrieren. Hierdurch verringert sich die Anzahl der erforderlichen Anschlüsse auf 9.

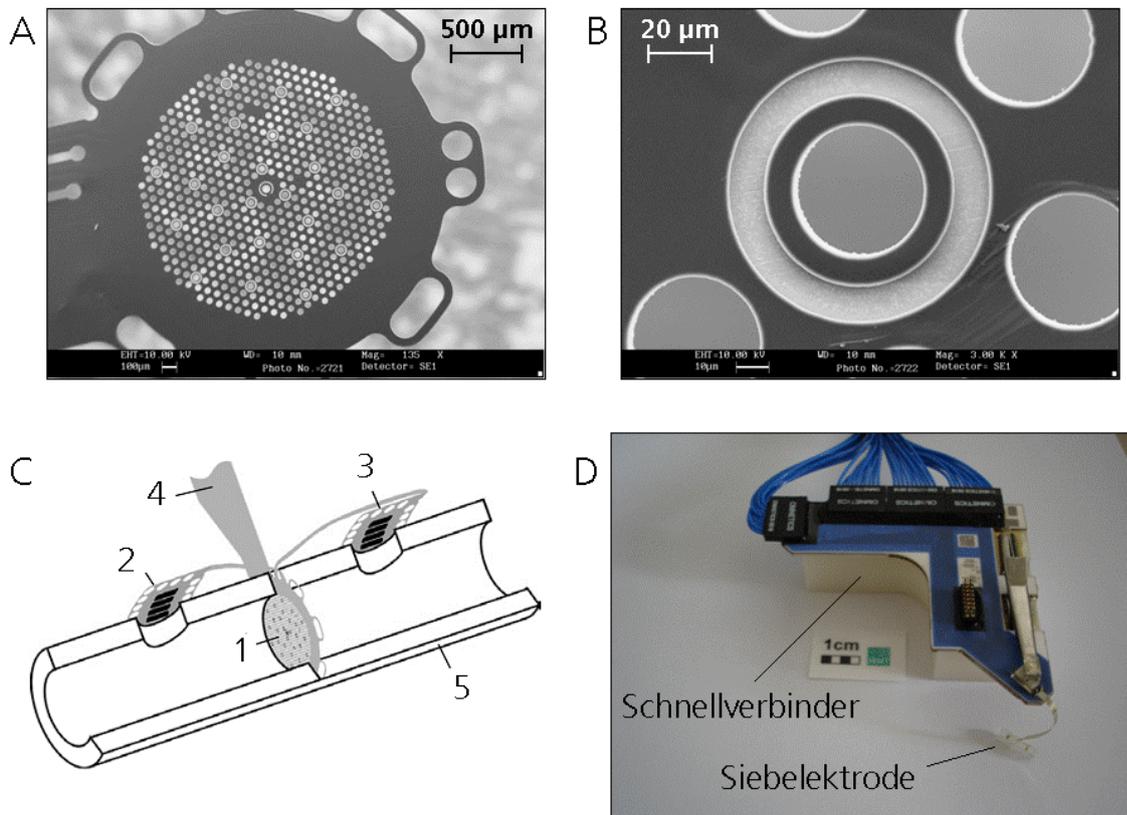


Abb. 4.4: A, B: REM-Aufnahmen der Siebelektrode; C: Siebelektrode mit Führungskanälen (1: Siebfläche, 2+3: Gegen- oder Referenzelektroden vor und hinter der Siebfläche, 4: Polyimidsubstrat mit integrierten Leiterbahnen, 5: Führungskanäle aus Silikon); D: Schnellverbinder zur Kontaktierung der Siebelektrode [Ramachandran *et al.*, 2006].

Für die Kontaktierung der Siebelektroden im Rahmen der Messungen in dieser Arbeit wurde aus Gründen der Einfachheit der Schnellverbinder verwendet. Die Siebelektroden wurden ausgewählt, da sie verglichen mit der Cuffelektrode eine deutlich kleinere aktive Kontaktfläche haben, die darüber hinaus eine andere Form aufweist (ringförmig im Vergleich zu kreisförmig). Hierdurch konnte an einem real eingesetzten Elektrodendesign untersucht werden, inwieweit sich die Ergebnisse für die Cuffelektrode auf Elektroden mit anderer Fläche und Form übertragen lassen. Darüber hinaus bietet sich auch die Siebelektrode durch ihre 27 identischen Elektrodenkontakte für Messungen mit größeren Stückzahlen an.

4.1.2.3 Teststrukturen mit variablem Durchmesser

Um den Einfluss der Elektrodenfläche auf die Elektrodeneigenschaften zu untersuchen, wurden Strukturen entwickelt, die Elektrodenkontakte mit verschiedenen Durchmessern aufwiesen. Diese Elektroden wurden für keine spezifische klinische Anwendung entwickelt, sondern waren in erster Linie als Teststrukturen konzipiert. Ein potentielles Anwendungsfeld solcher Strukturen für *in vivo*-Versuche war jedoch die Ermittlung der optimalen Elektrodenfläche für eine bestimmte Anwendung. Wie die Cuff- und die Siebelektrode basierte auch dieses Design auf flexiblem Polyimid. Die Kontaktierung erfolgte analog zur Cuffelektrode über eine Microflex-Verbindung durch eine Keramik mit Steckerleiste (siehe Kapitel 4.1.2.1).

Die Teststrukturen existierten in 3 verschiedenen Designs mit jeweils 6 verschiedenen großen Elektrodenkontakten. Die Designs unterschieden sich ebenfalls in der Größe der Kontakte, so dass insgesamt 18 verschiedene Elektrodendurchmesser zwischen 10 μm und 1334 μm zur Verfügung standen. In der Abb. 4.5 ist beispielhaft das größte der 3 Designs dargestellt, außerdem sind die 18 verschiedenen Elektrodendurchmesser aufgelistet.



Durchmesser in μm :	kleines Design:	mittleres Design:	großes Design:		
a	10	g	56	m	316
b	13	h	75	n	422
c	18	i	100	o	562
d	24	j	133	p	750
e	32	k	178	q	1000
f	42	l	237	r	1334

Abb. 4.5: 6-polare Teststruktur mit variablem Elektrodendurchmesser (größtes Design); Übersicht über die 18 verschiedenen Elektrodendurchmesser der 3 Designs.

4.2 Elektrodenmaterialien

4.2.1 Metalle

Es wurden gesputterte Metallschichten aus Platin, Gold, Iridium und Silber untersucht. Diese Materialien wurden in erster Linie als Referenzmaterialien ausgewählt, da sie häufig für Elektroden im medizintechnischen Bereich zum Einsatz kommen (Silber in der chlorierten Form als Ag/AgCl-Elektrode). Zur Verbesserung der Haftung von Platin, Gold und Iridium auf dem Trägermaterial (Glas oder Keramik) wurde zunächst eine 10 nm dicke Titanschicht aufgesputtert. Für Silber wurde wegen der schlechten Haftung auf Titan stattdessen Chrom als Haftvermittler verwendet. Die untersuchten Metallschichten hatten eine Dicke von 300 nm.

4.2.2 Mikrorauere Metalle und Metallverbindungen

Innerhalb dieser Gruppe wurden mikroraueres Platin, mikroraueres Gold, Iridiumoxid, Magnetit und Silber/Silberchlorid hinsichtlich ihrer Eignung als Elektrodenmaterialien charakterisiert. Die mikrorauere Oberflächenstruktur wurde angestrebt, um durch die Vergrößerung der effektiven Oberfläche die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode zu verbessern.

4.2.2.1 Mikroraueres Platin

In den Untersuchungen mit mikrorauem Platin sollte unter anderem festgestellt werden, ob das Anreichern des Elektrolyten mit einer Bleiverbindung (siehe Kapitel 1.3.2) tatsächlich zu besseren Eigenschaften der entstehenden Schicht führt, oder ob Probleme im Zusammenhang mit der Verwendung von Blei möglicherweise auch vermieden werden können, indem aus einem bleifreien Elektrolyten abgeschieden wird. Daher wurden zwei verschiedene Elektrolyten (bleihaltig und bleifrei) untersucht. Die Zusammensetzung des bleihaltigen Elektrolyts basierte auf der von Marrese verwendeten Königswasserlösung zur Abscheidung von Platin-Black [Marrese, 1987]. Da die Haltbarkeit von Königswasser jedoch begrenzt ist und sich bei dessen Zerfall giftige Gase bilden, wurde stattdessen Hexachloroplatinsäure-Lösung verwendet [Feltham & Spiro, 1971]. Hierzu wurden 5 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat) und 71,4 mg $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Blei-(II)-Nitrat) in 360 ml deionisiertem Wasser gelöst. Für den bleifreien Elektrolyten wurde dieselbe Zusammensetzung gewählt, jedoch auf die Zugabe des Bleinitrats verzichtet. Für beide Elektrolyten lautete die zugrundeliegende chemische Reaktion bei der Bildung der Platinschicht zusammengefasst [Feltham & Spiro, 1971]:



Die galvanische Beschichtung wurde eingesetzt, da sie zahlreiche Vorteile gegenüber anderen Beschichtungsmethoden aufwies. So war eine selektive Beschichtung von Mikrostrukturen ohne großen Aufwand möglich, da nur elektrisch leitende Stellen (in diesem Fall die Elektrodenkontakte) beschichtet wurden. Darüber hinaus ließ sich das Schichtwachstum über die Kontrolle der elektrischen Parameter (Strom oder Spannung) sehr genau steuern, so dass Schichten von reproduzierbarer Dicke und Struktur erzeugt werden konnten. Zur Reduzierung der Gesamtdauer besteht bei der Beschichtung von Multikanalelektroden die Möglichkeit, alle Kontakte parallel zu beschichten. Bei Elektroden mit verschiedenen großen Kontaktflächen (siehe z.B. Kapitel 4.1.2.3) würden die Kontakte in diesem Fall jedoch möglicherweise unterschiedlich stark beschichtet werden. Um eine sichere Reproduzierbarkeit zur Charakterisierung der erzeugten Schichten zu gewährleisten, wurde daher jeder Elektrodenkontakt einzeln beschichtet.

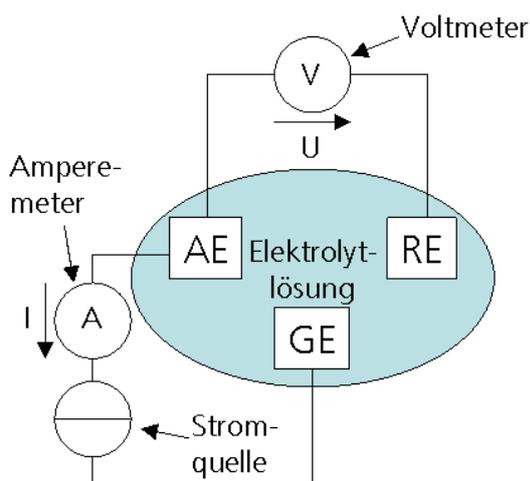
Für die Galvanisierung der Elektroden wurde ein computergesteuerter Aufbau verwendet, der aus einem Frequenzanalysator (1255, Solartron Analytical) und einer elektrochemischen Schnittstelle (1287, Solartron Analytical) bestand. Es wurde eine 3-Elektroden-Anordnung mit einer Platin-Gegenelektrode (PT 1800, Schott) und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (B 2920, Schott) verwen-

det. Für viele Experimente waren dabei mehrere Elektrodenkontakte über einen 128-Kanal-Multiplexer als Arbeitselektrode geschaltet, so dass eine halbautomatische Beschichtung über ein serielles Durchschalten der einzelnen Kontakte möglich war [Hoffmann & Ruff, 2005b].

Es wurden sowohl galvanostatische (stromgesteuerte) als auch potentiostatische (spannungsgesteuerte) Bedingungen zur Beschichtung verwendet. Für die galvanostatischen Experimente wurde ein vorgegebener Strom über eine Stromquelle zwischen der Gegenelektrode und der zu beschichtenden Arbeitselektrode eingespeist. Gleichzeitig wurde die Spannung zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode gemessen (siehe Abb. 4.6 links). Die untersuchten Stromdichten für die Abscheidung von mikrorauem Platin lagen im Bereich von $0,33\text{-}1000\text{ mA/cm}^2$. Bei der potentiostatischen Abscheidung wurde die zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemessene Spannung mit dem vorgegebenen Wert verglichen. Auf der Basis dieses Vergleichs wurde die Stromquelle so geregelt, dass sich die gewünschte Spannung einstellte (siehe Abb. 4.6 rechts). Für die Versuche mit mikrorauem Platin wurden Spannungen im Bereich von $-0,4\text{ V}$ und $+0,3\text{ V}$ vs. Ag/AgCl untersucht. Über die Verwendung eines Potentiostaten wurde dabei erreicht, dass der Strom nur zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode floss, die Referenzelektrode jedoch nahezu stromlos blieb [Speiser, 1981a]. Durch die Verwendung der Referenzelektrode konnten Schwankungen des Gegenelektrodenpotentials bei der Bestimmung des Arbeitselektrodenpotentials vernachlässigt werden.

Die galvanostatische Abscheidung hatte gegenüber der potentiostatischen Abscheidung den Vorteil, dass bei vorgegebener abzuscheidender Materialmenge (übertragene Ladung) die Dauer des Experiments genau festgelegt war. Sollte z.B. Material in einer Menge, die einer übertragenen Ladung von $Q/A=1\text{ C/cm}^2$ entsprach, bei einer Stromdichte von $j=10\text{ mA/cm}^2$ abgeschieden werden, war hierfür eine Zeit von $t=(Q/A)/j=100\text{ s}$ erforderlich. Dies erleichterte die Handhabung und Planung der galvanostatischen Experimente. Allerdings war es auch bei den potentiostatischen Experimenten möglich, über die verwendete Software ein Abbruchkriterium zu formulieren, welches dafür sorgte, dass die Beschichtung beendet wurde, sobald ein vorgegebener Wert der übertragenen Ladung erreicht war. Somit war auch hier eine Teilautomatisierung der Beschichtung über die Verwendung des Multiplexers möglich. Für die meisten Versuche mit mikrorauem Platin wurde eine übertragene Ladungsmenge von 1 C/cm^2 gewählt.

stromgesteuert:



spannungsgesteuert:

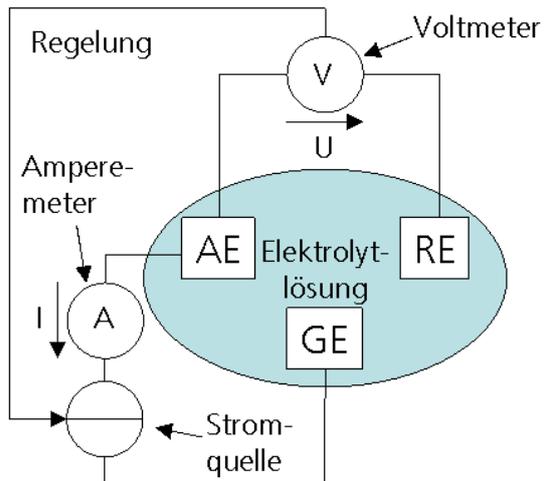


Abb. 4.6: 3-Elektroden-Anordnung für die galvanische Abscheidung; *links*: stromgesteuert ohne Regelkreis; *rechts*: spannungsgesteuert mit Regelkreis. AE: Arbeitselektrode, GE: Gegenelektrode (Pt), RE: Referenzelektrode (Ag/AgCl).

Während der Abscheidung wurde der zeitliche Verlauf von Strom und Spannung aufgezeichnet, so dass eine anschließende Kontrolle der Parameter möglich war. Darüber hinaus konnte durch die Integration des Stroms über der Zeit die bei der Beschichtung übertragene Ladung Q kontrolliert werden. Über diese Ladung konnte mit Hilfe des Faraday-Gesetzes die abgeschiedene Materialmenge m berechnet werden [Wang *et al.*, 2001]:

$$m = \eta_c \frac{MQ}{zF} = \eta_c \frac{M}{zF} \int I dt \quad \text{Gl. 4.2}$$

Hier ist η_c der Coulombsche Wirkungsgrad, M die molare Masse des abgeschiedenen Materials ($M_{\text{Pt}}=195,084 \text{ g/mol}$), z die Zahl der an der jeweiligen Reaktion beteiligten Elektronen ($z=4$ gemäß der Gl. 4.1), F ist die Faraday-Konstante. Über die Masse m konnten wiederum Rückschlüsse auf die Dichte ρ der entstandenen Schicht gezogen werden:

$$\rho = \frac{m}{dA} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Hierbei war A die Elektrodenfläche und d die Schichtdicke, wobei letztere mit Hilfe der optischen Profilometrie bestimmt wurde (siehe Kapitel 4.3.3). Durch Vergleich des berechneten Werts mit der Dichte von massivem Platin ($\rho_{\text{Pt}}=21,45 \text{ g/cm}^3$) konnte somit die Porosität der abgeschiedenen Schicht abgeschätzt werden.

4.2.2.2 Mikroraues Gold

Als Substrat für die Herstellung von Schichten aus mikrorauem Gold wurden Makroelektroden aus Gold verwendet (siehe Kapitel 4.1.1). Die Beschichtungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes durch eine Kombination aus Langmuir-Blodgett-Technik und Galvanisierung hergestellt [Szamocki *et al.*, 2006]. Dabei wurden zunächst kolloide Kristalle aus SiO_2 über die Langmuir-Blodgett-Technik aufgebracht. Anschließend wurde Gold über ein galvanisches Verfahren abgeschieden. Die SiO_2 -Kristalle wurden dann durch Ätzen in Fluorwasserstoffsäure wieder entfernt, so dass eine poröse Goldschicht auf dem Substrat verblieb (siehe Abb. 4.7).



Abb. 4.7: *links*: Gold-Makroelektrode beschichtet mit mikrorauem Gold; *rechts*: REM-Aufnahme einer mikrorauen Goldschicht [Szamocki *et al.*, 2006].

4.2.2.3 Iridiumoxid

Es wurden zwei verschiedene Methoden erprobt, um Schichten aus Iridiumoxid zu erzeugen (siehe Kapitel 1.3.2): über elektrochemische Aktivierung (AIROF) sowie durch reaktives Sputtern (SIROF).

- **AIROF**

Die elektrochemische Aktivierung von Iridium zur Erzeugung einer Schicht aus Iridiumoxid wurde basierend auf der von Robblee & Rose beschriebenen Methode durchgeführt [Robblee & Rose, 1990]. Makroelektroden aus gesputtertem Iridium wurden in eine physiologische Kochsalzlösung gebracht, und es wurde eine wiederholte zyklische Voltammetrie (siehe Kapitel 4.3.1.2) innerhalb der Spannungsgrenzen $-0,7$ V und $+1,2$ V vs. Ag/AgCl bei einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von $0,1$ V/s durchgeführt. Hierbei wurden insgesamt 500 Zyklen durchlaufen.

- **SIROF**

Schichten aus Iridiumoxid wurden reaktiv auf Makroelektroden aus Platin und Gold gesputtert. Hierfür wurde ein Iridiumtarget sowie eine reaktive Gasmischung aus Argon und Sauerstoff im Verhältnis 1,45:1 bei einem Druck von $0,012$ mbar verwendet. Die abgeschiedenen Schichten hatten eine Dicke von 300 nm.

4.2.2.4 Magnetit

Nanostrukturen aus Magnetit (Fe_3O_4) wurden mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) auf Makroelektroden aus Gold abgeschieden (siehe Abb. 4.8) [Mathur *et al.*, 2008]. Die Abscheidung wurde in der Abteilung CVD-Technik des Leibniz-Instituts für Neue Materialien (INM) in Saarbrücken durchgeführt. Durch diese Versuche sollte untersucht werden, ob der am INM entwickelte Prozess für die Beschichtung von implantierbaren Mikroelektroden in Frage kam. Magnetit wurde ausgewählt, weil der Prozess für dieses Material bereits etabliert war, und es außerdem eine sehr gute Biokompatibilität aufweist [Sun *et al.*, 2006].

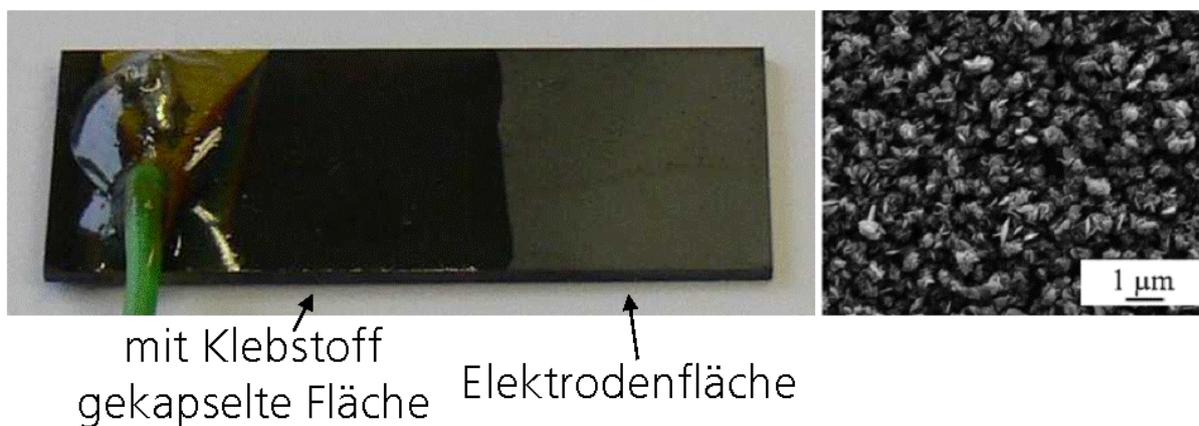


Abb. 4.8: *links*: Gold-Makroelektrode beschichtet mit Magnetit, *rechts*: REM-Aufnahme einer Magnetitschicht auf Quarz [Mathur *et al.*, 2006].

4.2.2.5 Silber/Silberchlorid

Es wurden zwei verschiedene Arten von Silber/Silberchlorid-Elektroden untersucht. Zum einen wurden kommerziell erhältliche Standard-Klebelektroden mit einer Fläche von 1 cm² (Golmed GmbH, Braunschweig) verwendet, zum anderen wurden Schichten aus Silberchlorid auf Silbersubstraten (Makroelektroden) durch Galvanisierung selbst hergestellt. Hierfür wurde der im Kapitel 4.2.2.1 beschriebene Aufbau verwendet. Als Elektrolyt diente eine 1-molare NaCl-Lösung, es wurde die galvanostatische Abscheidung mit einer Stromstärke von 5 mA für einen Zeitraum von 30 s verwendet. Diese Werte lagen innerhalb des in der Literatur angegebenen optimalen Bereichs zur Chlorierung von Silberelektroden [Geddes *et al.*, 1969].

4.2.3 Intrinsisch leitfähige Polymere

Aus der Gruppe der intrinsisch leitfähigen Polymere bieten sich aufgrund ihrer einfachen Verarbeitbarkeit, ihrer guten elektrischen Eigenschaften und ihrer chemischen und thermischen Stabilität besonders Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) und Polypyrrol (PPy) für den Einsatz in Elektroden zur Stimulation und Ableitung an (siehe Kapitel 1.3.3.1). Deshalb wurden diese beiden Materialien für die Versuche ausgewählt.

4.2.3.1 Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT)

Zur Erzeugung von Schichten aus PEDOT wurden zwei verschiedene Verfahren untersucht. Zum einen wurde die Elektropolymerisation verwendet, zum anderen wurden Beschichtungen durch Eintauchen in eine wässrige PEDOT-Dispersion erzeugt.

- **Elektropolymerisation**

Schichten aus PEDOT wurden über Elektropolymerisation hergestellt. Da dieses Verfahren der galvanischen Abscheidung von Metallen sehr ähnlich ist, wurde hierfür der im Kapitel 4.2.2.1 beschriebene Aufbau genutzt. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von 0,142 g (0,01 M) 2,3-dihydrothieno(3,4-B)-1,4-dioxin (EDOT) und 2,062 g (0,1 M) Polynatrium-4-styrolsulfonat (PSS) in 100 ml deionisiertem Wasser verwendet [Cui & Martin, 2003b]. Das PSS diente hier zur Bereitstellung der für die Erzeugung leitfähiger Schichten erforderlichen Gegenanionen sowie zur Verbesserung der Löslichkeit des Monomers [Groenendaal *et al.*, 2000]. Es wurden verschiedene elektrische Parameter zur Abscheidung untersucht. Bei den galvanostatischen Versuchen deckten die Stromdichten den Bereich von 0,033-100 mA/cm² ab, die potentiostatischen Versuche wurden bei Spannungen zwischen +0,8 V und +1,3 V vs. Ag/AgCl durchgeführt. Die übertragene Ladung als Maß für die Menge des abgeschiedenen Materials wurde in den meisten Fällen auf den Wert 0,1 C/cm² festgesetzt.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Zugabe eines oberflächenaktiven Tensids auf die Struktur und Eigenschaften der Polymerschicht auswirkte. Laut Literatur sollen sich hierdurch eine geordnetere Struktur und bessere elektrochemische Eigenschaften ergeben [Yang *et al.*, 2005]. Die Versuche wurden mit dem oben genannten PEDOT-Elektrolyten durchgeführt, dem das Tensid Polyoxyethylen₁₀-oleylether (Brij 97, Sigma-Aldrich Chemie-GmbH, München) in einem Anteil von 25 Gew.-% beigemischt wurde.

Im Rahmen der Experimente wurde außerdem die Qualität von PEDOT-Schichten untersucht, bei denen als Gegenanion ein Biomolekül (Heparin) anstelle von PSS verwendet wurde. Laut Literatur kann hierdurch eventuell eine Verbesserung der Biokompatibilität der entstehenden Schicht erreicht werden, da Probleme umgangen werden können, die möglicherweise durch den niedrigen pH-Wert von PSS hervorgerufen werden [Asplund *et al.*, 2008]. Für den Elektrolyten zur Erzeugung von Schichten aus PEDOT/Heparin wurden 0,036 g (0,01 M) EDOT sowie 1 g Heparin-Natriumsalz in 25 ml deionisiertem Wasser gelöst [Paczosa *et al.*, 2004].

- **Tauchbeschichtung**

Neben der elektrochemischen Polymerisation wurden außerdem leitfähige Schichten aus einer PEDOT-haltigen Dispersion erzeugt. Die unter dem Markennamen Baytron P (H.C. Starck GmbH, Goslar) erhältliche Dispersion enthielt einen Anteil von 1,2-1,4% des Polymerkomplexes PEDOT/PSS und wurde in einer Mischung basierend auf der vom Hersteller empfohlenen „Coating Guide Formulation CPP 105D“ verwendet. Diese Mischung bestand aus 42,92 Gew.-% Baytron P, 2,58 Gew.-% 1-Methyl-2-pyrrolidon, 0,86 Gew.-% Silquest A 174, 53,34 Gew.-% Isopropanol und 0,30 Gew.-% Dynol 604. Eine Schicht aus PEDOT/PSS konnte dann entweder durch Eintauchen des Substrats in die Dispersion oder durch das kontrollierte Aufbringen der Dispersion mittels eines

Dispensers erzeugt werden. Zum Austreiben des Lösungsmittels wurden die beschichteten Substrate für einige Minuten auf eine 100 °C warme Heizplatte gelegt.

Im Gegensatz zur Elektropolymerisation wurden bei der Tauchbeschichtung nicht nur die leitfähigen Strukturen, sondern das gesamte Substrat beschichtet. Zum Einsatz des Prozesses für Mikroelektroden war daher eine Strukturierung der Schicht erforderlich. Hierfür wurde ein Lift-Off-Prozess eingesetzt, bei dem zunächst eine Fotolackschicht auf dem Substrat so strukturiert wurde, dass die zu beschichteten Elektrodenkontakte frei von Lack waren. Nach dem Eintauchen in die Dispersion und dem anschließenden Ausheizen wurde der Fotolack dann zusammen mit dem sich darauf befindlichen PEDOT/PSS unter Einwirkung von Ultraschall im Acetonbad entfernt.

4.2.3.2 Polypyrrol

Die Elektropolymerisation von Polypyrrol wurde analog zur Herstellung der PEDOT-Schichten durchgeführt. Als Elektrolyt wurden 0,671 g (0,1 M) Pyrrol und 2,062 g (0,1 M) PSS in 100 ml deionisiertem Wasser gelöst [Cui *et al.*, 2001a]. Die Parameter für die Elektropolymerisation wurden in den Versuchen variiert, um möglichst optimale Schichten zu erhalten. Bei der galvanostatischen Abscheidung wurden Stromdichten von 0,033-100 mA/cm² untersucht, bei der potentiostatischen Abscheidung Spannungen zwischen +0,5 und +1,5 V vs. Ag/AgCl. Die übertragene Ladung wurde in den meisten Versuchen auf 0,1 C/cm² festgesetzt.

4.2.4 Gefüllte Polymere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerzielle gefüllte Polymere untersucht. Hierbei handelte es sich um eine kohlenstoffgefüllte Paste (BQ242 Conductor, Dupont (UK) Ltd., Bristol) sowie eine silbergefüllte Paste (5029 Conductor, DuPont (UK) Ltd., Bristol). Diese Materialien konnten durch ein Siebdruck- oder ein Rakelverfahren auf Makroelektroden aufgebracht werden. Da ein Löten auf die Materialien nicht möglich war, wurde die Kontaktierung mit Hilfe eines leitfähigen Klebstoffs hergestellt (siehe Kapitel 4.1.1).

Gefüllte Polymere wurden außerdem durch Vermengung von leitfähigen Partikeln mit für den medizintechnischen Einsatz geeignetem Zweikomponenten-Silikon (MED-6015, NuSil, Carpinteria, USA) erzeugt. Zur Erzeugung der Leitfähigkeit wurden die folgenden Materialien eingesetzt:

- Silberpulver (99,9%, VWR Prolabo, Fontenay/Bois)
- Antimondotiertes Zinnoxid (Minatec 40 CM, Merck KgaA, Darmstadt)
- Kohlenstoff in Form von hochleitfähigem Ruß (LUH GmbH, Walluf)

Die jeweiligen Gewichtsverhältnisse der Mischungen wurden über Vorversuche bestimmt. Um eine möglichst hohe Leitfähigkeit zu erreichen, wurde der maximale Anteil an leitfähigen Partikeln gewählt, der sich noch verarbeiten ließ. Silberpulver und Silikon wurden daher im Gewichtsverhältnis 2:1 gemischt, Minatec und Silikon im Verhältnis 3:4, sowie Rußpulver und Silikon im Verhältnis 3:8.

Zur Herstellung der gefüllten Polymere wurden zunächst die beiden Komponenten des Silikons entsprechend des vom Hersteller vorgegebenen Verhältnisses (10:1) vermengt und mit einem Spatel verrührt, bis eine gleichmäßige Mischung entstanden war. Das Silikon wurde anschließend in einer Vakuumkammer entgast, um Lufteinschlüsse zu beseitigen. Im nächsten Schritt wurden die leitfähigen Partikel in das Silikon eingerührt, so dass sich eine makroskopisch homogene Masse mit hoher Viskosität ergab. Die entstandenen Gemische wurden dann durch Rakeln auf Makroelektroden aufgebracht, wobei auf eine gleichmäßige Dicke der Schicht von ca. 1 mm geachtet wurde. Auch hier konnte die Litze zur Kontaktierung nicht angelötet werden, so dass auf den leitfähigen Klebstoff zurückgegriffen wurde.

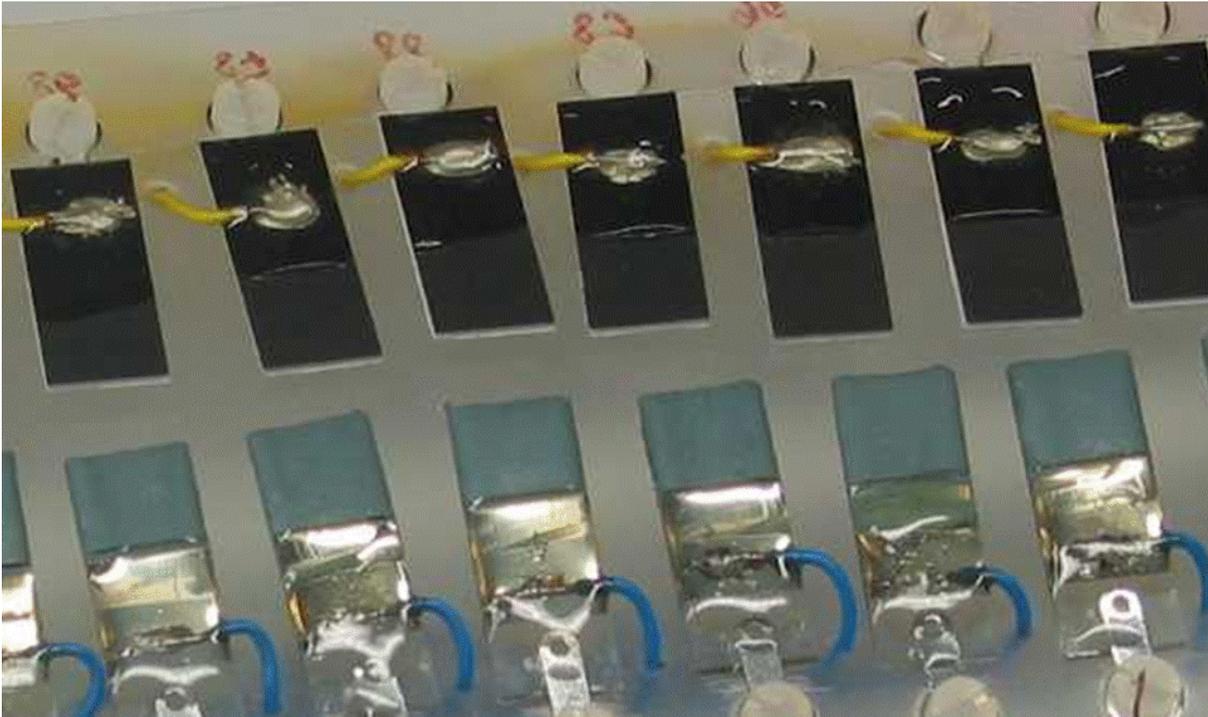


Abb. 4.9: Makroelektroden aus gefüllten Polymeren; obere Reihe: Kohlenstoffpaste (BQ242 Conductor), durch Siebdruck auf ein Keramiksubstrat gebracht; untere Reihe: Minatec-Silikon im Gewichtsverhältnis 3:4 gemischt, durch Rakeln auf ein Platinsubstrat gebracht. Die Elektroden wurden anschließend kontaktiert und mit Zweikomponenten-Klebstoff verkapselt.

4.3 Charakterisierung von Elektroden

4.3.1 Elektrochemische Charakterisierung

Zur Untersuchung der verschiedenen Elektroden und Elektrodenmaterialien in elektrochemischer Hinsicht wurden verschiedene Verfahren eingesetzt, darunter die Impedanzspektroskopie, die zyklische Voltammetrie sowie Pulstests. Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie konnte der frequenzabhängige komplexe elektrische Widerstand und damit ein wichtiger Parameter zur Beurteilung von Elektroden gemessen werden. Nähere Informationen über den Mechanismus der Elektrodenreaktionen konnten mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie untersucht werden. Mit diesem Verfahren ließ sich außerdem die maximal reversibel speicherbare Ladungsmenge (*charge storage capacity*, CSC) einer Elektrode berechnen. Die Pulstests mit den Elektroden wurden durchgeführt, um die maximal reversibel übertragbare Ladungsmenge (*charge injection capacity*, CIC) zu bestimmen.

4.3.1.1 Impedanzspektroskopie

Die Impedanz Z einer Elektrode beschreibt den Zusammenhang zwischen einem durch die Elektrode fließenden Strom I und der anliegenden Potentialdifferenz U (siehe Kapitel 1.2.4). Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie konnte die Impedanz einer Elektrode in Abhängigkeit von der Frequenz der Spannung bestimmt werden [Macdonald, 1987]. Hierfür wurde eine Wechselspannung $U(t)=U_m \sin(2\pi ft)$ mit gegebener Frequenz f und Amplitude U_m an die Elektrode angelegt und die Stromstärke $I(t)=I_m \sin(2\pi ft+\varphi)$ mit der Phasenverschiebung φ zwischen Spannung und Strom

gemessen. Aus Spannung, Stromstärke und Phasenverschiebung konnten dann der Betrag der Impedanz $|Z|$ sowie der Realteil $\text{Re}(Z)$ und der Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ berechnet werden:

$$|Z| = \frac{U_m}{I_m}; \quad \text{Re}(Z) = |Z| \cdot \cos(\varphi); \quad \text{Im}(Z) = |Z| \cdot \sin(\varphi) \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die Impedanz wurde für verschiedene Frequenzen innerhalb eines breiten Spektrums gemessen. Prinzipiell kamen hierfür mehrere Methoden in Frage. Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe eines Frequenzanalysators durchgeführt, welcher sequenziell verschiedene Messfrequenzen durchlief. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung eines Sprungsignals, welches sich aus überlagerten Signalen aller Frequenzen zusammensetzt. Hierdurch hätte zwar der Zeitaufwand reduziert werden können, allerdings stellt diese Variante hohe Anforderungen an den Potentiostaten zur Erzeugung des Signals, zum anderen können bei der Verwendung eines Sprungsignals keine Diffusionseffekte in der Messung berücksichtigt werden [Yoo & Park, 2000].

- **Messaufbau**

Der für die Impedanzspektroskopie eingesetzte Messaufbau bestand aus einem Frequenzanalysator (1255, Solartron Analytical, Farnborough) und einer elektrochemischen Schnittstelle (1287, Solartron Analytical, Farnborough). Wie bei der galvanischen Abscheidung von Elektrodenmaterialien wurde eine 3-Elektroden-Anordnung mit einer Platin-Gegenelektrode (PT 1800, Schott Instruments GmbH, Mainz) und einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (B 2920, Schott Instruments GmbH, Mainz) verwendet (siehe Abb. 4.6). Die Messspannung wurde über eine Stromquelle und einen Regelkreis generiert. Die Stromquelle erzeugte einen Stromfluss zwischen der Gegenelektrode und der zu vermessenden Arbeitselektrode. Die Spannung zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode wurde gemessen und mit dem vorgegebenen Wert verglichen. Auf der Basis dieses Vergleichs wurde die Stromquelle so geregelt, dass sich der gewünschte Spannungsverlauf ergab. Über die Verwendung eines Potentiostaten wurde dabei erreicht, dass der Strom nur zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode floss, die Referenzelektrode jedoch nahezu stromlos blieb [Speiser, 1981a]. Durch die Verwendung der Referenzelektrode konnten Schwankungen des Gegenelektrodenpotentials vernachlässigt werden.

Die Parameter für die Impedanzspektroskopie (Amplitude der Messspannung, Frequenzbereich) wurden über Experimente mit Platinelektroden untersucht, um das Messverfahren im Hinblick auf die Charakterisierung von Elektroden zu optimieren (siehe Kapitel 5.1.1).

- **Langzeit-Impedanzspektroskopie**

Zur Langzeitcharakterisierung von Elektroden wurde außerdem ein Messplatz konzipiert und entwickelt, mit dem eine kontinuierliche Impedanzspektroskopie über einen Zeitraum von mehreren Tagen möglich war. Der Messaufbau ist in der Abb. 4.10 dargestellt. Mit diesem Aufbau konnten mit Hilfe eines Multiplexers (siehe Kapitel 4.2.2.1) bis zu 128 Elektroden sequenziell vermessen werden. Die Impedanzspektroskopie wurde wie oben beschrieben mit Hilfe der 3-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Die Arbeitselektroden waren dabei auf einer Trägerfolie ringförmig um eine Gegenelektrode aus gewickeltem Platindraht angeordnet, im gleichen Abstand zur Gegenelektrode befand sich die Referenzelektrode aus Silber/Silberchlorid (B 2920, Schott). Die Trägerfolie mit den Elektroden wurde in eine mit physiologischer Kochsalzlösung gefüllte Kunststoffbox gelegt. Diese befand sich in einem elektromagnetisch geschirmten Inkubator (Function Line Serie 7000, Heraeus, Hanau), mit dessen Hilfe außerdem die Temperatur auf einen konstanten Wert (30°C) geregelt wurde. Das sequentielle Messen von 128 Elektroden dauerte mit den verwendeten Parametern ca. 3 Stunden, so dass gewährleistet war, dass jede Elektrode mindestens achtmal am Tag vermessen wurde.

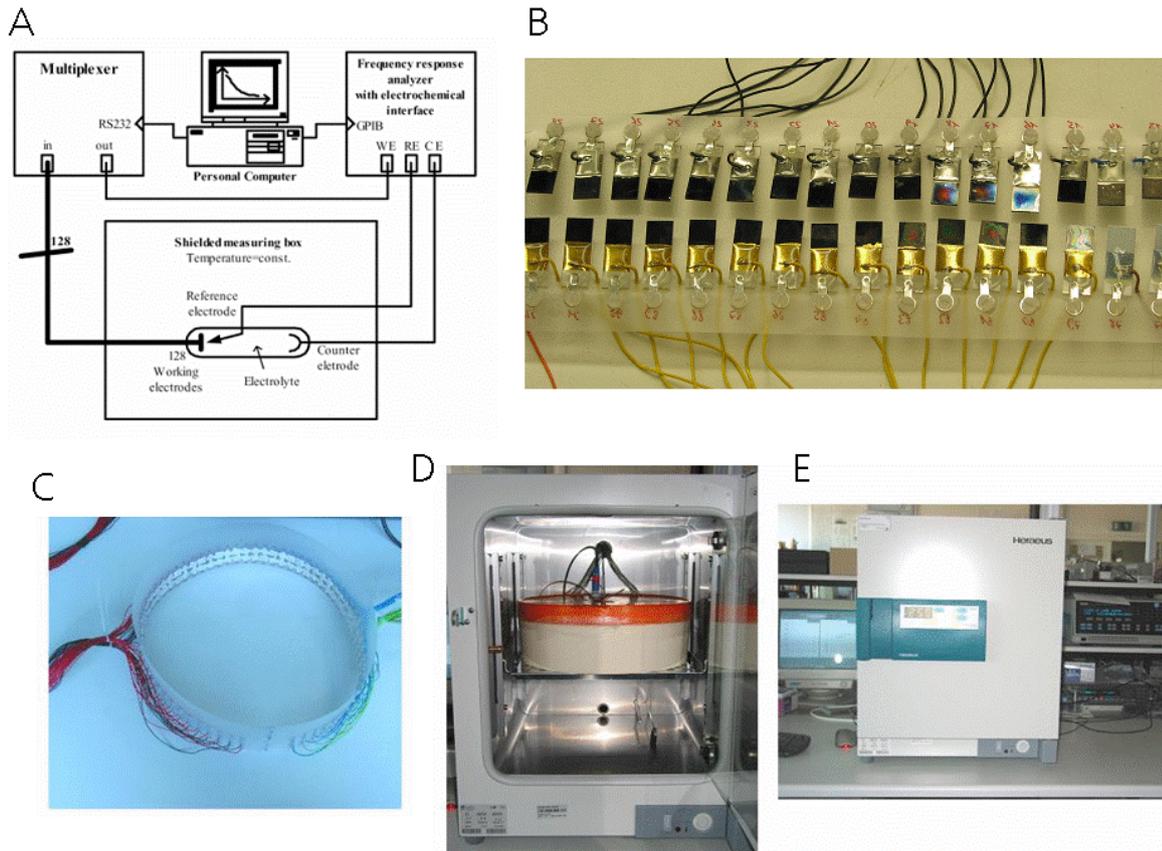


Abb. 4.10: A: Schema des Messaufbaus für die Langzeitcharakterisierung von Elektroden; B: Makroelektroden auf der Trägerfolie; C: ringförmige Trägerfolie mit Elektroden; D: Kunststoffbox mit Elektroden im Inkubator; E: kompletter Messaufbau (Inkubator, Messgeräte und Computer).

4.3.1.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird an die Elektrode eine dreieckförmige Wechselspannung $U(t)$ angelegt. Diese Spannung wird langsam mit konstanter Geschwindigkeit zwischen einem unteren und einem oberen Umkehrpunkt variiert. Dadurch ändert sich die Potentialdifferenz E an der Phasengrenze Arbeitselektrode/Elektrolyt. Für die 3-Elektroden-Anordnung (siehe Kapitel 4.3.1.1) entspricht E der anliegenden Spannung U abzüglich des Spannungabfalls im Elektrolyten aufgrund des Widerstands R_L sowie des (näherungsweise konstanten) Potentials an der Referenzelektrode U_{Ref} :

$$E = U - IR_L - U_{\text{Ref}} \quad \text{Gl. 4.5}$$

In den meisten Fällen wird dabei das angelegte Potential U bereits auf das Potential der Referenzelektrode bezogen, so dass der Subtrahend U_{Ref} aus der Gl. 4.5 nicht separat betrachtet werden muss.

Der durch die Arbeitselektrode fließende Strom wird dabei gemessen und kann über der Spannung aufgetragen werden. Typischerweise bilden sich dabei Hystereseschleifen aus (siehe Abb. 4.11A). Peaks im Strom-Spannungsdiagramm deuten auf elektrochemische Reaktionen hin. Dies lässt sich am Beispiel einer Oxidation durch eine Überlagerung zweier gleichzeitig ablaufender Vorgänge begründen (siehe Abb. 4.11B):

Einerseits ändert sich durch die Variation der anliegenden Spannung U die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe. Ab einem Potential E^0 (welches für die entsprechende Reaktion charakteristisch ist) wird an der Grenzfläche die reduzierte Spezies zunehmend in die oxidierte Form umgewandelt. Dabei fließt ein Strom, der für weiter steigende Potentiale E durch die Diffusionsgeschwindigkeit der oxidierten und reduzierten Stoffe begrenzt ist (blaue Linie). Es bildet sich eine Diffusionsschicht aus, innerhalb derer ein Konzentrationsgefälle der an der Reaktion beteiligten Stoffe besteht. Andererseits ist die Dicke dieser Diffusionsschicht jedoch nicht konstant, sondern breitet sich im Laufe der Zeit immer mehr in den Elektrolyten hinein aus. Dies bewirkt eine Verringerung des Konzentrationsgradienten, wodurch der Materialfluss zur Elektrode und damit der Strom sinken (grüne Linie). Aus der Überlagerung der beiden Stromkurven ergibt sich dann ein Peak im Strom-Spannungsdiagramm der zyklischen Voltammetrie (rote Linie). Der Fall der Reduktion bei abnehmenden Potentialen verläuft analog [Speiser, 1981b].

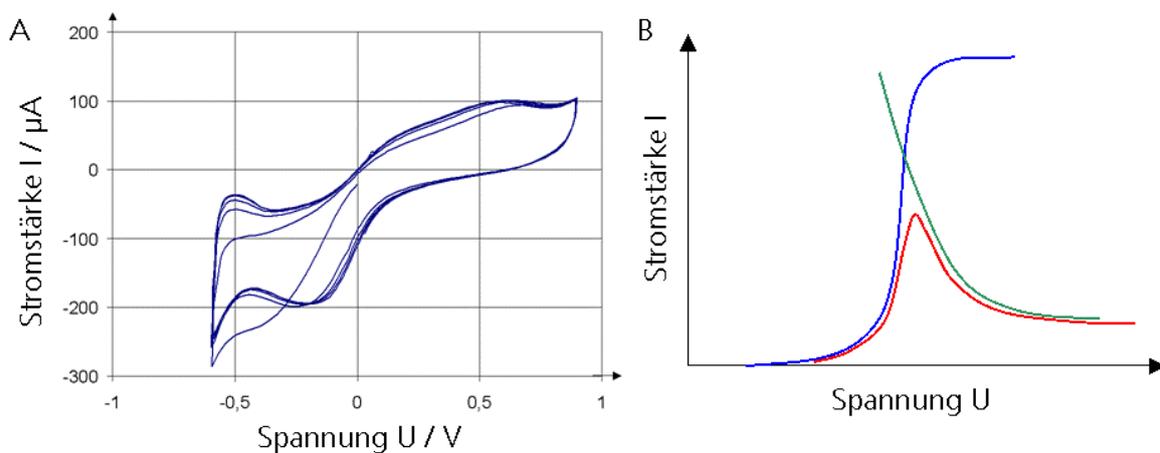


Abb. 4.11: A: Strom-Spannungsdiagramm der zyklischen Voltammetrie am Beispiel einer Platinelektrode ($A=1 \text{ cm}^2$); B: Qualitative Erklärung der Ausbildung eines Peaks bei der zyklischen Voltammetrie durch die Überlagerung von zwei gegenläufigen Kurven [Speiser, 1981b]. Der Strom steigt durch die zunehmende Zahl an Oxidationsreaktionen zunächst an (blaue Kurve), wird dann jedoch durch den Einfluss des sich verringernden Konzentrationsgradienten (grüne Kurve) wieder begrenzt (rote Kurve).

- **Messaufbau**

Für die zyklische Voltammetrie wurde derselbe Aufbau verwendet wie für die Impedanzspektroskopie (siehe Kapitel 4.3.1.1). In der Regel wurden 5 Zyklen ausgeführt, um der Elektrode genug Zeit zu geben, sich auf eine stabile Strom-Spannungs-Charakteristik einzupendeln. Die Versuche wurden in der Regel in physiologischer Kochsalzlösung durchgeführt. Lediglich für die Messungen zur Abschätzung der realen Elektrodenfläche (siehe unten) wurde entsprechend der Literatur Phosphat-gepufferte Salzlösung (PBS) verwendet [Robblee & Rose, 1990].

Um die Parameter für die zyklische Voltammetrie (abgedeckter Spannungsbereich, Spannungsänderungsgeschwindigkeit) auf den Anwendungsfall der Elektrodencharakterisierung abzustimmen, wurden zunächst verschiedene Parameter über Versuche mit Platinelektroden erprobt, um auf der Basis dieser Messungen die optimalen Werte auszuwählen (siehe Kapitel 5.1.2).

- **Bestimmung der maximal reversibel speicherbaren Ladung**

Bei geeigneter Wahl der Parameter ließ sich mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) einer Elektrode berechnen. Hierzu wurden die Grenzen des durchlaufenen Potentialbereichs so gewählt, dass sie den Grenzen des reversiblen Bereichs (Wasserfenster) entsprachen (siehe Kapitel 1.2.3). Diese Grenzen zeigten sich zum einen im Strom-Spannungsdiagramm durch einen steilen Anstieg des Betrags der Stromstärke, zum anderen an der beginnenden Entwicklung von Gasblasen an der Elektrode. Die maximal reversibel speicherbare Ladung CSC konnte dann aus der Hysterese fläche mittels Division durch die Spannungsänderungsgeschwindigkeit $v=dU/dt$ berechnet werden [Weiland *et al.*, 2002]:

$$CSC = \frac{\oint IdU}{v} \quad \text{Gl. 4.6}$$

In der Literatur finden sich auch Ansätze, die lediglich den kathodischen Anteil an der CSC für die Charakterisierung verwenden [Cogan, 2008]. Da es jedoch nicht immer möglich war, einen definierten „Nulldurchgang“ der Hysterese kurve zu ermitteln (siehe z.B. Abb. 5.4), wurde in dieser Arbeit die gesamte Hysterese fläche als Maß für die maximal reversibel speicherbare Ladung benutzt.

- **Abschätzung der realen Elektroden fläche**

Für Platinelektroden ist es mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie außerdem möglich, die reale Elektroden fläche abzuschätzen [Pozio *et al.*, 2002; Robblee & Rose, 1990]. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass bei negativen Potentialen vor dem Erreichen der reversiblen Grenze (Wasserstoffbildung) eine Monoschicht aus Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert wird, welche anschließend beim Übergang zu positiven Potentialen wieder desorbiert wird. Aus der fläche, die im zyklischen Voltammogramm diese Adsorption oder Desorption repräsentierte (siehe Abb. 4.12), konnte dann die bei dem jeweiligen Vorgang übertragene Ladung berechnet werden. Da aus der Literatur bekannt war, dass bei der Adsorption oder der Desorption einer Monoschicht Wasserstoff auf Platin eine Ladung von $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ übertragen wird [Brummer & Turner, 1977], konnte durch Teilen der adsorbierten oder der desorbierten Ladung durch diesen Wert die reale Elektroden fläche abgeschätzt werden. Theoretisch sollte die adsorbierte Ladung dabei identisch mit der desorbierten Ladung sein. In der Praxis wurde zur Bestimmung der fläche der Mittelwert aus beiden Ladungen verwendet. Für mit mikrorauem Platin beschichtete Platinelektroden konnte dann durch den Vergleich der Ladungsmengen vor und nach der Beschichtung der relative Vergrößerungsfaktor der Oberfläche abgeschätzt werden.

Problematisch bei diesem Verfahren war jedoch die Bestimmung des Potentials, bei dem die Bildung der Wasserstoff-Monoschicht abgeschlossen war. Da der experimentell bestimmte Wert für die untere Grenze des Wasserfensters ($-0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, siehe Kapitel 5.1.2) eine Abschätzung zur sicheren Seite hin war, war die Monoschicht bei diesem Potential möglicherweise noch nicht vollständig aufgebaut. Für das in der Abb. 4.12 gezeigte Beispiel wurde aus diesem Grund die Spannungsgrenze bei $-0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ gewählt. Durch Messungen an unbeschichteten Platinelektroden mit bekannter Oberfläche wurde daher zunächst untersucht, welcher Wert für die untere Spannungsgrenze gewählt werden sollte. Zu diesem Zweck wurden die Teststrukturen mit variablem Durchmesser verwendet, um ein breites Spektrum an Elektroden flächen abzudecken.

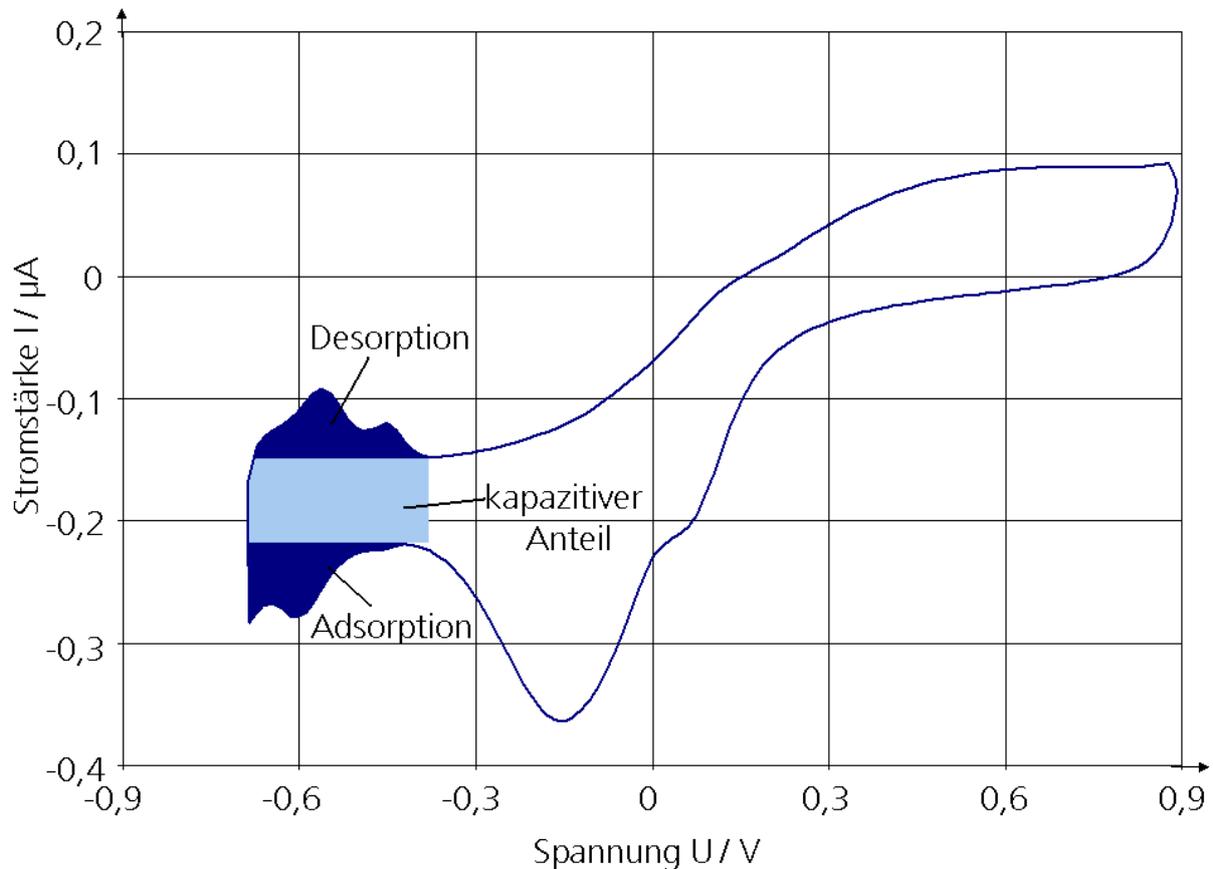


Abb. 4.12: Abschätzung der realen Oberfläche einer Platinelektrode mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie (Cuffelektrode, $d=300\ \mu\text{m}$) [Pozio *et al.*, 2002]. Die dunkel gefärbten Flächen sind ein Maß für die Ladung, die bei der Adsorption oder der Desorption einer Monoschicht Wasserstoff auf der Elektrode übertragen wird.

4.3.1.3 Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung

Bei der Elektrostimulation werden in der Regel ladungskompensierte, biphasische Pulse mit einer Breite von unter 1 ms verwendet [Robblee & Rose, 1990]. Die maximale Ladungsmenge, die innerhalb eines solchen Pulses reversibel übertragen werden kann (*charge injection capacity*, CIC), ist geringer als die maximal reversibel speicherbare Ladungsmenge CSC [Rose & Robblee, 1990]. Die Hauptursache hierfür ist die kurze Pulsbreite, wegen der langsamere Reaktionen nicht zur Ladungsübertragung genutzt werden können. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen CSC und CIC kann über die zyklische Voltammetrie und die CSC zwar relativ einfach ein qualitativer Vergleich zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien hergestellt werden, zur Bestimmung tatsächlicher Stimulationsparameter in der Anwendung ist es jedoch hilfreich, auch die CIC eines Materials zu kennen. Aus diesem Grund wurden Pulstests durchgeführt, bei denen die Elektrode mit biphasischen, ladungskompensierten Strompulsen belastet wurde. Parallel dazu wurde die an der Elektrode anliegende Spannung gemessen.

Der hierfür entwickelte Messaufbau ist in der Abb. 4.13 dargestellt. Das Stimulationssignal wurde durch einen Stimulator (EasyStim, Eigenentwicklung Fraunhofer-IBMT) erzeugt, welcher über einen externen Trigger getaktet wurde. Hierdurch konnten verschiedene Stromamplituden zwischen 0,05 mA und 5 mA sowie Pulsbreiten von 50-500 μs eingestellt werden. Als Trigger wurde ein weiterer EasyStim verwendet, welcher im spannungsgesteuerten Betrieb (Amplitude 5 V, Pulsbreite 50 μs) arbeitete.

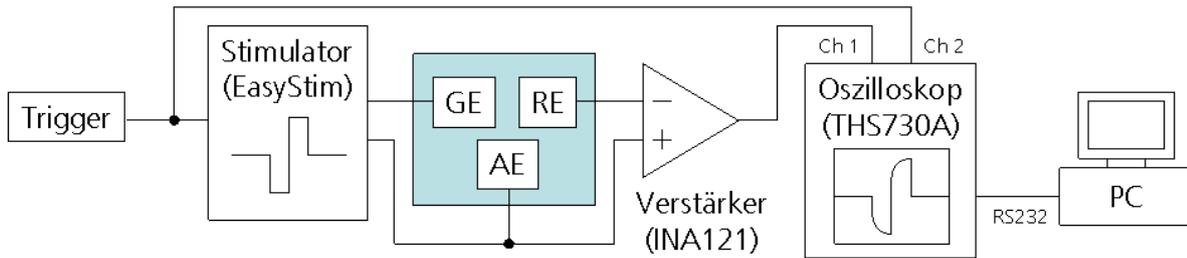


Abb. 4.13: Messaufbau zur Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung (CIC). Ein Stimulator erzeugt rechteckige, biphasische Strompulse zwischen der Gegenelektrode (GE) und der Arbeitslektrode (AE). Der Verlauf der zwischen der Arbeitslektrode und der Referenzelektrode (RE) abfallenden Spannung wird verstärkt und über ein Oszilloskop an einen PC übertragen.

Auch für diese Messungen wurde eine 3-Elektroden-Anordnung mit einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode eingesetzt. Die Elektroden waren mit den Ausgängen des Stimulators so verbunden, dass der Stimulationstrom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode floss. Die Spannung an der Arbeitslektrode wurde bezogen auf die Referenzelektrode durch einen Verstärker (INA121, Texas Instruments, Dallas, USA) aufgenommen und über ein digitales Oszilloskop (THS730A, Tektronix, Beaverton, USA) angezeigt. Das Oszilloskop wurde dabei über dasselbe Signal getriggert wie der Stimulator. Über die RS232-Schnittstelle konnten die gemessenen Daten zur Weiterverarbeitung an einen PC übertragen werden.

Um die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) zu bestimmen, wurden verschiedene Stromamplituden eingestellt, und jeweils das zugehörige Spannungssignal aufgezeichnet. Dieses Signal musste dabei noch um den Spannungsabfall IR_s im Elektrolyten bereinigt werden. Der Wert R_s wurde hierfür rechnerisch bestimmt (siehe Kapitel 1.2.4.3). Das maximale kathodische und anodische Potential des korrigierten Signals wurde schließlich über die übertragene Ladung aufgetragen, welche durch Multiplikation mit der Pulsbreite berechnet wurde. Die maximal reversibel übertragbare Ladung konnte dann an der Stelle abgelesen werden, an der das Potential den reversiblen Bereich verließ.

4.3.2 Mechanische Charakterisierung

Zur Untersuchung der mechanischen Stabilität von Elektrodenbeschichtungen wurden die beschichteten Elektroden nach der elektrochemischen Charakterisierung für einen definierten Zeitraum in ein Ultraschallbad (Isopropanol, Ultraschalldaten: 35 kHz, 80 W) gegeben (siehe Abb. 4.14A). Anschließend wurden die Elektroden erneut mit Hilfe der Impedanzspektroskopie sowie der zyklischen Voltammetrie charakterisiert und die Ergebnisse mit den Resultaten vor der Ultraschallbelastung verglichen. Darüber hinaus wurden die Schichten unter dem Lichtmikroskop untersucht (siehe Abb. 4.14B).

4.3.3 Optische Charakterisierung

Zur optischen Charakterisierung von Elektrodenmaterialien wurde die Laserprofilometrie eingesetzt, darüber hinaus wurden die Elektroden auch unter dem Licht- und dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

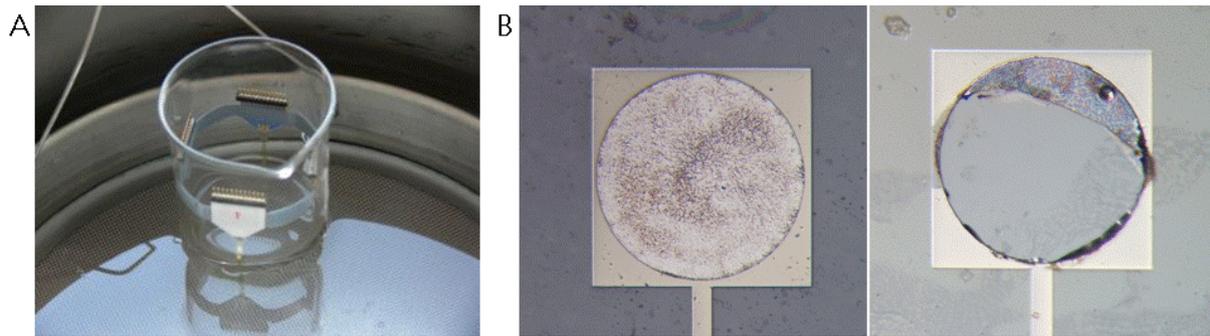


Abb. 4.14: Untersuchung der mechanischen Stabilität von Elektrodenbeschichtungen, A: Die Elektroden wurden in ein Ultraschallbad gelegt und darin für eine vorgegebene Zeit mechanisch belastet, B: Platinschicht mit mangelhafter Stabilität vor (links) und nach (rechts) der Ultraschallbelastung (US).

- **Laserprofilometrie**

Die Laserprofilometrie ist ein nichtinvasives, zerstörungsfreies Verfahren, mit dem die Oberflächenstruktur verschiedener Proben untersucht werden kann. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurde das Laserprofilometer RM 600 (Rodenstock GmbH, München) verwendet. Mit diesem Gerät waren dreidimensionale Messungen mit einer horizontalen Auflösung von $1\ \mu\text{m}$ und einer vertikalen Auflösung von $10\ \text{nm}$ möglich. Das Profilometer wurde eingesetzt, um die Dicke einer z.B. durch Galvanisierung erzeugten Schicht zu ermitteln. Für die Versuche wurden Makroelektroden (siehe Kapitel 4.1.1) verwendet, welche durch ein Stück gelochtes Kaptonband so abgeklebt waren, dass sich kreisrunde Elektrodenflächen ($d=3\ \text{mm}$) ergaben (siehe Abb. 4.15 links). Nach der Beschichtung der Elektroden wurde das Kaptonband vorsichtig entfernt, so dass über die Höhendifferenz zwischen der beschichteten Fläche und der zuvor abgeklebten, unbeschichteten Fläche die Dicke der Schicht bestimmt werden konnte (siehe Abb. 4.15 rechts). Die in der Abbildung erkennbaren Spitzen am rechten Rand der Beschichtung waren vermutlich auf das Abziehen des Kaptonbands zurückzuführen.

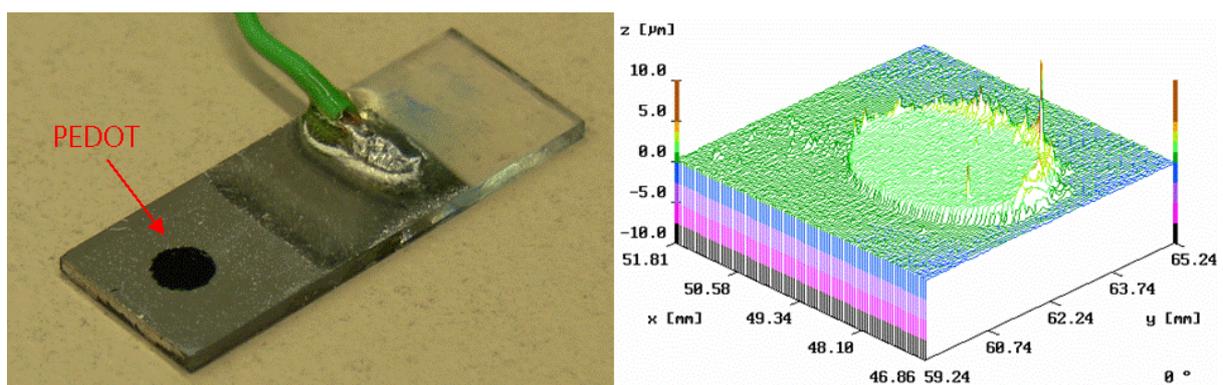


Abb. 4.15: Messung der Dicke von Beschichtungen mit Hilfe der Laserprofilometrie; *links*: Makroelektrode mit kreisförmiger PEDOT-Beschichtung ($d=3\ \text{mm}$); *rechts*: mit dem Profilometer gemessenes Höhenprofil der Elektrode (überhöht dargestellt).

- **Lichtmikroskopie**

Die Lichtmikroskopie wurde insbesondere zur optischen Kontrolle von beschichteten Elektroden verwendet. Materialfehler wie z.B. das Ablösen einer Beschichtung oder auch Risse in den Leiterbahnen konnten auf diese Weise relativ einfach identifiziert und dokumentiert werden. In dieser Arbeit wurde ein Olympus BH2-Mikroskop (Olympus Deutschland GmbH, Hamburg) mit Vergrößerungsfaktoren zwischen 50 und 800 benutzt.

- **Rasterelektronenmikroskopie**

Im Rahmen der optischen Charakterisierung von Elektroden bietet sich die Rasterelektronenmikroskopie (REM) aufgrund der hohen Auflösung besonders zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen an. So kann beispielsweise mit Hilfe von REM-Aufnahmen die mikrorauhe Oberfläche einer beschichteten Elektrode dargestellt werden. Die Untersuchungen wurden an der Fachhochschule Zweibrücken mit einem LEO 435 VP (LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, Großbritannien) durchgeführt, mit dem eine bis zu 20000-fache Vergrößerung möglich war.

4.3.4 Modellierung des elektrochemischen Verhaltens

Zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens anhand von Modellen wurden verschiedene Ersatzschaltbilder eingesetzt (siehe Kapitel 1.2.4.1). Die jeweiligen Parameter der Modelle wurden dabei über eine Ausgleichsrechnung so bestimmt, dass sich eine möglichst gute Übereinstimmung mit den zugehörigen gemessenen Impedanzdaten ergab. Zu diesem Zweck wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingesetzt. Die Berechnungen wurden unter Verwendung des Programms „ZView2“ (Version 2.8d, Scribner & Associates, Baltimore, USA) durchgeführt. Dabei wurde eine Anpassung in der komplexen Ebene gewählt, um sowohl den Realteil als auch den Imaginärteil der Elektrodenimpedanz möglichst gut wiedergeben zu können.

4.3.5 Statistische Auswertung

Zur statistischen Auswertung der in dieser Arbeit gewonnenen Daten wurden Zweistichproben-t-Tests für gepaarte und ungepaarte Stichproben durchgeführt. Hierbei wurde ein Signifikanzniveau von 5% angesetzt. Um bei der Modellierung von Elektroden zu überprüfen, wie gut die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den aus dem jeweiligen Ersatzschaltbild berechneten Impedanzdaten war, wurde der Korrelationskoeffizient nach Pearson berechnet.

5 Ergebnisse

5.1 Optimierung der Charakterisierungsmethoden

Zur Optimierung und Standardisierung der elektrochemischen Charakterisierungsmethoden wurden Messungen mit Platin-Mikroelektroden durchgeführt. Platin wurde dabei ausgewählt, weil es ein seit langem etabliertes und häufig eingesetztes Material für Stimulations- und Ableitelektroden ist [Cogan, 2008]. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt, die zur Festlegung der Parameter für die Impedanzspektroskopie (siehe Kapitel 4.3.1.1) und die zyklische Voltammetrie (siehe Kapitel 4.3.1.2) herangezogen wurden.

5.1.1 Festlegung der Parameter für die Impedanzspektroskopie

Ein wichtiger Parameter für die Impedanzspektroskopie ist die Amplitude der Messwechselspannung. Bei der Wahl der Amplitude war zu beachten, dass das Signal-Rausch-Verhältnis für sehr kleine Spannungen sank, so dass die Messergebnisse zunehmend ungenauer und fehlerbehafteter wurden. Andererseits sollte die Messspannung nicht zu groß sein, da ansonsten der lineare Bereich der Elektrode verlassen wurde und es zu irreversiblen Reaktionen kommen konnte (siehe Kapitel 1.2.3 und 1.2.4.2). Es wurden daher Messungen mit verschiedenen Spannungsamplituden zwischen 1 mV und 1 V an Platin-Cuffelektroden durchgeführt (Frequenzbereich 0,1 Hz-100 kHz), um den Einfluss der Spannungsamplitude auf die gemessene Impedanz zu untersuchen und auf der Basis der Ergebnisse die für die Charakterisierung von Elektroden optimale Amplitude festzulegen.

In der Abb. 5.1 sind die Absolutwerte der gemessenen Impedanzen dargestellt. Dabei ist im linken Diagramm die absolute Impedanz für einige Frequenzen über der Amplitude der Messspannung aufgetragen, das rechte Diagramm zeigt die zugehörigen Werte für die relative Standardabweichung in Prozent ($n=4$). Im linken Schaubild war zu erkennen, dass für große Messamplituden die gemessene Impedanz insbesondere für kleine Frequenzen stark abnahm. Für sehr kleine Messspannungen wurden die Messwerte hingegen zunehmend durch Rauschen beeinflusst, was sich in hohen relativen Standardabweichungen von bis zu 60% äußerte. Bei einer Messamplitude von 50 mV lag die relative Standardabweichung innerhalb von 5%. Da für Messungen mit dieser Amplitude die Impedanz der Elektroden noch unterhalb der Linearitätsgrenze blieb (siehe Kapitel 1.2.4.2), wurde für die folgenden Messungen eine Spannungsamplitude von 50 mV festgelegt.

Im nächsten Schritt wurde der Frequenzbereich variiert, um herauszufinden, welches Frequenzspektrum für eine umfassende Charakterisierung von Elektroden abgedeckt werden musste. Für die Bestimmung des Frequenzbereichs wurden Messungen an Platin-Cuffelektroden mit einer Messspannung der Amplitude 50 mV durchgeführt. Der untersuchte Frequenzbereich reichte dabei von 1 mHz bis 10 MHz.

Die Abb. 5.2 zeigt die Ergebnisse der Messungen, die zur Festlegung der oberen und der unteren Grenzfrequenz durchgeführt wurden. Es war ersichtlich, dass es bei Frequenzen oberhalb von 100 kHz zu einem Sprung in den Messergebnissen kam, der nicht durch physikalische Vorgänge an der Grenzfläche erklärt werden konnte. Neben dem Sinken der absoluten Impedanz auf einen Wert von $0,04 \Omega$ war im Phasengang ein Sprung in den positiven Bereich erkennbar, welcher auf einen induktiven Anteil schließen ließ. An der Elektrodengrenzfläche treten jedoch in der Regel keine induktiven Effekte auf (siehe Kapitel 1.2). Hier war vermutlich die Grenze des Arbeitsbereichs für das verwendete Gerät erreicht, so dass Messungen in diesem Bereich nicht mehr sinnvoll waren. Für sehr hohe Frequenzen näherte sich die Impedanz gemäß den im Kapitel 1.2.4 beschriebenen Modellen ohnehin dem Elektrolytwiderstand R_L an, so dass in diesem Frequenzbereich keine weiteren Erkenntnisse aus den Messwerten zu erwarten waren. Daher wurde die obere Grenzfrequenz

quenz für die folgenden Messungen auf 100 kHz festgelegt. Auch für Frequenzen kleiner als 0,1 Hz waren deutliche Sprünge, eine Verschiebung der Impedanz in den induktiven Bereich sowie eine zunehmende Messgenauigkeit (erhöhte Standardabweichung) zu erkennen. Der Frequenzbereich für die Impedanzspektroskopie wurde daher auf 0,1 Hz-100 kHz festgelegt, da auch die für implantierbare Elektroden zu erwartenden Biosignale innerhalb dieses Fensters liegen.

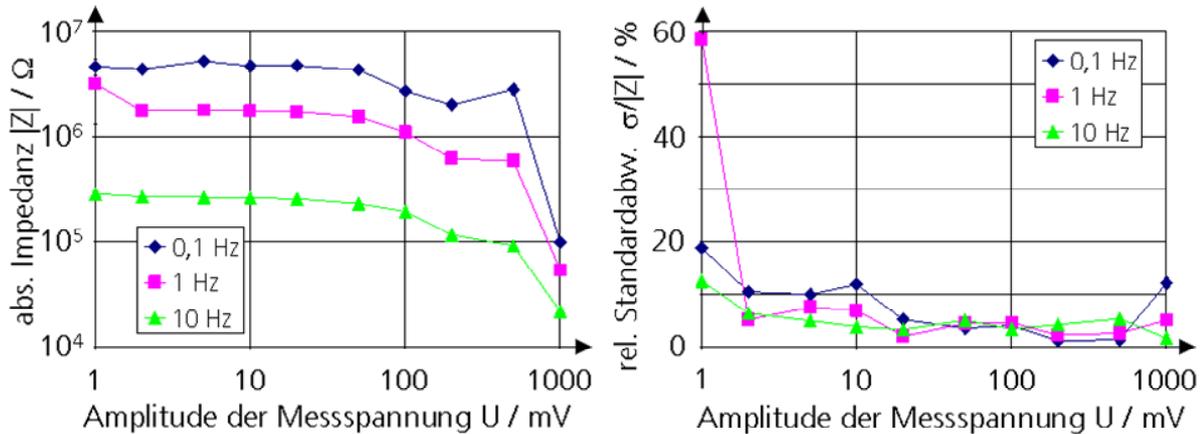


Abb. 5.1: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie mit Cuffelektroden aus Platin für einzelne Frequenzen in Abhängigkeit von der Messspannung; *links*: absolute Impedanz; *rechts*: zugehörige Standardabweichung in % ($n=4$).

In weiteren Messungen mit Platin-Cuffelektroden wurde der Einfluss einer der Messwechselspannung überlagerten Gleichspannung (Bias-Spannung) auf die Elektrodenimpedanz untersucht. Hierfür wurden Bias-Spannungen im Bereich zwischen $-0,6$ V und $+0,9$ V vs. Ag/AgCl untersucht. Durch diese Messungen sollte der Einfluss der elektrochemischen Ausgangsbedingungen auf die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie aufgezeigt werden [Franks *et al.*, 2005]. Außerdem wurde erprobt, ob sich eine Stabilisierung der elektrochemischen Ausgangsbedingungen auf die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie auswirkte. Zu diesem Zweck wurden Elektroden einer definierten elektrochemischen Vorbehandlung unterzogen (zyklische Voltammetrie, 5 Zyklen, Spannungsgrenzen $-0,6$ V und $+0,9$ V vs. Ag/AgCl, Spannungsänderungsgeschwindigkeit $0,1$ V/s), und die Impedanz dieser Elektroden mit den Werten für unbehandelte Elektroden verglichen.

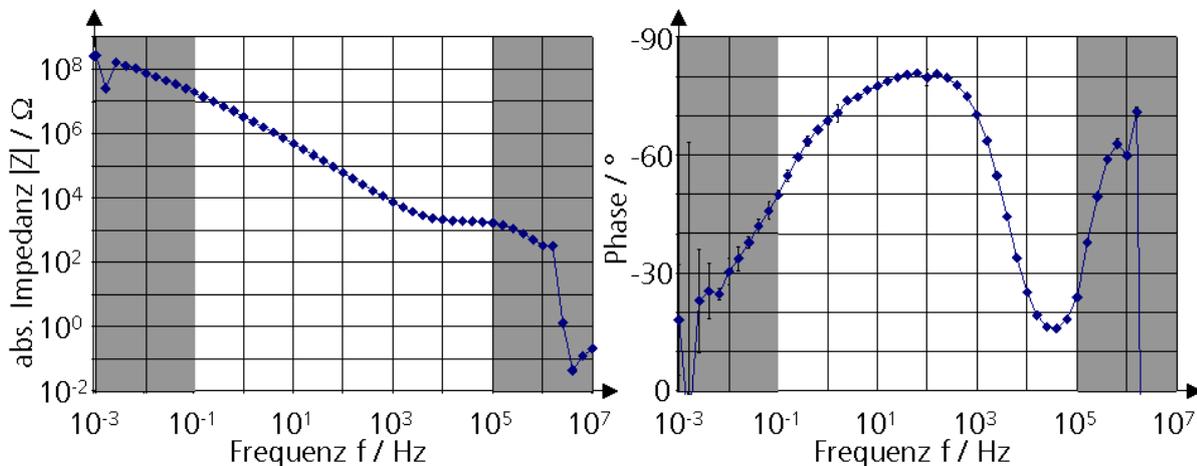


Abb. 5.2: Messungen mit Platinelektroden ($d=300 \mu\text{m}$, $n=4$) im Frequenzbereich von 1 mHz bis 10 MHz zur Festlegung des Frequenzbereichs für die Impedanzspektroskopie; *links*: Betrag der Impedanz; *rechts*: Phasenverschiebung.

Im linken Teil der Abb. 5.3 sind die Ergebnisse gezeigt, die sich bei den Messungen mit überlagerten Bias-Spannungen ergaben. Es war zu erkennen, dass die elektrochemischen Ausgangsbedingungen einen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie hatten. Bei $f=0,1$ Hz betrug die absolute Impedanz für eine Bias-Spannung von $-0,1$ V vs. Ag/AgCl $2,52 \pm 0,03$ M Ω ; der entsprechende Wert für $+0,3$ V vs. Ag/AgCl war jedoch mit $24,79 \pm 0,65$ M Ω nahezu zehnmal so groß. Durch eine vorhergehende zyklische Voltammetrie konnten einheitliche Ausgangsbedingungen für alle Elektroden erzielt werden (siehe rechter Teil der Abb. 5.3). Dies zeigte sich in einer reduzierten Standardabweichung der vermessenen Elektroden, außerdem war die Impedanz insbesondere im niederfrequenten Bereich geringer als für Elektroden, die vor der Impedanzspektroskopie keiner zyklischen Voltammetrie ausgesetzt waren. In weiteren Messungen konnte außerdem gezeigt werden, dass dieser Effekt der zyklischen Voltammetrie über einen Zeitraum von mindestens 12 Stunden stabil war, wenn die Elektrode während dieser Zeit im Elektrolyten verblieb.

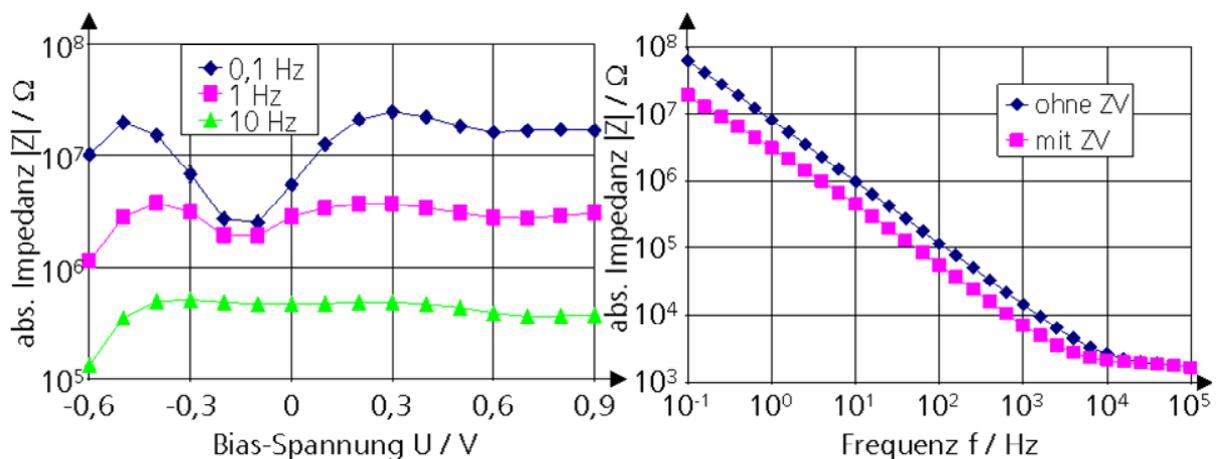


Abb. 5.3: Einfluss der elektrochemischen Ausgangsbedingungen auf die Impedanz am Beispiel von Platin-Cuffelektroden; *links*: Abhängigkeit der Elektrodenimpedanz für einzelne Frequenzen von der anliegenden, der Messspannung überlagerten Bias-Gleichspannung ($n=4$); *rechts*: Einfluss einer vor der Impedanzspektroskopie durchgeführten zyklischen Voltammetrie (ZV) auf das Impedanzspektrum ($n=12$).

5.1.2 Festlegung der Parameter für die zyklische Voltammetrie

Um die reversibel übertragbare Ladungsmenge aus der zyklischen Voltammetrie bestimmen zu können, sollten die Spannungsgrenzen so gewählt werden, dass sie den reversiblen Grenzen entsprechen (siehe Kapitel 1.2.3). Zur Bestimmung der Grenzen für Platin wurden Messungen an Elektroden mit verschiedenen Durchmessern d (siehe Kapitel 4.1.2.3) durchgeführt, wobei die Spannungsgrenzen variiert wurden. Für diese Messungen wurde eine Spannungsänderungsgeschwindigkeit von $0,1$ V/s verwendet.

Die Abb. 5.4 zeigt die Hysteresekurven der zyklischen Voltammetrie für die kleinste ($d=10$ μm) und die größte ($d=1334$ μm) der Platinelektroden. Die Grenzen des reversiblen Bereichs konnten als die Potentiale identifiziert werden, ab denen der Betrag der Stromstärke stark ansteigen begann, da es ab hier infolge der einsetzenden Hydrolyse zu einem verstärkten Stromfluss kam. Insbesondere für die große Elektrode im rechten Diagramm waren zusätzlich Peaks zu erkennen, die durch die Bildung und Reduktion einer Oberflächenschicht aus Platinoxid verursacht wurden (bei ca. $+0,25$ V im anodischen Bereich und bei ca. $-0,15$ V im kathodischen Bereich). Die Grenzen des reversiblen Bereichs wurden aus den Messungen mit $-0,6$ V und $+0,9$ V zur sicheren Seite hin abgeschätzt. In den Diagrammen war auch zu erkennen, dass die Form der Hysteresekurve von der Größe der Elektrode abhängig war. An dieser Stelle war außerdem zu beachten, dass

die Potentialgrenzen materialabhängig waren. Es konnte daher erwartet werden, dass sich die Grenzen anderer Materialien von den hier bestimmten Werten für Platin unterschieden.

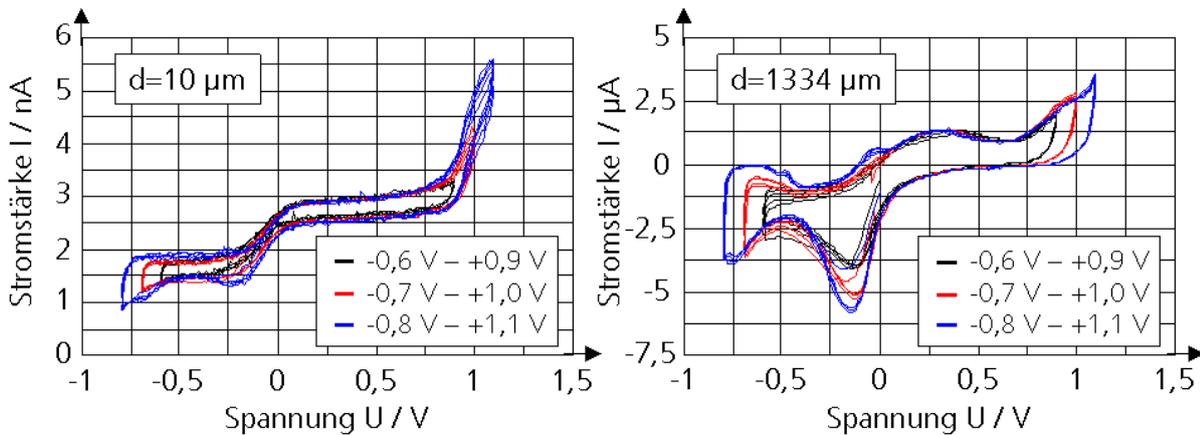


Abb. 5.4: Zyklische Voltammetrie von Platinelektroden mit verschiedenen Spannungsgrenzen zur Bestimmung der Grenzen des reversiblen Bereichs; *links*: Durchmesser 10 µm; *rechts*: Durchmesser 1334 µm.

Zur Festlegung der Spannungsänderungsgeschwindigkeit $v=dU/dt$ wurden Testreihen mit verschiedenen Werten zwischen 0,001 V/s und 3 V/s durchgeführt. Die Messungen wurden mit Platin-Cuffelektroden durchgeführt, wobei als Spannungsgrenzen die Werte $-0,6$ V und $+0,9$ V vs. Ag/AgCl gewählt wurden.

Die Strom-Spannungskurven der zyklischen Voltammetrie sind im linken Teil der Abb. 5.5 für verschiedene Spannungsänderungsgeschwindigkeiten $v=dU/dt$ dargestellt. Die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC), die über Division der Hystereseffläche durch v berechnet wurde, ist im rechten Teil der Abb. 5.5 über v aufgetragen. Es war ersichtlich, dass der mit dieser Methode bestimmte Wert für CSC mit zunehmendem v abnahm. Für die weiteren Charakterisierungen der Elektroden wurde ein Wert von $v=0,1$ V/s festgelegt, da hier bei vertretbarem zeitlichen Aufwand stabile Kurven gewonnen werden konnten. Für sehr niedrige v konnte eine einzelne Messung mehrere Stunden dauern, während die Kurven für große v weniger differenziert dargestellt wurden und damit ungenauere Ergebnisse zu erwarten waren (siehe linker Teil der Abb. 5.5).

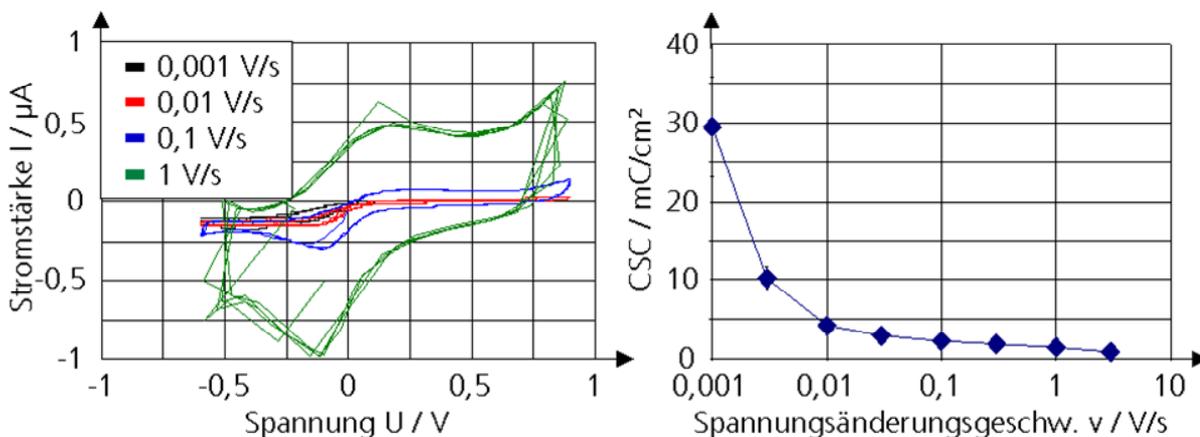


Abb. 5.5: *links*: Zyklische Voltammogramme für Cuffelektroden aus Platin bei verschiedenen Spannungsänderungsgeschwindigkeiten; *rechts*: reversibel übertragbare Ladung, berechnet aus der Fläche der zyklischen Voltammogramme für verschiedene Spannungsänderungsgeschwindigkeiten ($n=4$).

5.2 Elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien

In nächsten Schritt wurden Makroelektroden (siehe Kapitel 4.1.1) aus sämtlichen der im Kapitel 4.2 vorgestellten Materialien aufgebaut. Die Verfahren und Parameter zur Herstellung der Elektroden sind in der Tab. 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1: Verfahren und Parameter zur Herstellung von Makroelektroden aus verschiedenen Materialien.

Material	Herstellungsverfahren	Substrat
Pt, Au, Ir, Ag	Sputtern	Glas
mikrorauhes Platin	Galvanisierung (20 s bei $-0,25$ V vs. Ag/AgCl) aus bleihaltigem und bleifreiem Elektrolyten	Platin
mikrorauhes Gold	Kombination aus Langmuir-Blodgett-Technik und Galvanisierung [Szamocki <i>et al.</i> , 2006]	Gold
Iridiumoxid	AIROF+SIROF	Iridium
Magnetit	CVD [Mathur <i>et al.</i> , 2008]	Gold
Silber/Silberchlorid	Galvanisierung (30 s bei 5 mA) aus NaCl-Lösung	Silber
Polypyrrol/PSS	Elektropolymerisation (30 s bei 5 mA)	Pt, Au, Ir
PEDOT/PSS	Elektropolymerisation (1,2 V vs. Ag/AgCl für 15 s)	Platin
PEDOT/PSS (Baytron)	Aufbringen einer PEDOT/PSS-haltigen Dispersion (Baytron) und anschließendes Ausheizen bei 100 °C	Pt, Au, Ir, Keramik
Kohlenstoffpaste	Siebdruck	Glas
Silberpaste	Rakeln	Glas
Silber/Silikon	Mischen von Silberpulver und Silikon (MED-6015) im Gewichtsverhältnis 2:1 und anschließendes Rakeln	Platin
Minatec/Silikon	Mischen von Minatec und Silikon (MED-6015) im Gewichtsverhältnis 3:4 und anschließendes Rakeln	Platin, Glas
Ruß/Silikon	Mischen von Rußpulver und Silikon (MED-6015) im Gewichtsverhältnis 3:8 und anschließendes Rakeln	Glas

Die Elektroden aus den verschiedenen Materialien wurden mit Hilfe der Langzeit-Impedanzspektroskopie über einen Zeitraum von 7 Tagen charakterisiert. Basierend auf den Ergebnissen der elektrochemischen Charakterisierung konnte anschließend bestimmt werden, welche Materialien besonders vielversprechende Eigenschaften hinsichtlich der Anwendung für Reiz- und Ableitelektroden hatten. Diese Materialien konnten dann im weiteren Verlauf näher untersucht und die Methoden zu ihrer Herstellung optimiert werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen in einer Übersicht die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie (Absolutwerte) für die verschiedenen untersuchten Materialien. Diese wurden dabei gemäß Kapitel 4.2 in vier Gruppen eingeteilt. In den Diagrammen ist jeweils der Absolutwert $|Z|$ der gemessenen komplexen Impedanz über der Frequenz aufgetragen.

Die Abb. 5.6 zeigt den Betrag der Elektrodenimpedanz für die vier untersuchten Metalle. Für eine Frequenz von $0,1$ Hz lagen die Impedanzen in der Größenordnung von 10^4 bis 10^5 Ω , im hochfrequenten Bereich liefen die Kurven gegen einen Wert von ~ 20 Ω (gemäß der Gl. 1.27 wurde mit $\rho_E = 72$ Ωcm [Kovacs, 1994] für eine 1 cm^2 große, quadratische Elektrode ein Elektrolytwider-

stand von $R_s=13,8 \Omega$ berechnet). Die niedrigste Impedanz ergab sich für Silber, es folgten Iridium, Platin und Gold. Bei der Langzeitcharakterisierung über 7 Tage ergaben sich für alle vier untersuchten Metalle gute Ergebnisse, die Impedanz stieg nur geringfügig an.

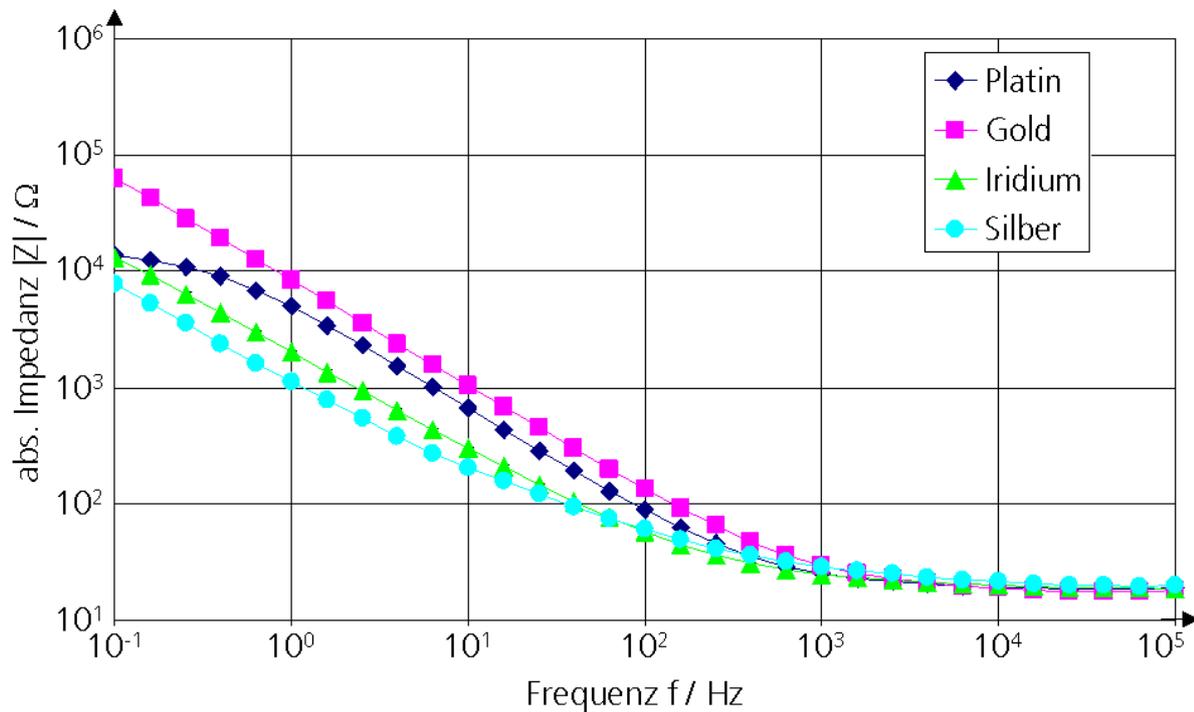


Abb. 5.6: Impedanzspektren von gesputterten Metallen (Platin, Gold, Iridium und Silber), Elektrodenfläche $A=1 \text{ cm}^2$.

Die Ergebnisse für die mikrorauen Metalle und Metallverbindungen sind in der Abb. 5.7 und der Abb. 5.8 gezeigt. Die Abb. 5.9 zeigt für mikrorauhes Platin sowie Ag/AgCl darüber hinaus die Ergebnisse der Langzeitmessungen über einen Zeitraum von 7 Tagen. Im Vergleich zur Abb. 5.6 zeigte sich, dass durch die Oberflächenbehandlung teilweise eine deutliche Senkung der Impedanz erzielt werden konnte. So lagen die Werte der mit mikrorauhem Platin beschichteten Elektroden um eine Dekade niedriger als die von unbeschichteten Platinelektroden. Allerdings war die beobachtete Langzeitstabilität weniger gut als bei den unbeschichteten Metallen. Im niederfrequenten Bereich kam es zu einem Anstieg der Impedanz um einen Faktor von ~ 2 (siehe Abb. 5.9). Ein Hauptgrund hierfür war die mangelhafte mechanische Stabilität der Schicht, welche sich bei einzelnen Elektroden nach 7 Tagen in der Salzlösung abgelöst hatte. Hinsichtlich der elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften konnten in den Untersuchungen keine Nachteile durch die Verwendung des bleifreien Elektrolyten im Vergleich zum bleihaltigen Elektrolyten festgestellt werden. Die Elektrodenimpedanz lag für die bleifreie Abscheidung im Bereich niedriger Frequenzen bis ca. 30 Hz sogar signifikant unterhalb der Werte für den bleihaltigen Elektrolyten.

Ähnliche Resultate wie für das mikrorauhe Platin wurden außerdem für mikrorauhes Gold beobachtet, auch hier nahm die Impedanz im niederfrequenten Bereich infolge der Beschichtung deutlich ab. Allerdings waren die Ergebnisse weniger reproduzierbar, was sich an einer größeren Standardabweichung zeigte. Im Bereich zwischen 1 Hz und 100 Hz lag die Impedanz außerdem um bis zu einer Dekade höher als für das mikrorauhe Platin.

Die Impedanz der Magnetitelektroden war vergleichbar mit der Impedanz der gesputterten Metallelektroden und lag damit deutlich oberhalb der Ergebnisse für die weiteren untersuchten mikrorauen Metalle und Metallverbindungen.

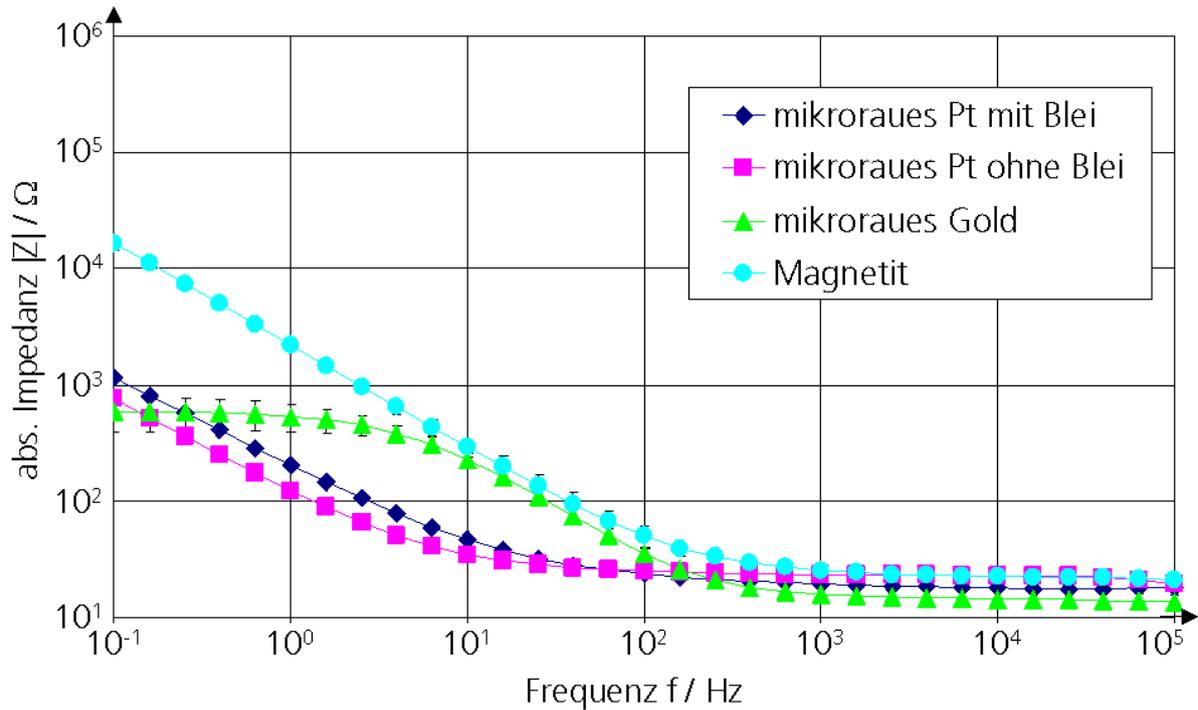


Abb. 5.7: Impedanzspektren von mikrorauen Metallen und Metallverbindungen (mikroraueres Platin aus bleihaltigem sowie aus bleifreiem Elektrolyten abgeschieden, mikroraueres Gold, Magnetit), Elektrodenfläche $A=1 \text{ cm}^2$.

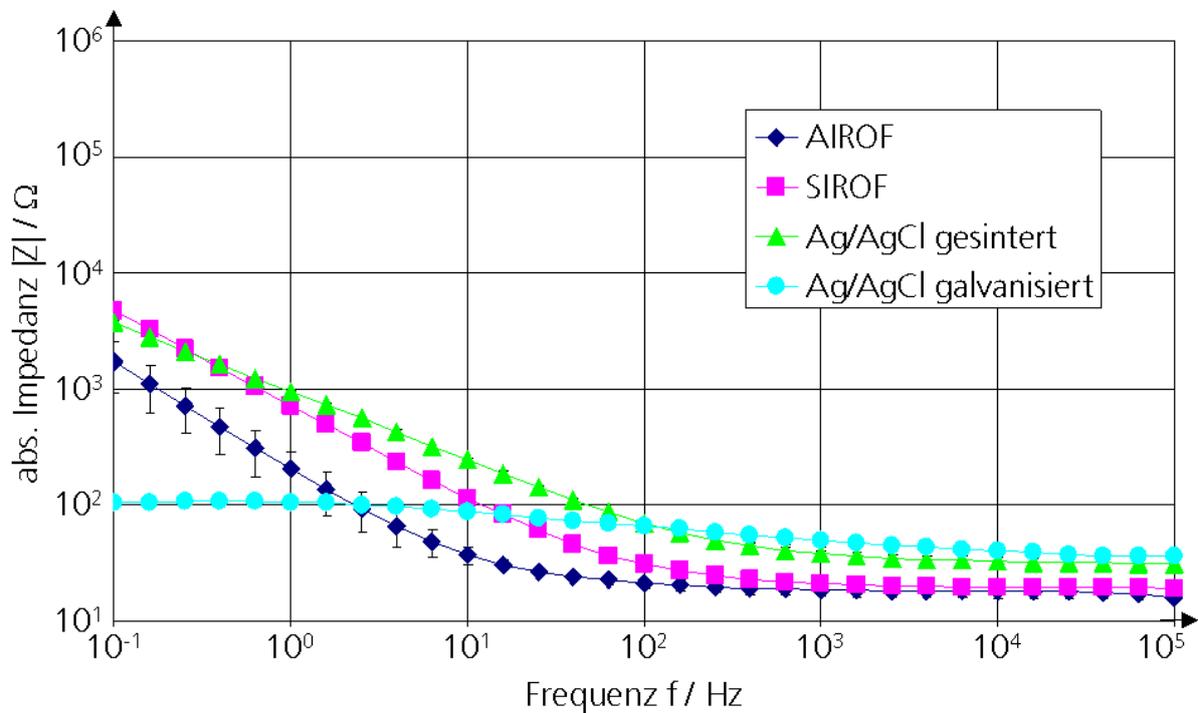


Abb. 5.8: Impedanzspektren von mikrorauen Metallverbindungen (aktiviertes Iridiumoxid (AIROF), reaktiv gesputtertes Iridiumoxid (SIROF), gesintertes Silber/Silberchlorid, galvanisiertes Silber/Silberchlorid), Elektrodenfläche $A=1 \text{ cm}^2$.

Die Ergebnisse für die Iridiumoxidelektroden waren abhängig vom Herstellungsverfahren der Schichten. Die besten Resultate ergaben sich für die elektrochemisch aktivierten Elektroden (AIROF). Allerdings war hierbei die relativ hohe Standardabweichung auffällig, die auf eine mangelhafte Reproduzierbarkeit der Iridiumoxidschicht zurückzuführen war. Trotz gleicher Parameter bei der Herstellung (gleicher Spannungsbereich und gleiche Anzahl von Zyklen, siehe Kapitel 4.2.2.3) variierten die Ergebnisse für die AIROF-Beschichtungen sehr stark. Die Elektroden aus gesputtertem Iridiumoxid (SIROF) lagen hinsichtlich der Impedanz zwischen den AIROF-Elektroden und den gesputterten Iridiumelektroden.

Die galvanisierten Ag/AgCl-Elektroden wiesen eine deutlich niedrigere Impedanz auf als die gesinterten Ag/AgCl-Elektroden. Allerdings war die elektrochemische Stabilität mangelhaft, nach 7 Tagen kontinuierlicher Messung war die Impedanz auf einen Wert angestiegen, der ungefähr dem der gesinterten Elektroden entsprach. Die gesinterten Ag/AgCl-Elektroden wiesen eine deutlich bessere Langzeitstabilität auf als die galvanisierten Elektroden (siehe Abb. 5.9).

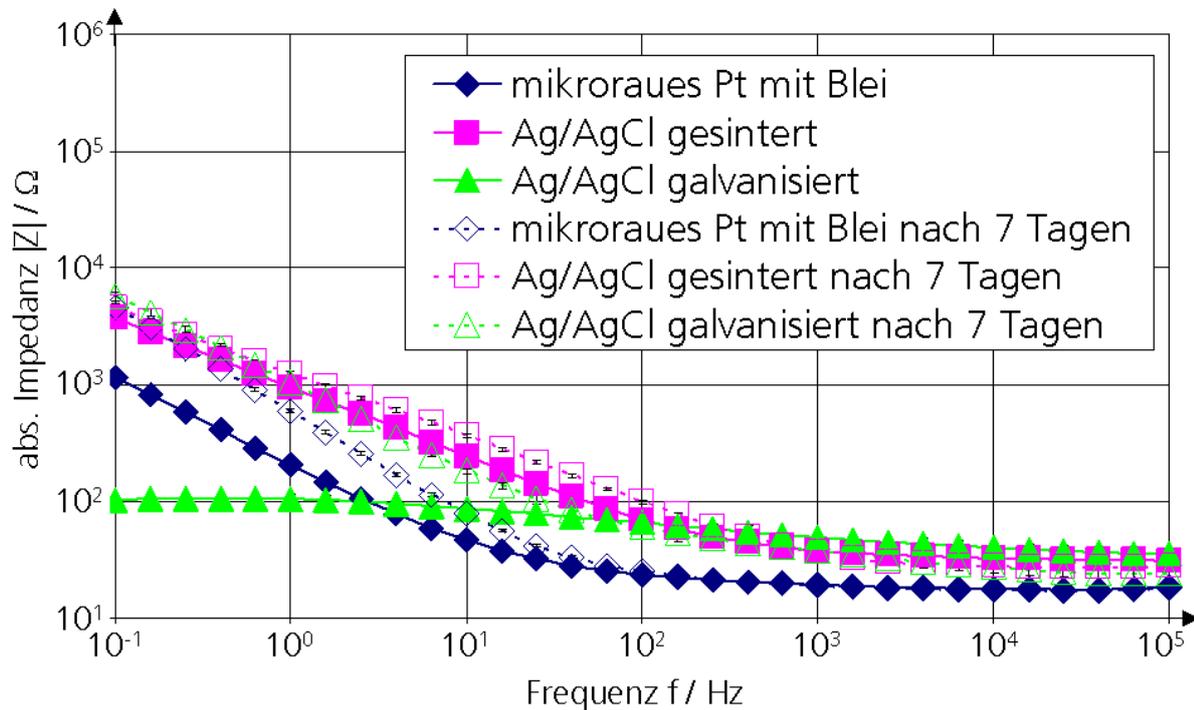


Abb. 5.9: Impedanzspektren von mikrorauem Platin aus dem bleihaltigen Elektrolyten, gesintertem Silber/Silberchlorid und galvanisiertem Silber/Silberchlorid zu Beginn der Langzeitmessungen und nach 7 Tagen, Elektrodenfläche $A=1 \text{ cm}^2$.

Für die intrinsisch leitfähigen Polymere konnten sehr gute Ergebnisse erzielt werden (siehe Abb. 5.10). Dies galt sowohl für Polypyrrol als auch für die beiden Varianten von PEDOT (Elektropolymerisation und Tauchbeschichtung). Die Ergebnisse für PEDOT/Keramik zeigten jedoch, dass die Leitfähigkeit des Polymers selbst deutlich schlechter als die von Metallen war. Bezogen auf die Langzeitstabilität (siehe Abb. 5.12) waren die PEDOT-Schichten den PPy-Schichten klar überlegen: nach 7 Tagen war die Impedanz der PPy-Elektroden insbesondere im mittleren Frequenzbereich deutlich angestiegen, während die der PEDOT-Elektroden fast unverändert war. In den Versuchen zeigte sich auch, dass die Wahl des Substratmetalls, auf das die Abscheidung des Polymers erfolgte, nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der beschichteten Elektrode hatte. Unabhängig davon, ob die Polymerschicht auf eine Gold- oder eine Platinelektrode abgeschieden wurde, lag die Impedanz der Elektrode im gleichen Bereich. Ein entsprechendes Ergebnis zeigte sich auch bei der PEDOT-Beschichtung von Iridiumelektroden.

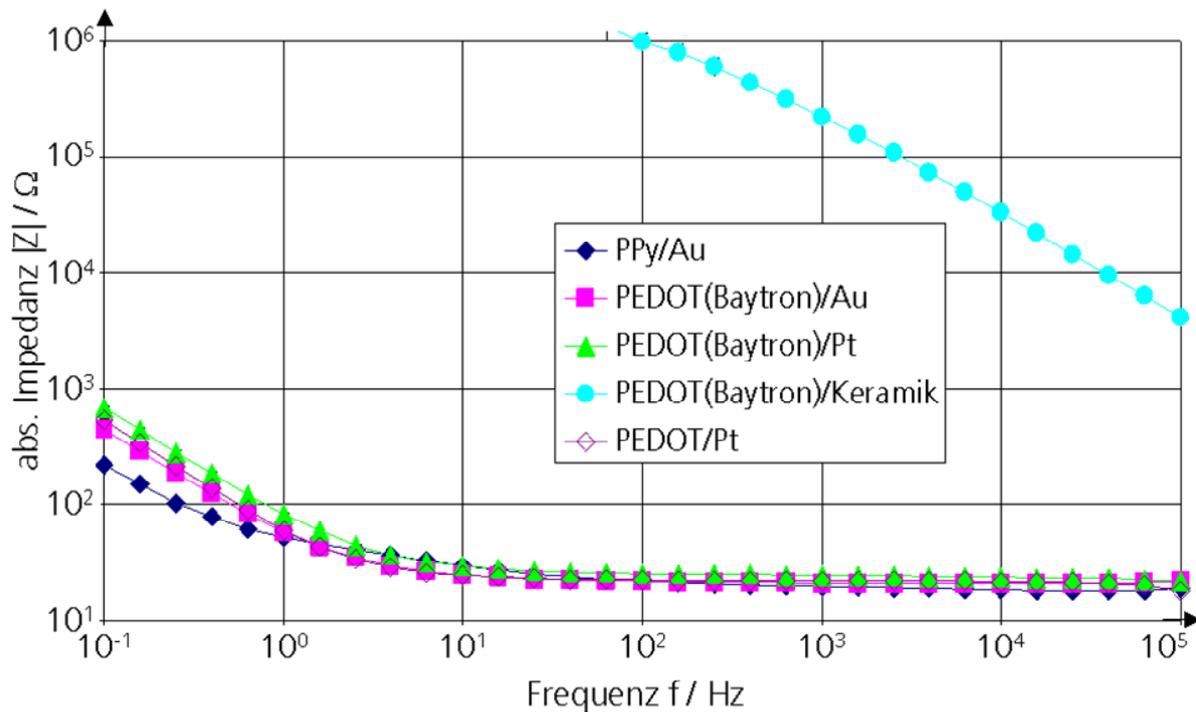


Abb. 5.10: Impedanzspektren von intrinsisch leitfähigen Polymeren (elektropolymerisiertes Polypyrrol/PSS auf Gold, PEDOT/PSS aus wässriger Dispersion (Baytron P) auf Gold, Platin und Keramik, elektropolymerisiertes PEDOT/PSS auf Platin), Elektrodenfläche $A=1 \text{ cm}^2$.

In einem weiten Bereich lagen die Impedanzen der Elektroden aus gefüllten Polymeren (siehe Abb. 5.11). Die besten Resultate wurden dabei für die kommerziellen Pasten mit Silber- und Kohlenstofffüllung erzielt. Die Impedanzen für die selbst hergestellten Silikongemische lagen deutlich höher. Allerdings zeigte sich schon bei der Herstellung der Makroelektroden, dass die gefüllten Silikone hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften besser für die Herstellung flexibler Elektroden geeignet waren als die Polymerpasten. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität fiel auf, dass es bei den gefüllten Polymeren nach 7 Tagen Dauermessung zu einer Abnahme der Impedanz kam. Dies ist in der Abb. 5.12 beispielhaft für die Minatec-Silikon-Mischung auf Platin gezeigt.

In der Tab. 5.2 sind die Ergebnisse der elektrochemischen Langzeitcharakterisierung der Elektrodenmaterialien in Form eines Übersichtskatalogs zusammengestellt. Hierbei wurde zusätzlich eine Bewertung der mechanischen Eigenschaften, der Biokompatibilität und der Prozessierbarkeit insbesondere im Hinblick auf den Einsatz für Mikroelektroden (Mikrostrukturierbarkeit) vorgenommen. Die mechanischen Eigenschaften und die Prozessierbarkeit der Materialien wurden dabei basierend auf den Erfahrungen mit den in dieser Arbeit hergestellten Elektroden bewertet, für die Beurteilung der Biokompatibilität wurden Untersuchungen in der Literatur herangezogen (siehe auch Kapitel 1.3) [Cui *et al.*, 2003c; Cui & Zhou, 2007; Geddes & Roeder, 2003; Loeb *et al.*, 1977; Robblee & Rose, 1990; Schüttler *et al.*, 2005; Weiland & Anderson, 2000].

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften ergaben sich für die Elektroden aus mikrorauem Platin und aus den leitfähigen Polymeren. Daher wurden diese Materialien für tiefere Untersuchungen mit Mikroelektroden ausgewählt. Im Kapitel 5.3 wurde zunächst der Prozess zur Herstellung von Schichten aus mikrorauem Platin untersucht und optimiert. Anschließend wurden im Kapitel 5.4 verschiedene Materialkombinationen und Prozessparameter zur Herstellung von leitfähigen Polymerschichten erprobt, um Elektroden mit möglichst optimalen Eigenschaften zu erhalten.

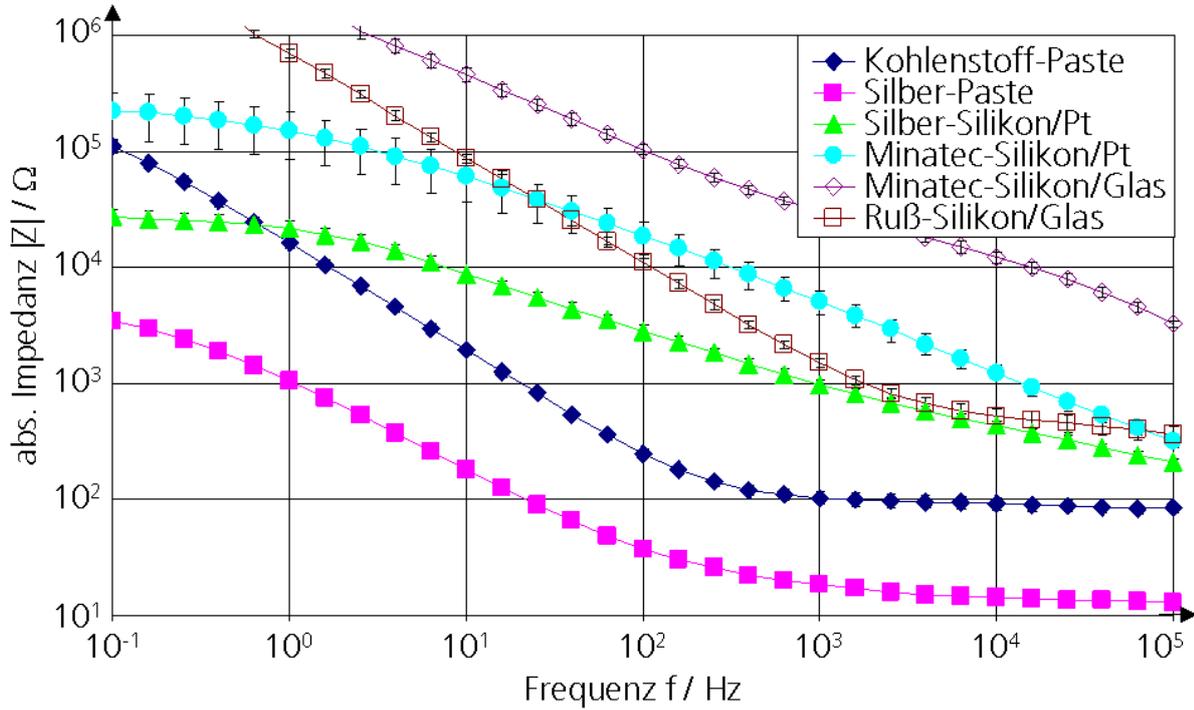


Abb. 5.11: Impedanzspektrn von gefüllten Polymeren (Kohlenstoff-Paste, Silber-Paste, Silber-Silikon-Mischung auf Platin, Minatec-Silikon-Mischung auf Platin und Glas, Ruß-Silikon-Mischung auf Glas), Elektrodenfläche $A=1 \text{ cm}^2$.

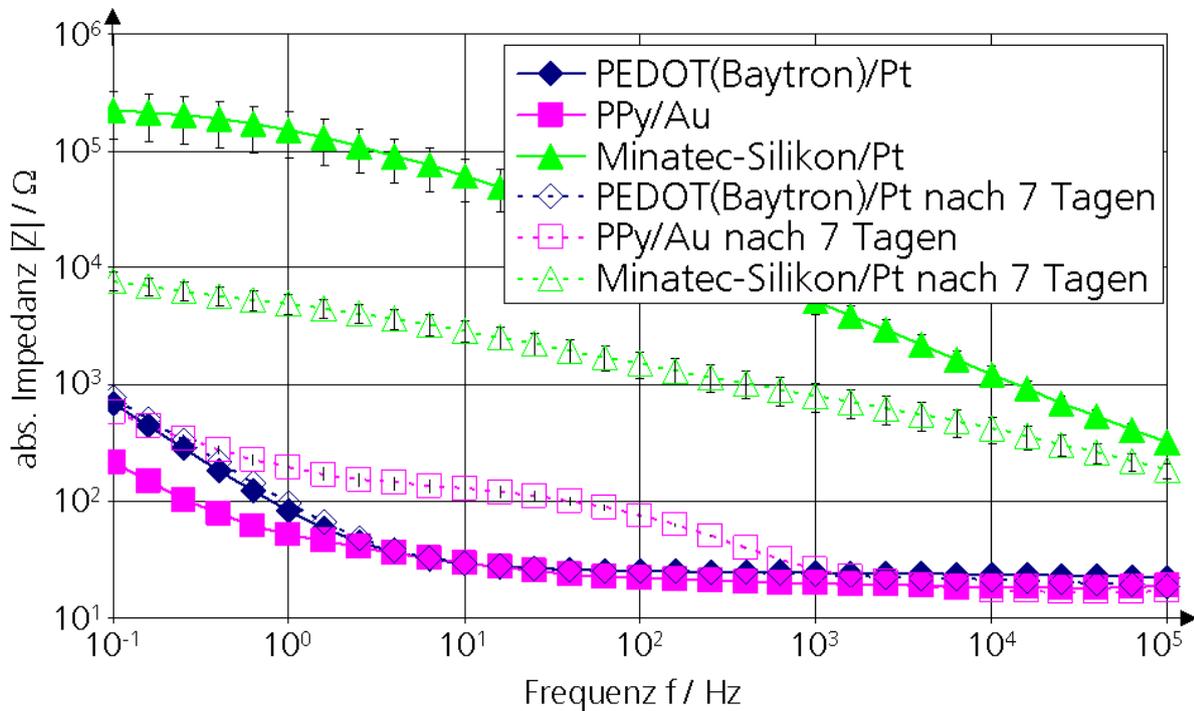


Abb. 5.12: Impedanzspektrn von PEDOT/PSS (Baytron P) auf Platin, Polypyrrol/PSS auf Gold und Minatec-Silikon auf Platin zu Beginn der Langzeitmessungen und nach 7 Tagen, Elektrodenfläche $A=1 \text{ cm}^2$.

Tab. 5.2: Bewertung der Eigenschaften der untersuchten Materialien im Hinblick auf ihre Eignung als Elektrodenmaterial (++: sehr gut, +: gut, -: schlecht, —: sehr schlecht; a: für Signalableitung, b: für implantierbare Elektroden, c: für Mikroelektroden)

Material	Elektrische Eigenschaften	Mechanische Eigenschaften	Biokompatibilität	Langzeitstabilität	Prozessierbarkeit
Platin	+	++	++	++	++
Gold	+	++	++	++	++
Iridium	+	++	++	++	++
Silber	+	++	— ^b	++	++
mikrorauhes Platin, bleifreier Elektrolyt	++	+	++	+	++
mikrorauhes Platin, bleihaltiger Elektrolyt	++	+	—	+	++
mikrorauhes Gold	+	+	++	+	—
Magnetit	—	+	++	+	—
Iridiumoxid (AIROF)	+	+	++	+	—
Iridiumoxid (SIROF)	+	++	++	+	++
Silber/Silberchlorid	++ ^a	+	— ^b	—	+
Polypyrrol/PSS	+	—	++	—	++
PEDOT/PSS	++	+	++	+	++
PEDOT/PSS (Baytron)	++	++	++	+	— ^c
Kohlenstoffpaste	—	—	+	—	— ^c
Silberpaste	+	—	— ^b	—	— ^c
Silber/Silikon	—	—	— ^b	+	— ^c
Minatec/Silikon	—	—	+	+	— ^c
Ruß/Silikon	—	—	+	+	— ^c

5.3 Optimierung von Elektroden aus mikrorauhem Platin

Aufgrund der guten Ergebnisse für die untersuchten Makroelektroden aus mikrorauhem Platin wurde im Folgenden der Prozess zur Herstellung von mikrorauen Platinschichten auf Mikroelektroden optimiert. Hierfür wurden Versuche mit beiden im Kapitel 4.2.2.1 beschriebenen Elektrolyten (bleifrei und bleihaltig) durchgeführt. Um eine große Zahl von identischen Elektrodenkontakten zur Verfügung zu haben, wurden für diese Versuche die 12-polaren Cuffelektroden mit Platinkontakten (300 µm Durchmesser) verwendet (siehe Kapitel 4.1.2.1). Zunächst wurden die Grenzen des reversiblen Potentialbereichs für das Material bestimmt. Anschließend wurden verschiedene Galvanisierungsparameter erprobt, wobei sowohl die galvanostatische als auch die potentiostatische Abscheidung untersucht wurden. Beide Methoden wurden miteinander verglichen, um eine Empfehlung geben zu können, welches Verfahren besser zur Herstellung von Schichten aus mikrorauhem Platin geeignet war. Darüber hinaus wurden verschiedene Schichtdicken über eine Variation der abgeschiedenen Ladungsmenge untersucht.

5.3.1 Bestimmung der reversiblen Potentialgrenzen von mikrorauem Platin

Im ersten Schritt wurde der reversible Potentialbereich des mikrorauen Platins bestimmt. Es konnte erwartet werden, dass die reversiblen Potentialgrenzen von mikrorauem Platin mit denen von gesputtertem Platin (siehe Kapitel 5.1.2) übereinstimmten, da es sich um dasselbe Basismaterial handelte. Um dies dennoch zu überprüfen, wurden zyklische Voltammetrien mit Cuffelektroden durchgeführt, welche bleifrei bei $-0,2$ V vs. Ag/AgCl (übertragene Ladung 1 C/cm^2) mit mikrorauem Platin beschichtet worden waren.

Im linken Diagramm der Abb. 5.13 sind die Strom-Spannungsdiagramme der zyklischen Voltammetrie von mikrorauem Platin gezeigt, wobei verschiedene Potentialbereiche eingestellt wurden. Auffallend waren bei diesen Untersuchungen die deutlichen Oxidations- und Reduktionspeaks (bei $-0,1$ V und $-0,2$ V vs. Ag/AgCl) für den größten der gewählten Potentialbereiche, aus denen geschlossen werden konnte, dass es bei einer Ausweitung des Spannungsbereichs zu einer vermehrten Oxidation und Reduktion des Platins kam. Dies konnte als ein Zeichen interpretiert werden, dass die Grenzen des reversiblen Bereichs erreicht waren, da diese Reaktionen die letzte Stufe der Ladungsübertragung vor dem Einsetzen der Hydrolyse kennzeichneten [Feltham & Spiro, 1971].

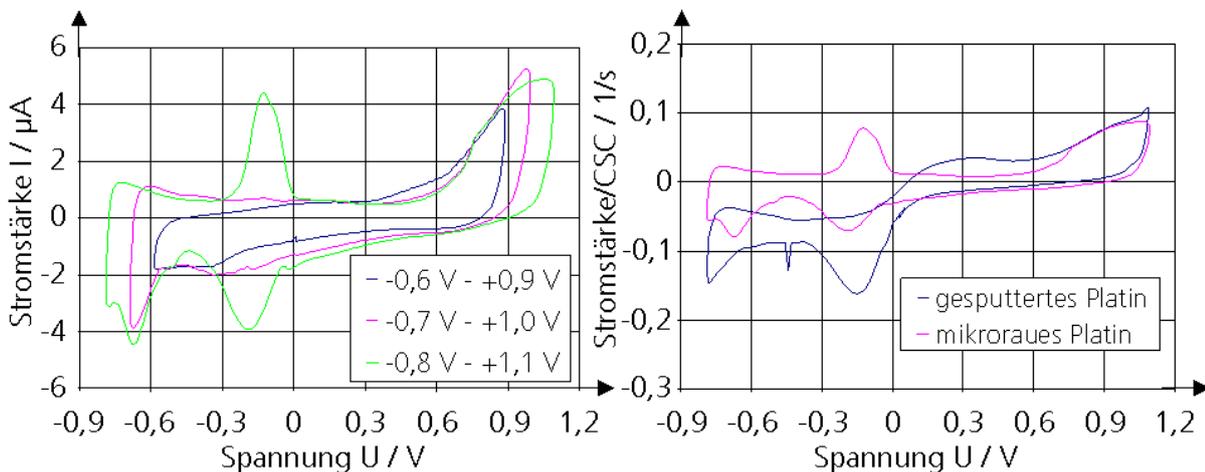


Abb. 5.13: *links*: Zyklische Voltammetrie von Cuffelektroden aus mikrorauem Platin mit verschiedenen Spannungsgrenzen zur Bestimmung der Grenzen des reversiblen Bereichs; *rechts*: Vergleich der Strom-Spannungskennlinien für gesputtertes Platin und für mikroraues Platin. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurvenform wurden die Kurven durch Bezug auf die CSC normalisiert.

Zum Vergleich der Kurvenform für mikroraues Platin mit der für gesputtertes Platin wurden die Kennlinien außerdem jeweils auf die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) bezogen, welche proportional zur Hystereseffläche war. Für den Potentialbereich von $-0,8$ V bis $+1,1$ V vs. Ag/AgCl wurden diese bezogenen Kurven im rechten Diagramm der Abb. 5.13 dargestellt. Aufgrund des Bezugs auf die CSC waren die Flächen innerhalb beider Kurven identisch. Die Einheit $1/s$ für die Ordinate ergab sich durch Division der Stromstärke in Ampere durch die CSC in Coulomb. Es zeigte sich, dass die Kurve für mikroraues Platin im Vergleich zum gesputterten Platin insbesondere im negativen Potentialbereich zu positiveren Stromstärken verschoben war. Da die prinzipielle Kurvenform jedoch ähnlich war, wurden die reversiblen Grenzen von mikrorauem Platin mit $-0,6$ V und $+0,9$ V vs. Ag/AgCl auf dieselben Werte festgesetzt wie für gesputtertes Platin.

5.3.2 Galvanostatische Abscheidung

Zur Ermittlung der Stromdichte, bei der die entstehenden Platinschichten die vorteilhaftesten Eigenschaften aufwiesen, wurden Experimente mit verschiedenen kathodischen Stromdichten innerhalb eines Bereichs von $0,33\text{--}1000\text{ mA/cm}^2$ durchgeführt. Für die Versuche wurden Cuffelektroden verwendet, die übertragene Ladung wurde konstant auf 1 C/cm^2 gehalten. Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie sind für den bleifreien Elektrolyten in der Abb. 5.14 dargestellt, für den bleihaltigen Elektrolyten in der Abb. 5.15. Durch die Beschichtung konnte im niederfrequenten Bereich eine Reduktion der Impedanz um bis zu zwei Größenordnungen erreicht werden. Die Resultate für die Impedanz hingen in beiden Fällen stark von der Abscheidungsstromdichte ab. Für sehr kleine und sehr große Stromdichten nahm die Impedanz durch die Beschichtung wenig oder gar nicht ab, die besten Ergebnisse konnten dagegen bei mittleren Stromdichten erzielt werden. Dieses Ergebnis war besonders gut im linken Teil der Abb. 5.16 zu erkennen. Hier ist der Betrag der Impedanz bei $f=0,1\text{ Hz}$ in Abhängigkeit von der Abscheidungsstromdichte aufgetragen. Für den bleifreien Elektrolyten ergab sich eine im Bezug auf die Impedanzsenkung optimale Stromdichte von 10 mA/cm^2 , für den bleihaltigen Elektrolyten wurde die niedrigste Impedanz bei $33,3\text{ mA/cm}^2$ erzielt.

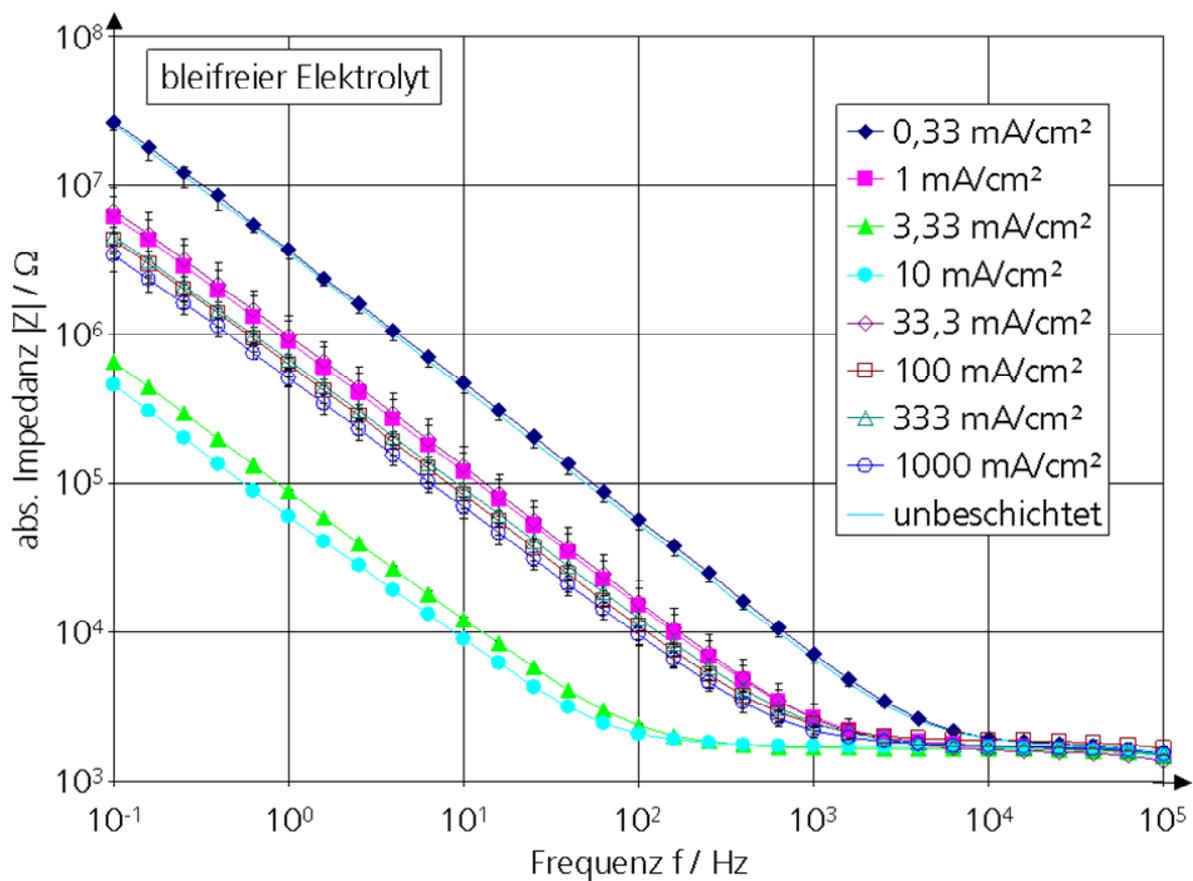


Abb. 5.14: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für die galvanostatische Abscheidung von Platin aus dem bleifreien Elektrolyten bei verschiedenen Stromdichten ($n=4$).

Im rechten Teil der Abb. 5.16 sind beispielhaft Strom-Spannungskurven, wie sie bei der zyklischen Voltammetrie gemessen wurden, dargestellt. Das Diagramm zeigt die Kurven für eine unbeschichtete Elektrode, eine aus dem bleifreien Elektrolyten sowie eine aus dem bleihaltigen Elektrolyten beschichtete Elektrode (Beschichtung jeweils bei 10 mA/cm^2). Es war zu erkennen, dass es durch die Beschichtung zu einer deutlichen Zunahme der Hysteresefläche kam.

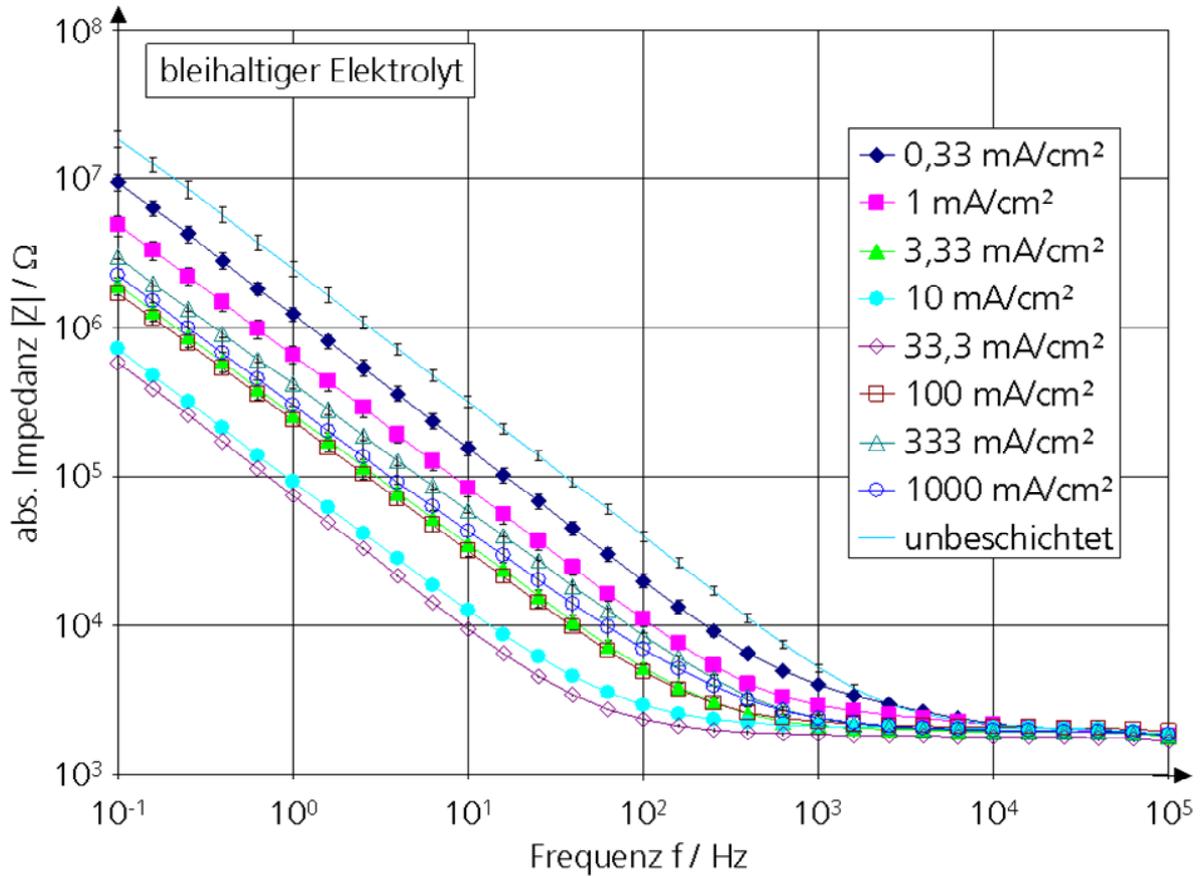


Abb. 5.15: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für die galvanostatische Abscheidung von Platin aus dem bleihaltigen Elektrolyten bei verschiedenen Stromdichten (n=4).

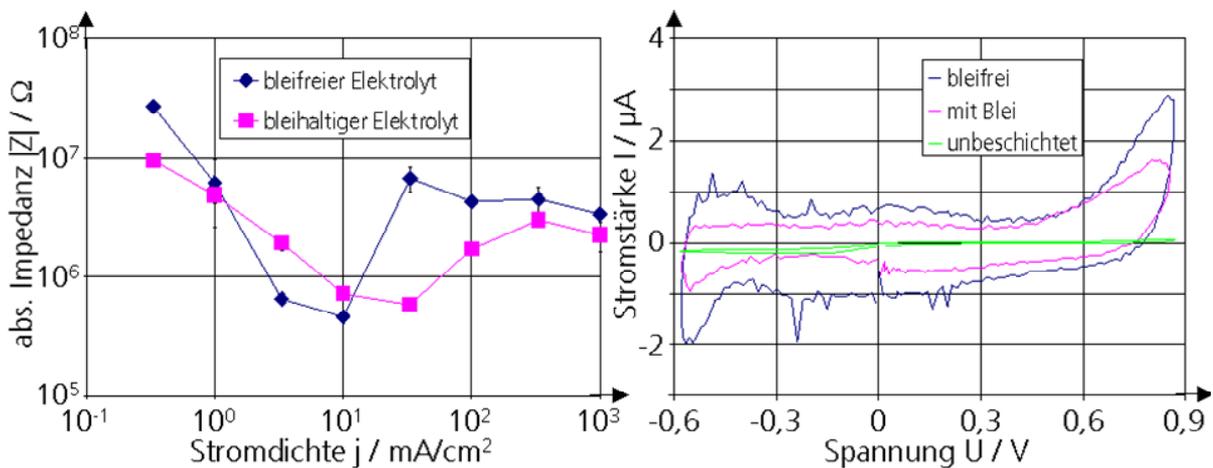


Abb. 5.16: *links*: Impedanz bei $f=0,1$ Hz von platinbeschichteten Cuffelektroden in Abhängigkeit von der Galvanisierungsstromdichte (n=4); *rechts*: Zyklisches Voltammogramm einer unbeschichteten Elektrode sowie einer aus dem bleifreien und dem bleihaltigen Elektrolyten jeweils bei 10 mA/cm² beschichteten Elektrode.

Die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC), welche aus der Hystereseffläche des zyklischen Voltammogramms berechnet wurde (siehe Kapitel 4.3.1.2), wurde im linken Schaubild der Abb. 5.17 in Abhängigkeit von der Abscheidungsstromdichte aufgetragen. Qualitativ ergab sich ein

ähnliches Resultat wie bei der Impedanzspektroskopie. Für sehr kleine Stromdichten wurde eine geringe CSC gemessen, mit zunehmender Stromdichte kam es dann zu einem deutlichen Anstieg der gemessenen Werte. Nach dem Erreichen des Maximalwerts bei $j=10 \text{ mA/cm}^2$ (bleifrei) und $j=33,3 \text{ mA/cm}^2$ (bleihaltig) nahm die CSC bei weiterer Steigerung der Stromdichte wieder deutlich ab. Die optimalen Stromdichten entsprachen denen, welche über die Impedanzspektroskopie ermittelt wurden. Mit der bleifreien Beschichtung konnte eine fast doppelt so hohe CSC erzielt werden wie mit der bleihaltigen Beschichtung. Im Vergleich zur unbeschichteten Elektrode ($\sim 1,4 \text{ mC/cm}^2$) war eine Steigerung um einen Faktor von bis zu 30 möglich.

Um die mechanische Stabilität der galvanisierten Platinschichten zu untersuchen, wurden diese einer mechanischen Belastung im Ultraschallbad ausgesetzt (siehe Kapitel 4.3.2). Im Anschluss wurden die Elektroden erneut mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und der zyklischen Voltammetrie charakterisiert. Auch hier wurde die CSC aus den Ergebnissen der zyklischen Voltammetrie berechnet, die Resultate sind ebenfalls im linken Diagramm der Abb. 5.17 gezeigt. Durch die Ultraschallbelastung kam es zu einer signifikanten Abnahme der CSC. Im rechten Diagramm der Abb. 5.17 ist beispielhaft das Impedanzspektrum von bei 10 mA/cm^2 beschichteten Elektroden (bleifrei und bleihaltig) gezeigt. Auch hier konnte eine signifikante Verschlechterung der Eigenschaften (Anstieg der Impedanz), hervorgerufen durch den Ultraschall, beobachtet werden. Dabei war der relative Anstieg der Impedanz für den bleifreien Elektrolyten signifikant niedriger als für den bleihaltigen Elektrolyten.

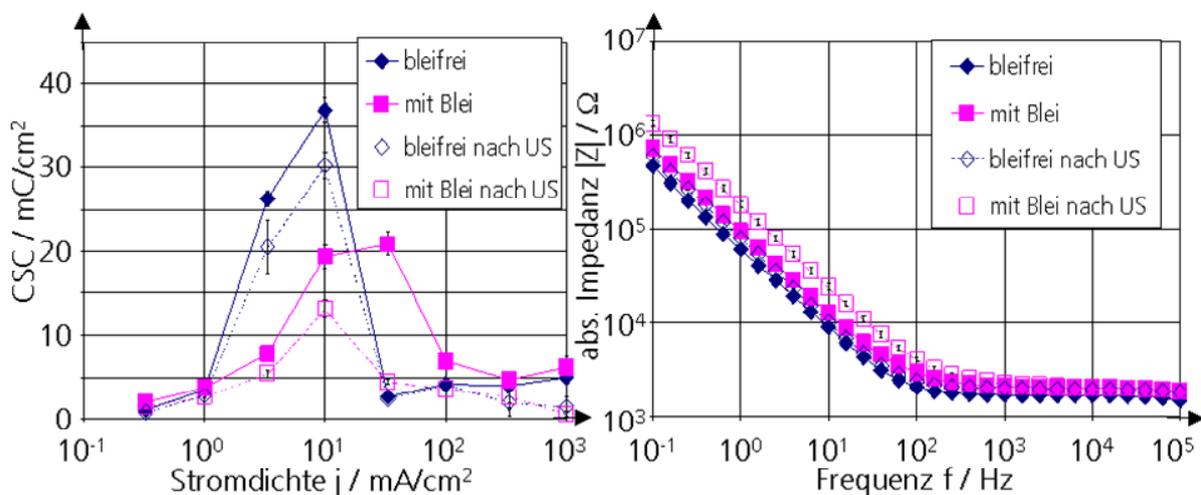


Abb. 5.17: *links*: Maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) in Abhängigkeit von der Abscheidungsstromdichte für den bleifreien und den bleihaltigen Fall, vor und nach Belastung im Ultraschallbad; *rechts*: Impedanzspektrum von jeweils bei 10 mA/cm^2 aus dem bleifreien und dem bleihaltigen Elektrolyten beschichteten Elektroden vor und nach Belastung im Ultraschallbad ($n=4$).

Der Einfluss der Abscheidungsstromdichte auf die Struktur der entstehenden Schichten konnte auch durch REM-Aufnahmen verdeutlicht werden (siehe Abb. 5.18). Die linke Spalte zeigt dabei die aus dem bleifreien Elektrolyten, die rechte Spalte die aus dem bleihaltigen Elektrolyten hergestellten Schichten. In der oberen Reihe ist jeweils eine Schicht gezeigt, die bei einer sehr geringen Stromdichte ($j=0,33 \text{ mA/cm}^2$) abgeschieden wurde. Die mittlere Reihe zeigt Schichten, die sich bei einer mittleren Stromdichte ($j=10 \text{ mA/cm}^2$) ergaben. Eine hohe Stromdichte ($j=333,3 \text{ mA/cm}^2$) führte zu den in der unteren Reihe dargestellten Schichten. Hinsichtlich der elektrochemischen Parameter erwiesen sich jeweils die in der Mitte gezeigten Schichten als die besten. Insbesondere für den bleifreien Fall ist aus den Bildern auch ersichtlich, dass hier durch die feinkörnige Struktur eine besonders ausgeprägte Vergrößerung der effektiven Oberfläche erreicht werden konnte.

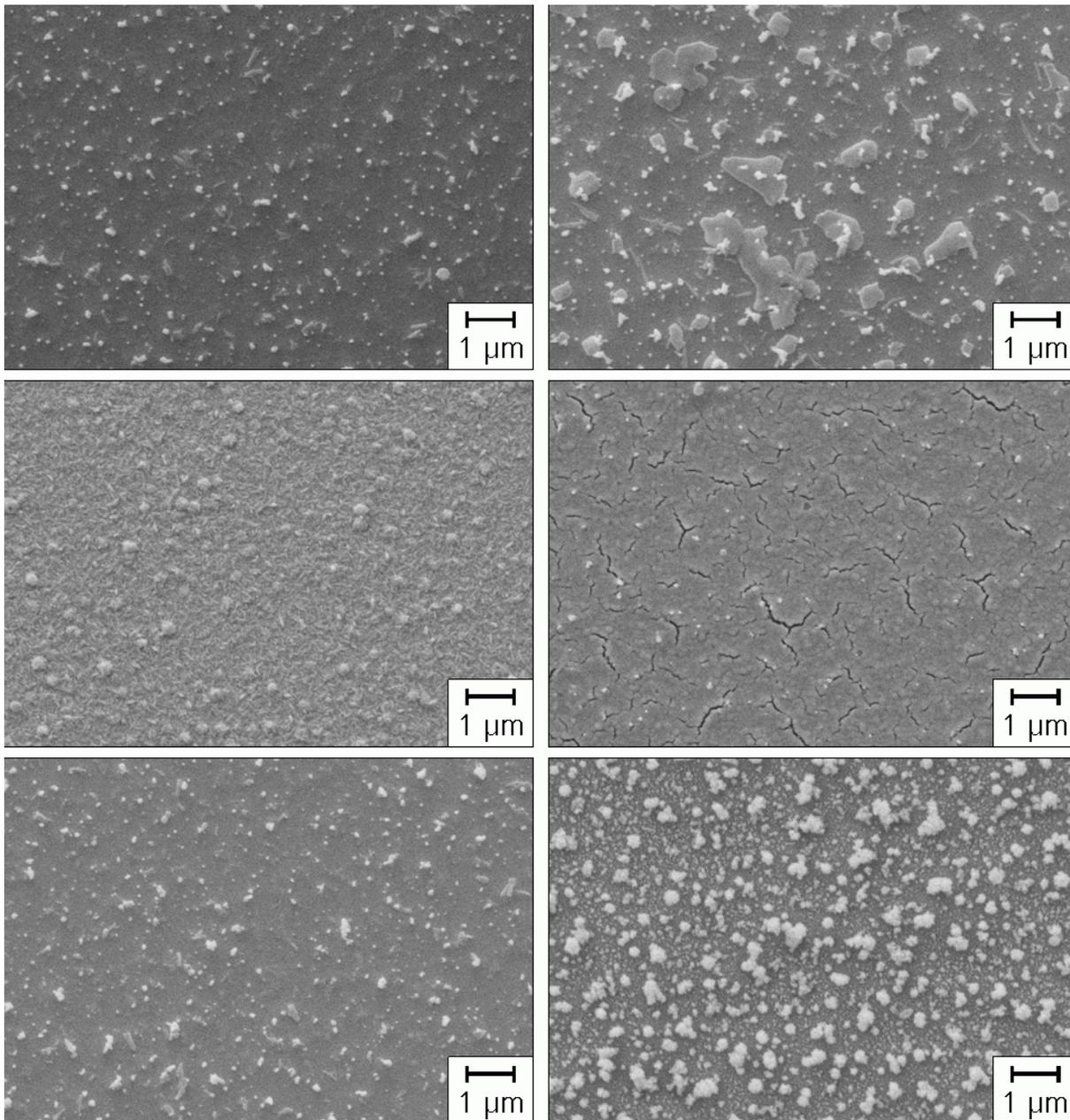


Abb. 5.18: REM-Aufnahmen der Schichten aus galvanisiertem Platin bei verschiedenen Abscheidungsstromdichten j ; *links*: bleifreier Elektrolyt, *rechts*: bleihaltiger Elektrolyt; *oben*: $j=0,33 \text{ mA/cm}^2$, *Mitte*: $j=10 \text{ mA/cm}^2$, *unten*: $j=333,3 \text{ mA/cm}^2$

5.3.3 Potentiostatische Abscheidung

Nachdem in den bisherigen Untersuchungen zur Herstellung von mikrorauen Platinschichten die galvanostatische Abscheidung verwendet wurde, wurden im Folgenden auch potentiostatische Bedingungen untersucht. Für die potentiostatischen Versuche wurden Cuffelektroden bei verschiedenen Spannungen galvanisch mit Platin beschichtet. Es wurden Spannungen im Bereich zwischen $-0,4 \text{ V}$ und $+0,3 \text{ V}$ verwendet (alle Potentiale bezogen auf die Ag/AgCl -Referenzelektrode). Wie oben wurde die übertragene Ladungsmenge auf 1 C/cm^2 festgesetzt. Die zur Abscheidung erforderlichen Zeiten variierten dabei zwischen 25 s (bei $-0,4 \text{ V}$) und 6500 s (bei $+0,3 \text{ V}$) für die Abscheidung ohne Blei, sowie zwischen 15 s (bei $-0,4 \text{ V}$) und 2000 s (bei $+0,3 \text{ V}$) für die bleihaltige Abscheidung. Aufgrund der kathodischen Stromrichtung bei der Platinierung wurden die auftre-

tenden Stromdichten bei negativeren Potentialen größer, so dass sich die Abscheidungsgeschwindigkeit erhöhte.

Analog zu den galvanostatischen Versuchen zeigte sich auch bei den potentiostatischen Experimenten eine Abhängigkeit der Impedanz von den Galvanisierungsbedingungen. Im linken Teil der Abb. 5.19 sind beispielhaft die gemessenen Impedanzen bei der Frequenz $f=0,1$ Hz in Abhängigkeit vom bei der Galvanisierung eingestellten Potential dargestellt. Für beide Elektrolyten stellte sich die geringste Impedanz bei einem Potential von $-0,2$ V vs. Ag/AgCl ein.

Auch bei der Bestimmung der CSC über die zyklische Voltammetrie (siehe rechter Teil der Abb. 5.19) zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse vom Potential bei der Abscheidung. Durch die Beschichtung konnte auch hier eine Vergrößerung der maximal reversibel speicherbaren Ladung um einen Faktor von bis zu 30 erreicht werden. Im Unterschied zu den galvanostatischen Versuchen wurde dieser Faktor hier auch für den bleihaltigen Elektrolyten erzielt. Die Optima lagen im gleichen Bereich wie bei der Impedanzspektroskopie.

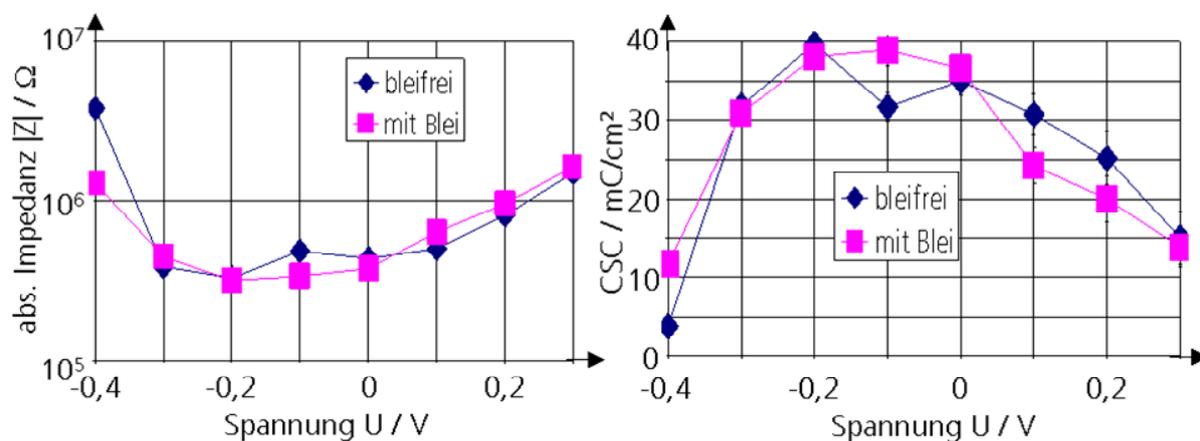


Abb. 5.19: *links*: Impedanz bei $f=0,1$ Hz von platinbeschichteten Cuffelektroden in Abhängigkeit vom bei der Galvanisierung eingestellten Potential; *rechts*: Maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) in Abhängigkeit vom bei der Galvanisierung eingestellten Potential.

Die Untersuchung der mechanischen Stabilität im Ultraschallbad führte zu ähnlichen Resultaten wie bei der galvanostatischen Beschichtung. Es kam für beide Elektrolyten zu einer Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften durch die mechanische Beanspruchung, wobei der relative Anstieg für die bleifreie Beschichtung geringer war als für den bleihaltigen Elektrolyten.

5.3.4 Vergleich der beiden Methoden

Um zu untersuchen, welches der beiden eingesetzten Verfahren (galvanostatische oder potentiostatische Abscheidung) besser zur Beschichtung von Elektroden mit Platin geeignet war, wurde zunächst der Zusammenhang von Stromdichte und Potential bei der Abscheidung beobachtet. Dieser Zusammenhang ist in der Abb. 5.20 verdeutlicht, welche den Verlauf der Spannung an der Elektrode während einer galvanostatischen Beschichtung (links) sowie den Stromfluss während einer potentiostatischen Beschichtung (rechts) beispielhaft zeigt. Es war ersichtlich, dass sich in beiden Fällen nach einem kurzen Einschwingvorgang ein relativ konstanter Wert einstellte. Aus dem linken Diagramm konnte beispielsweise geschlossen werden, dass für den bleifreien Elektrolyten bei der galvanostatischen Abscheidung mit einer Stromdichte von 10 mA/cm² während nahezu des gesamten Beschichtungsvorgangs ein relativ konstantes Potential von ca. $-0,18$ V an der Elektrode anlag. Daher war also zu erwarten, dass mit einer galvanostatischen Beschichtung bei $j=10$ mA/cm² die gleichen Ergebnisse erzielt werden konnten wie durch eine potentiostatische

Abscheidung bei ca. $-0,18$ V. Analog konnte aus dem rechten Diagramm geschlossen werden, dass die potentiostatische Abscheidung bei $-0,2$ V durch eine galvanostatische Abscheidung mit ca. $12,2$ mA/cm² ersetzt werden konnte.

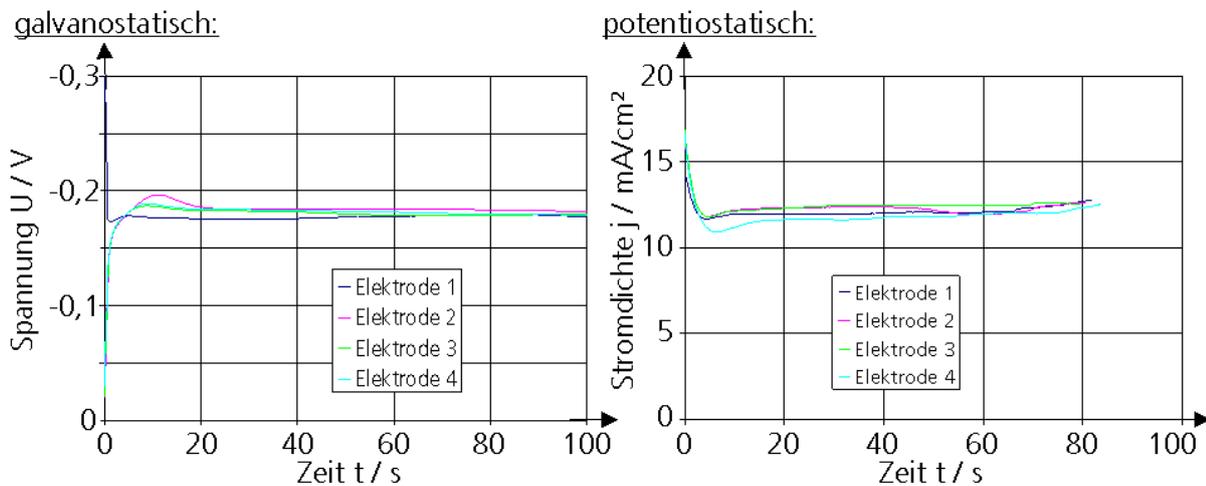


Abb. 5.20: Verlauf der jeweils nicht fixierten elektrischen Größe während der Galvanisierung von Platin aus dem bleifreien Elektrolyten auf Cuffelektroden ($d=300$ μ m); links: Spannungsverlauf bei galvanostatischer Beschichtung ($j=10$ mA/cm²); rechts: Stromdichtenverlauf bei potentiostatischer Beschichtung ($U=-0,2$ V).

Wurde nun jeder Stromdichte bei der galvanostatischen Beschichtung eine zugehörige Spannung, sowie jeder Spannung bei der potentiostatischen Beschichtung eine zugehörige Stromdichte zugeordnet, ergab sich für die verwendeten Cuffelektroden ($d=300$ μ m) der im linken Diagramm der Abb. 5.21 gezeigte Zusammenhang. Sowohl für den bleifreien als auch für den bleihaltigen Elektrolyten wurde bei einer Zunahme der Stromdichte eine Abnahme der zugehörigen Spannung beobachtet. Die ermittelten Beziehungen für den galvanostatischen und den potentiostatischen Fall zeigten dabei eine gute Übereinstimmung. Für den bleifreien Elektrolyten waren die Kurven im Vergleich zum bleihaltigen Elektrolyten zu niedrigeren Stromdichten und Spannungen verschoben.

In Voruntersuchungen hatte sich gezeigt, dass der Verlauf der Strom-Spannungskennlinie bei der Abscheidung auch von der Elektrodenfläche abhing. Aus diesem Grund wurde für die Abscheidung aus dem bleifreien Elektrolyten zur Veranschaulichung zusätzlich der Zusammenhang für Siebelektroden (siehe Kapitel 4.1.2.2) mit einer um den Faktor 32,14 kleineren Fläche bestimmt (siehe rechtes Diagramm in der Abb. 5.21).

Bei der bleifreien Abscheidung von Platin ergab sich für die Cuffelektrode die minimale Impedanz bei einer Stromdichte von ~ 10 mA/cm² und einer Spannung von $\sim -0,2$ V (siehe Kapitel 5.3.2 und 5.3.3). Wie in der Abb. 5.21 rechts zu sehen war, stellte sich jedoch für die Siebelektrode bei der galvanostatischen Abscheidung mit 10 mA/cm² eine Spannung größer als $-0,2$ V ein. Ebenso stieg die Stromdichte bei der potentiostatischen Abscheidung mit $-0,2$ V auf einen Wert größer als 10 mA/cm². Hieraus ergab sich die Frage, welcher der beiden Abscheideparameter (Stromdichte oder Spannung) entscheidend für die Struktur und Qualität der entstehenden Schicht war.

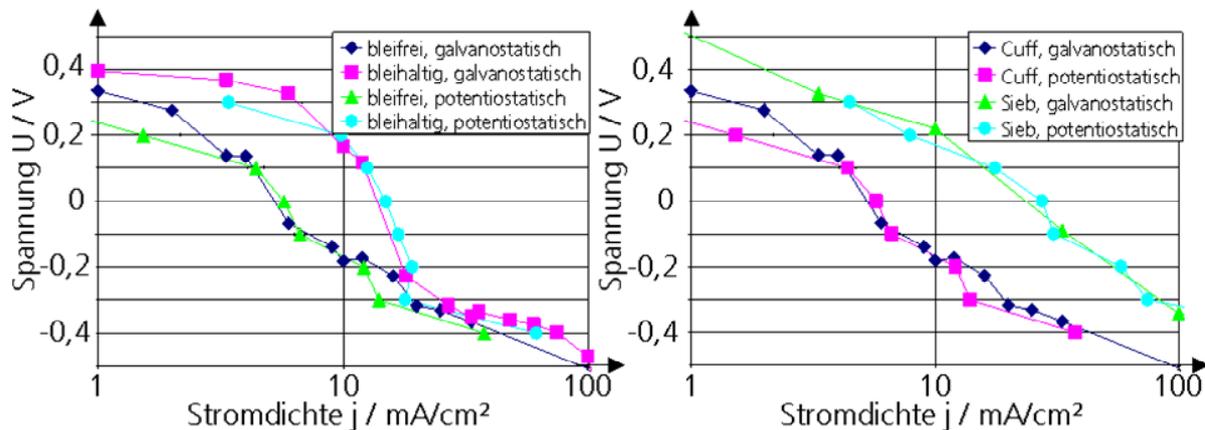


Abb. 5.21: Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung bei galvanostatischer und potentiostatischer Beschichtung mit Platin; *links*: Vergleich zwischen der Beschichtung aus dem bleifreien und dem bleihaltigen Elektrolyten für Cuffelektroden ($n=4$); *rechts*: Vergleich zwischen Cuffelektroden ($A=70686 \mu\text{m}^2$, $n=4$) und Siebelektroden ($A=2200 \mu\text{m}^2$, $n=3$) für die Abscheidung aus dem bleifreien Elektrolyten.

Die Impedanz von beschichteten Siebelektroden wurde gemessen und mit der Impedanz der Cuffelektroden verglichen. Hierdurch sollte untersucht werden, ob die elektrochemischen Eigenschaften der abgeschiedenen Platinschichten durch die Stromdichte oder durch die Spannung bei der Abscheidung bestimmt wurden. Da die Elektrodenimpedanz laut theoretischer Überlegungen umgekehrt proportional zur Oberfläche war (siehe Kapitel 1.2.4), wurden die Impedanzwerte mit der jeweiligen Fläche multipliziert, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Ergebnisse sind in der Abb. 5.22 dargestellt, links für den bleifreien, rechts für den bleihaltigen Elektrolyten. In grün ist jeweils die Kurve für die Cuffelektrode dargestellt, die mit der Stromdichte von 10 mA/cm^2 beschichtet wurde. Während der Abscheidung bei dieser Stromdichte stellten sich Spannungen von $-0,18 \text{ V}$ (bleifrei) und $+0,165 \text{ V}$ (bleihaltig) ein (siehe Abb. 5.21 links). Die Siebelektroden wurden nun entweder galvanostatisch ($j=10 \text{ mA/cm}^2$) oder potentiostatisch ($U=-0,18 \text{ V}$ oder $+0,165 \text{ V}$) beschichtet. Im Impedanzspektrum war zu erkennen, dass die potentiostatische Beschichtung (rosa) zu ähnlich guten Ergebnissen führte wie bei der Cuffelektrode, die Impedanz bei der galvanostatischen Beschichtung (blau) jedoch höher lag. Die blaue Kurve lag im Bereich der Impedanz von Cuffelektroden, die bei 2 mA/cm^2 (bleifrei) und $3,33 \text{ mA/cm}^2$ (bleihaltig) beschichtet wurden (türkis). Bei den mit diesen Stromdichten beschichteten Cuffelektroden stellte sich wiederum eine ähnliche Spannung ein wie bei den mit 10 mA/cm^2 beschichteten Siebelektroden ($+0,27 \text{ V}$ vs. $+0,22 \text{ V}$ für den bleifreien, $+0,37 \text{ V}$ vs. $+0,35 \text{ V}$ für den bleihaltigen Elektrolyten). Diese Experimente legten nahe, dass für die Eigenschaften der Schicht nicht die Stromdichte, sondern die bei der Galvanisierung anliegende Spannung das entscheidende Kriterium war.

Im hochfrequenten Bereich lag die auf die Fläche bezogene Impedanz für die Cuffelektroden jeweils deutlich höher als die der Siebelektroden. In diesem Frequenzbereich hatte die Beschichtung keinen erkennbaren Effekt (vgl. auch Abb. 5.14), da die Impedanz hier vom Leitungswiderstand R_L dominiert wurde. Dieser ist jedoch nicht antiproportional zur Elektrodenfläche, sondern zum Radius und damit zur Wurzel aus der Fläche (siehe Kapitel 1.2.4.3). Aus diesem Grund kam es für die größeren Cuffelektroden zu einem Anstieg des Grenzwerts der mit der Elektrodenfläche multiplizierten absoluten Impedanz für $f \rightarrow \infty$.

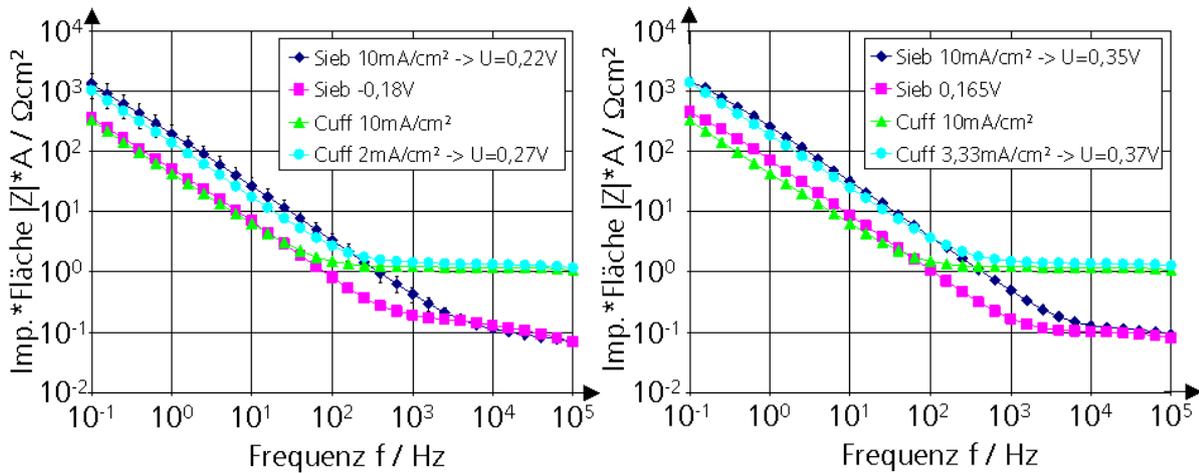


Abb.5.22: Impedanzspektrum von Cuff- und Siebelektroden nach Beschichtung mit Platin aus bleifreiem (*links*) und bleihaltigem (*rechts*) Elektrolyten ($n=4$). Die Beschichtung wurde galvanostatisch und potentiostatisch mit verschiedenen Parametern durchgeführt.

Für den bleifreien Elektrolyten sind in der Abb. 5.23 weitere Ergebnisse aus den Versuchen mit den Siebelektroden dargestellt. Das linke Diagramm zeigt den Betrag der Impedanz für die Frequenzen 0,1 Hz, 1 Hz und 10 Hz in Abhängigkeit von der Stromdichte bei der galvanostatischen Beschichtung, im rechten Diagramm sind die analogen Ergebnisse für die potentiostatischen Bedingungen dargestellt. Der Vergleich mit den entsprechenden Resultaten für die Cuffelektroden (Abb. 5.16 links und Abb. 5.19 links) zeigte, dass sich die Optima in beiden Fällen verschoben hatten: von 10 mA/cm² zu 100 mA/cm² sowie von -0,2 V zu -0,3 V vs. Ag/AgCl. Bei der galvanostatischen Abscheidung unterschieden sich die Ergebnisse so deutlich, dass die Impedanzen für 10 mA/cm² und 100 mA/cm² für niedrige Frequenzen um den Faktor 10 differierten. Für die potentiostatische Abscheidung war der Einfluss dieser Verschiebung dagegen deutlich geringer, die Ergebnisse für die Spannungen -0,2 V und -0,3 V unterschieden sich nur minimal.

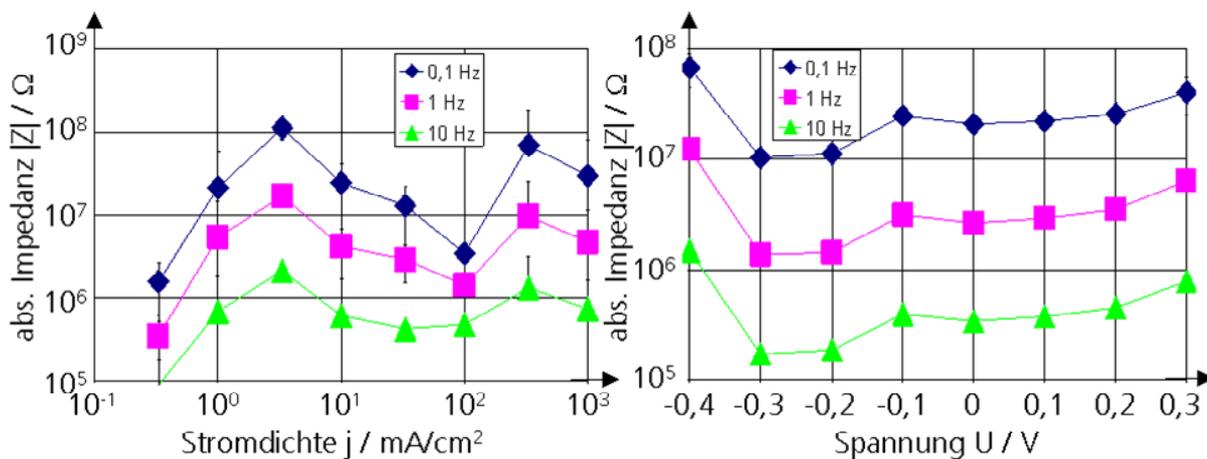


Abb. 5.23: Impedanz von bleifrei mit mikrorauem Platin beschichteten Siebelektroden für ausgewählte Frequenzen in Abhängigkeit vom variierten Parameter bei der Abscheidung; *links*: galvanostatisch; *rechts*: potentiostatisch ($n=3$).

5.3.5 Optimierung der Schichtdicke

Aus den bisher durchgeführten Experimenten konnte geschlossen werden, dass zum Erzielen optimaler Elektrodeneigenschaften die Beschichtung mit mikrorauem Platin möglichst potentiostatisch bei einem Potential von $-0,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ durchgeführt werden sollte. Zur weiteren Optimierung des Herstellungsprozesses wurde im Folgenden untersucht, welche Ladung und damit welche Materialmenge bei der Beschichtung idealerweise übertragen werden sollte. Zu diesem Zweck wurden Versuche mit Cuffelektroden durchgeführt, die potentiostatisch bei $-0,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ mit mikrorauem Platin aus dem bleifreien Elektrolyten beschichtet wurden, wobei die bei der Beschichtung übertragene Ladungsmenge im Bereich von $0\text{--}2\text{ C/cm}^2$ variiert wurde. Im linken Teil der Abb. 5.24 sind die Impedanzspektren der beschichteten Elektroden gezeigt. Es war zu erkennen, dass die absolute Impedanz mit zunehmender übertragener Ladungsmenge abnahm. Allerdings reichte bereits eine Ladung von $0,5\text{--}1\text{ C/cm}^2$ für eine signifikante Impedanzsenkung aus. Größere Ladungsmengen führten nur noch zu einer geringen Abnahme der Impedanz, aber zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit, was sich an einer erhöhten Standardabweichung zeigte.

Um einen Bezug zwischen der übertragenen Ladungsmenge und der Dicke der entstehenden Platinschicht herzustellen, wurden außerdem Messungen mit dem Laserprofilometer durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurden Makroelektroden verwendet, deren Fläche durch Abkleben mit perforiertem Kaptonband auf einen Durchmesser von 3 mm reduziert war (siehe Kapitel 4.3.3). Die Ladungsmenge wurde zwischen $0,3\text{ C/cm}^2$ und 5 C/cm^2 variiert. Die Ergebnisse für Platin aus dem bleifreien und dem bleihaltigen Elektrolyten sind im rechten Teil der Abb. 5.24 gezeigt, wobei in beiden Fällen potentiostatisch bei $-0,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ beschichtet wurde. Für die gleiche übertragene Ladungsmenge ergab sich bei der Verwendung des bleihaltigen Elektrolyten eine größere Schichtdicke als für den bleifreien Elektrolyten. Für übertragene Ladungen größer als 1 C/cm^2 konnte für den bleihaltigen Fall keine sinnvolle Messung mehr durchgeführt werden, da sich die Platinschicht beim Abziehen des Kaptonbands ablöste. Für die Abscheidung aus dem bleifreien Elektrolyten wurde ein Wert von $0,22\text{ }\mu\text{m}$ Schichtdicke pro C/cm^2 übertragener Ladung ermittelt, für den bleihaltigen Elektrolyten lag der Wert bei $1,02\text{ }\mu\text{m}/(\text{C/cm}^2)$.

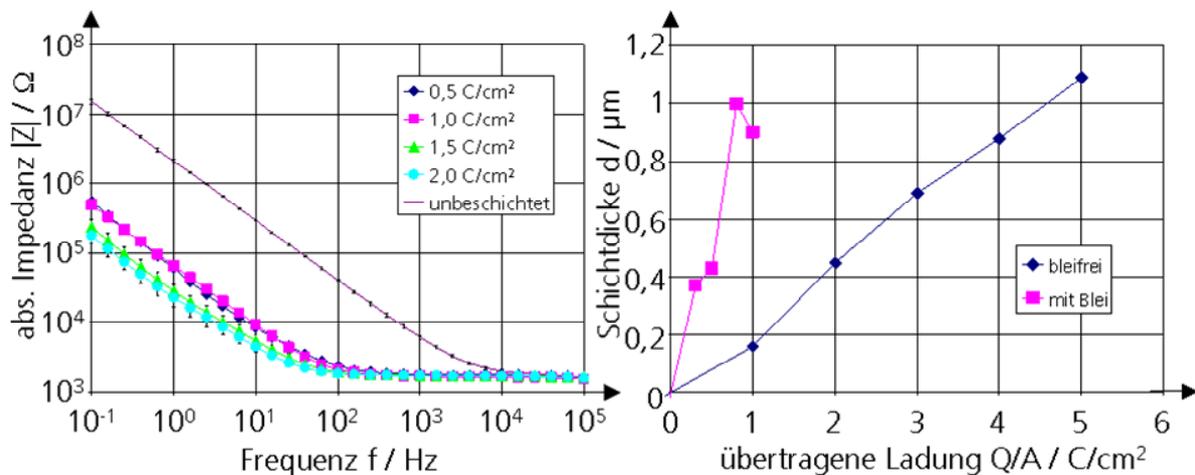


Abb. 5.24: *links*: Impedanzspektrum von Cuffelektroden nach Beschichtung mit verschiedenen Mengen Platin aus dem bleifreien Elektrolyten ($n=4$); *rechts*: Zusammenhang zwischen übertragener Ladung bei der galvanischen Abscheidung von Platin und entstehender Schichtdicke (Elektroden Durchmesser 3 mm). Die Beschichtungen wurden potentiostatisch bei $-0,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ durchgeführt.

Die Masse an abgeschiedenem Platin konnte mit Hilfe der Gl. 4.2 abgeschätzt werden. Der Coulombsche Wirkungsgrad hing dabei von zahlreichen Faktoren wie der Elektrolytzusammensetzung und der Stromdichte ab und konnte laut Literatur Werte im Bereich von $0,34$ bis 1 annehmen

[Feltham & Spiro, 1971]. In der folgenden Abschätzung wurde ein empirischer Wert von $\eta_c=0,7$ angenommen. Für die abgeschiedene Masse pro C/cm^2 übertragener Ladung ergab sich dann mit der molaren Masse von Platin $M_{Pt}=195,084 \text{ g/mol}$, der Elektrodenfläche $A=70686 \mu m^2$ und der Zahl der bei der Reaktion übertragenen Ladungsträger $z=4$ (siehe Gl. 4.1) für das Verhältnis von abgeschiedener Platinmenge m zur flächenbezogenen übertragenen Ladung Q/A der Wert

$$\frac{m}{Q/A} = \eta_c \frac{M_{Pt} \cdot A}{zF} = 0,7 \cdot \frac{195,084 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 70686 \mu m^2}{4 \cdot 96485,34 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 0,250 \frac{\mu g}{C/cm^2} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Bezogen auf die Schichtdicke errechnete sich mit den oben ermittelten Beziehungen für den bleifreien Fall ein Wert von $m/d=1,137 \mu g/\mu m$, für den bleihaltigen Fall ergab sich $m/d=0,245 \mu g/\mu m$. Bei einer Elektrodenfläche von $A=70686 \mu m^2$ hätte eine massive Platinschicht ($\rho_{Pt}=21,45 \text{ g/cm}^3$) eine Masse von $m/d=\rho_{Pt} \cdot A=1,5 \mu g/\mu m$. Hiermit ergaben sich für die Porosität der Schichten Werte von 24,2% (ohne Blei) und 83,7% (mit Blei). Da die Zugabe von Blei jedoch den Coulombschen Wirkungsgrad erhöhen soll [Feltham & Spiro, 1971], dürfte der tatsächliche Wert im bleihaltigen Fall jedoch niedriger liegen.

5.4 Optimierung von Elektroden aus leitfähigen Polymeren

Da sich bei den Voruntersuchungen (siehe Kapitel 5.2) gute Ergebnisse für die intrinsisch leitfähigen Polymere ergaben, wurden im Bereich dieser Materialklasse weitere Experimente durchgeführt. Innerhalb dieser Untersuchungen wurden Beschichtungen aus PEDOT und Polypyrrol hergestellt, da diesen Polymeren gute Eigenschaften hinsichtlich einer Verwendung als Elektrodenmaterial zugeschrieben werden [Guimard *et al.*, 2007]. Im Hinblick auf das Herstellungsverfahren der Schichten konnte zwischen der Elektropolymerisation und der Beschichtung aus einer Polymerdispersion unterschieden werden. Als erster Schritt wurden die reversiblen Potentialgrenzen der Materialien bestimmt. Anschließend wurden verschiedene Verfahren und Parameter untersucht, um möglichst optimale Beschichtungen aus leitfähigen Polymeren zu erzielen.

5.4.1 Bestimmung der reversiblen Potentialgrenzen von PEDOT und Polypyrrol

Analog zur Vorgehensweise beim mikrorauen Platin wurde auch für PEDOT und Polypyrrol zunächst der reversible Potentialbereich ermittelt. Zu diesem Zweck wurden Cuffelektroden verwendet, die unter potentiostatischen Bedingungen (+0,9 V vs. Ag/AgCl für PEDOT, +0,7 V vs. Ag/AgCl für Polypyrrol, übertragene Ladung in beiden Fällen $0,1 C/cm^2$) mit dem jeweiligen leitfähigen Polymer beschichtet worden waren.

Die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie zur Bestimmung der reversiblen Potentialgrenzen sind in der Abb. 5.25 gezeigt. Dabei zeigt das linke Diagramm die Ergebnisse für PEDOT/PSS, das rechte Diagramm die Resultate für Polypyrrol/PSS. Im Vergleich zu den Kurven für Platin (siehe Kapitel 5.1 und 5.3) fiel auf, dass die Hystereseeflächen eine fast rechteckige Form zeigten. Dies deutete darauf hin, dass die Ladungsübertragung zu einem großen Teil über kapazitive Umladungen der Phasengrenze verursacht wurde.

Der reversible Potentialbereich für PEDOT/PSS wurde aus dem linken Diagramm der Abb. 5.25 als der Bereich zwischen $-0,7 \text{ V}$ und $+0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl zur sicheren Seite hin abgeschätzt. Für Polypyrrol war der reversible Bereich kleiner, aus dem rechten Diagramm der Abb. 5.25 wurden die Grenzen zu $-0,6 \text{ V}$ und $+0,4 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl abgeschätzt. Für Spannungen unterhalb der Grenze von $-0,6 \text{ V}$ nahm die Stromstärke dabei zunächst ab, was auf die sinkende Leitfähigkeit des Polypyrrols in diesem Potentialbereich zurückgeführt werden konnte. Bei einer weiteren Verringe-

zung des Potentials kam es dann ähnlich wie bei Platin und PEDOT zu einer Zunahme des Stroms aufgrund der einsetzenden Hydrolyse.

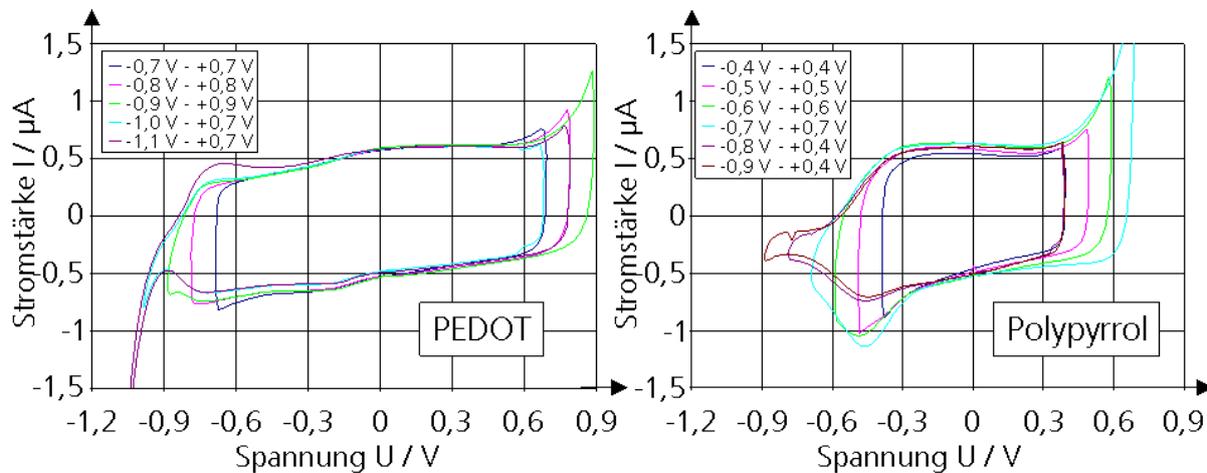


Abb. 5.25: Zyklische Voltammetrie von Cuffelektroden mit verschiedenen Spannungsgrenzen zur Bestimmung der Grenzen des reversiblen Bereichs; *links*: PEDOT/PSS; *rechts*: Polypyrrol/PSS.

5.4.2 Optimierung der Elektropolymerisation von PEDOT

5.4.2.1 Elektropolymerisation von PEDOT/PSS

Zur Optimierung von Elektroden aus PEDOT/PSS wurden ähnlich wie für das mikrorauhe Platin die Parameter bei der Elektropolymerisation variiert, um deren Einfluss auf die entstehenden Schichten zu untersuchen. Für diese Versuche wurden Platin-Cuffelektroden ($d=300\ \mu\text{m}$) als Substrat verwendet, die übertragene Ladung betrug $0,1\ \text{C}/\text{cm}^2$. Bei den galvanostatischen Versuchen deckten die Stromdichten den Bereich von $0,033\text{-}100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ab, die potentiostatischen Versuche wurden bei Spannungen zwischen $+0,8\ \text{V}$ und $+1,3\ \text{V}$ vs. Ag/AgCl durchgeführt.

Zunächst wurden galvanostatische Experimente durchgeführt. In Vorversuchen hatte sich dabei gezeigt, dass zum Erreichen einer signifikanten Impedanzsenkung die Stromdichte und die übertragene Ladung im Vergleich zur Platingalvanik (siehe Kapitel 5.3) um eine Größenordnung niedriger gewählt werden konnten. Daher wurde für die Versuche die bei der Elektropolymerisation übertragene Ladung auf den Wert $0,1\ \text{C}/\text{cm}^2$ festgesetzt, die Stromdichten deckten den Bereich von $0,033\text{-}100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ab. In der Abb. 5.26 sind die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für die verschiedenen Stromdichten dargestellt.

Der im Rahmen der potentiostatischen Experimente untersuchte Spannungsbereich wurde basierend auf Vorversuchen auf $0,8\text{-}1,3\ \text{V}$ vs. Ag/AgCl festgelegt. Auch bei der potentiostatischen Beschichtung der Elektroden wurde die übertragene Ladung auf $0,1\ \text{C}/\text{cm}^2$ festgesetzt. Hierbei ergab sich eine Dauer der Elektropolymerisation zwischen $54\ \text{s}$ (für $1,3\ \text{V}$) und $14765\ \text{s}$ (für $0,8\ \text{V}$). Die Resultate der Impedanzspektroskopie sind in der Abb. 5.27 gezeigt.

In der Abb. 5.28 ist die Impedanz für die Frequenz $f=0,1\ \text{Hz}$ in Abhängigkeit von der Stromdichte bei der galvanostatischen Elektropolymerisation (linkes Diagramm) und von der Spannung bei der potentiostatischen Elektropolymerisation (rechtes Diagramm) dargestellt. Die Impedanz der beschichteten Elektroden wurde für eine Stromdichte von $\sim 1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ sowie für ein Potential von $+0,9\ \text{V}$ vs. Ag/AgCl minimal.

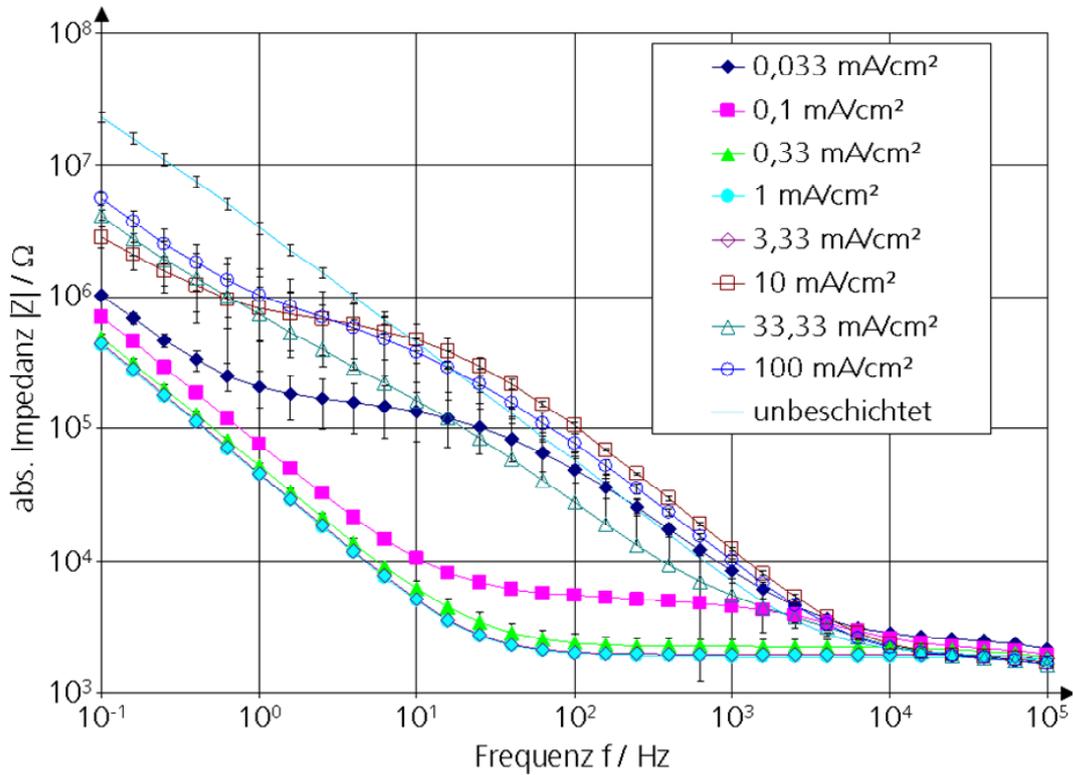


Abb. 5.26: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für galvanostatische Abscheidung von PEDOT/PSS bei verschiedenen Stromdichten ($n=4$).

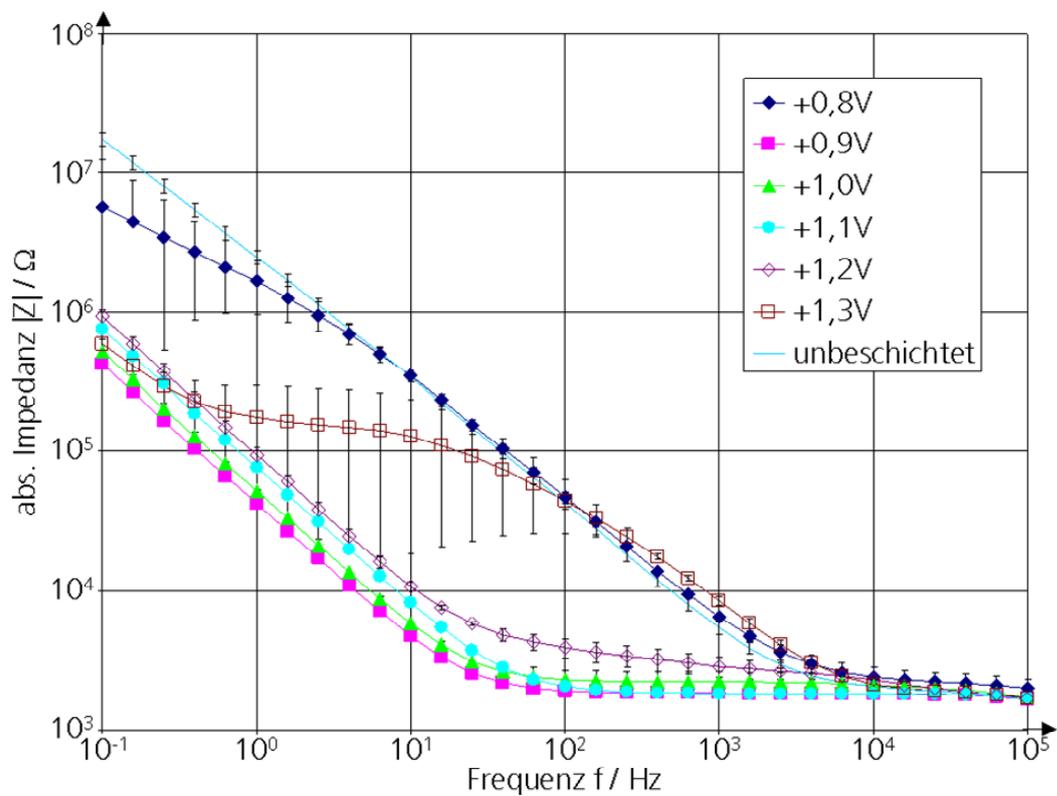


Abb. 5.27: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für potentiostatische Abscheidung von PEDOT/PSS bei verschiedenen Spannungen ($n=4$).

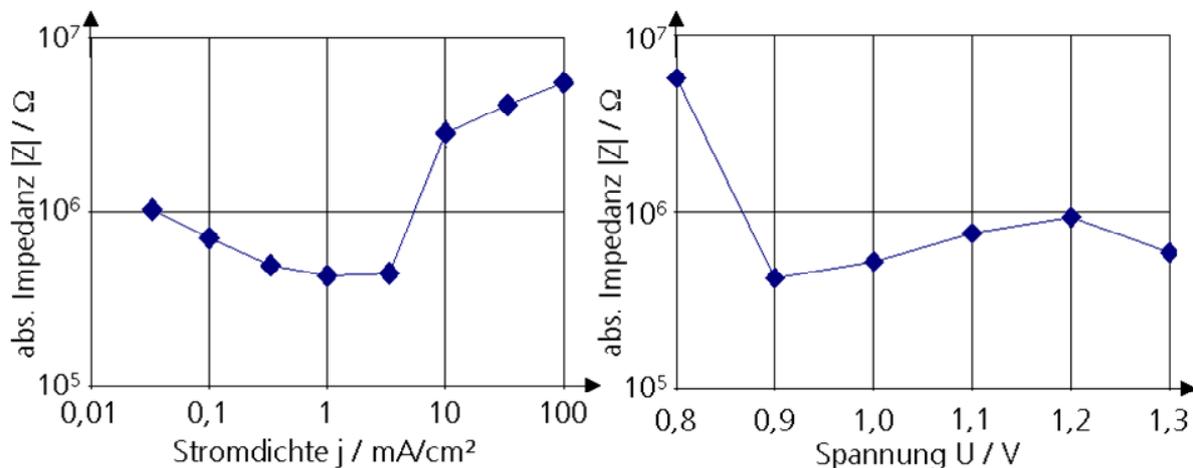


Abb. 5.28: Impedanz von mit PEDOT/PSS beschichteten Elektroden für $f=0,1$ Hz in Abhängigkeit vom elektrischen Parameter bei der Elektropolymerisation; links: galvanostatische Beschichtung; rechts: potentiostatische Beschichtung ($n=4$).

Die Hystereseffläche im Strom-Spannungsdiagramm der zyklischen Voltammetrie vergrößerte sich durch die Beschichtung mit PEDOT/PSS teilweise deutlich. In der Abb. 5.29 ist die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) der beschichteten Elektroden in Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern dargestellt. Das linke Diagramm zeigt die galvanostatischen, das rechte die potentiostatischen Ergebnisse (CSC einer unbeschichteten Elektrode $\sim 1,4 \text{ mC/cm}^2$). Die Werte wurden aus der sich bei der zyklischen Voltammetrie einstellenden Hystereseffläche berechnet (siehe Kapitel 4.3.1.2). Die Grenzen des reversiblen Bereichs wurden dabei wie im Kapitel 5.4.1 ermittelt auf $-0,7 \text{ V}$ und $+0,7 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl festgesetzt. Es war erkennbar, dass sich die größte speicherbare Ladung bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 oder bei einer Spannung von $+0,9 \text{ V}$ einstellte. Diese Werte stimmten mit den über die Impedanzspektroskopie bestimmten Optima überein.

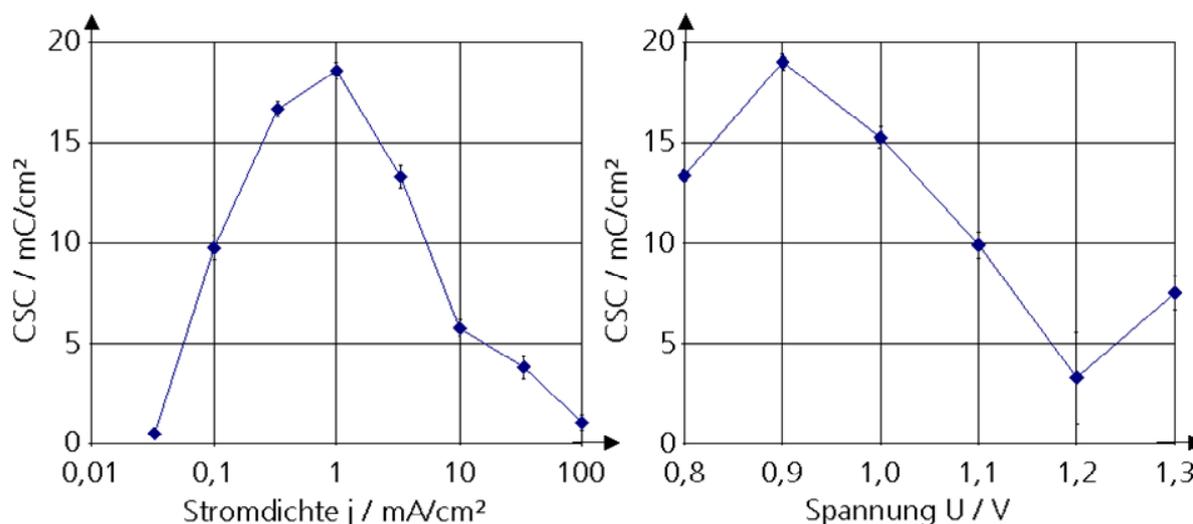


Abb. 5.29: Maximal reversibel übertragbare Ladung von mit PEDOT/PSS beschichteten Elektroden berechnet auf der Basis der zyklischen Voltammetrie; links: galvanostatische Beschichtung; rechts: potentiostatische Beschichtung ($n=4$).

Die mechanische Stabilität der PEDOT/PSS-Beschichtungen wurde über eine Belastung im Ultraschallbad untersucht. In diesem Versuch wiesen die Schichten eine gute Stabilität auf: Nach 60-

minütiger Belastung konnte ein zwar signifikanter, aber nur geringer Anstieg der Elektrodenimpedanz beobachtet werden (Abb. 5.30 links). Die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) nahm hierbei jedoch signifikant um 16% ab.

Das rechte Diagramm in der Abb. 5.30 zeigt den Zusammenhang zwischen Strom und Spannung bei der Abscheidung von PEDOT/PSS. Zum Vergleich sind hier bereits zusätzlich die entsprechenden Kurven für die Versuche mit Polypyrrol/PSS (siehe Kapitel 5.4.3) eingezeichnet. Die Kurven für galvanostatische und potentiostatische Beschichtung stimmten bis zu einer Spannung von +1,0 V vs. Ag/AgCl recht gut überein, allerdings war für größere Spannungen bei der potentiostatischen Beschichtung eine Abnahme der Stromdichte festzustellen.

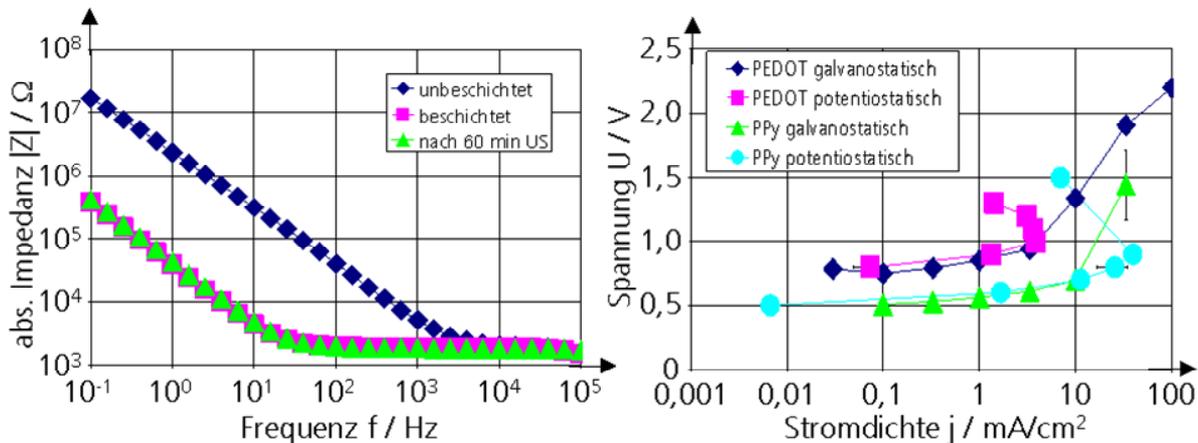


Abb. 5.30: *links*: Impedanzspektrum von mit PEDOT/PSS beschichteten Platinelektroden (+0,9 V vs. Ag/AgCl; $0,1 \text{ C/cm}^2$) vor und nach Belastung im Ultraschallbad ($n=4$); *rechts*: Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung bei galvanostatischer und potentiostatischer Beschichtung mit PEDOT/PSS und Polypyrrol/PSS ($n=4$).

Ähnlich wie für die Beschichtung mit mikrorauem Platin wurde auch für PEDOT/PSS untersucht, inwieweit sich die Ergebnisse für die Cuffelektroden auf andere Elektrodengrößen (Siebelektroden) übertragen lassen. Zu diesem Zweck wurden Elektropolymerisationen bei verschiedenen Stromdichten und Spannungen durchgeführt, wobei die übertragene Ladung auch hier auf $0,1 \text{ C/cm}^2$ festgesetzt wurde. In der Abb. 5.31 sind die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie gezeigt, wobei der Betrag der Impedanz für einzelne Frequenzen in Abhängigkeit vom jeweils variierten Parameter (links Stromdichte, rechts Spannung) aufgetragen wurde. Es ist ersichtlich, dass die Optima, bei denen die Impedanz minimal wird, im Vergleich zu den Cuffelektroden zu etwas größeren Werten verschoben sind (10 mA/cm^2 statt 1 mA/cm^2 für die galvanostatische Beschichtung, +1,0 V statt +0,9 V vs. Ag/AgCl für die potentiostatische Beschichtung). Im Gegensatz zur Galvanisierung von mikrorauem Platin war bei der Elektropolymerisation von PEDOT/PSS keine eindeutige Zuordnung von Stromdichte und Spannung entsprechend der Abb. 5.21 möglich, da sich die jeweiligen Größen nicht wie in der Abb. 5.20 auf einen relativ konstanten Wert einstellten, sondern während der Abscheidung monoton stiegen oder fielen. Die Abb. 5.30 zeigt daher auch nur Mittelwerte über den Zeitraum der Abscheidung. Für die optimalen Parameter war der Effekt der Beschichtung für die Siebelektroden jedoch ebenso groß wie für die Cuffelektroden, denn die Impedanz der Siebelektroden nahm durch die Beschichtung bei 10 mA/cm^2 oder +1,0 V vs. Ag/AgCl um den gleichen Faktor ab wie die Impedanz der Cuffelektroden durch die Beschichtung bei 1 mA/cm^2 oder +0,9 V vs. Ag/AgCl.

Zur Ermittlung der Schichtdicke, bei der sich die optimalen Ergebnisse hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften einstellten, wurden potentiostatische Beschichtungen von Cuffelektroden bei +0,9 V vs. Ag/AgCl mit verschiedenen übertragenen Ladungsmengen im Bereich von 0-

1 C/cm² vorgenommen. Die Ergebnisse der anschließend durchgeführten Impedanzspektroskopie sind im linken Diagramm der Abb. 5.32 gezeigt. Eine übertragene Ladungsmenge von 0,1 C/cm² ergab bereits eine Senkung der Impedanz um fast zwei Größenordnungen. Durch das weitere Fortsetzen der Beschichtung konnte keine wesentliche Abnahme der Impedanz mehr erreicht werden. Die Schichten lösten sich vielmehr ab einer übertragenen Ladung von 0,4 C/cm² bereits teilweise wieder vom Substrat, so dass die Impedanz deutlich anstieg.

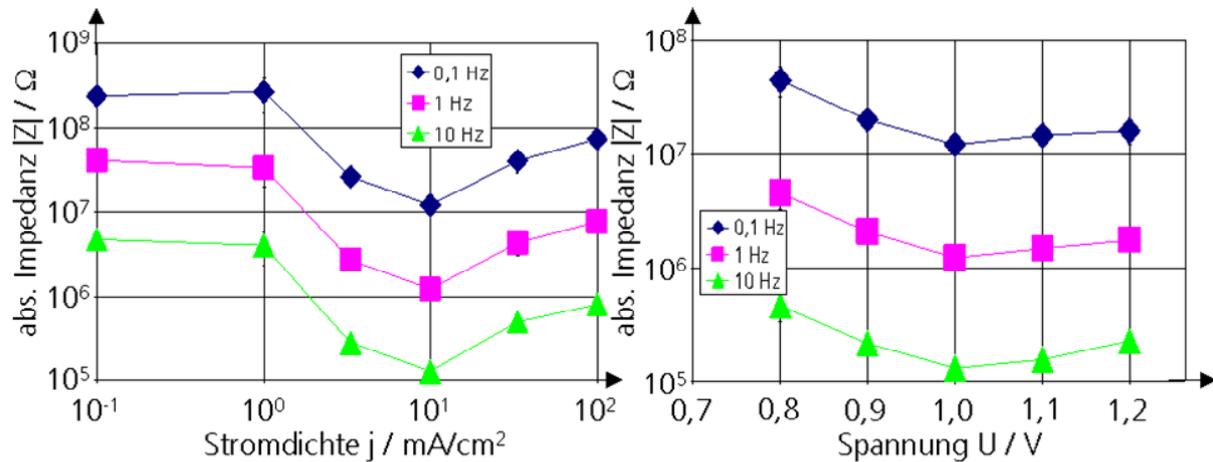


Abb. 5.31: Impedanz von mit PEDOT/PSS beschichteten Siebelektroden für ausgewählte Frequenzen in Abhängigkeit vom variierten Parameter bei der Abscheidung; *links*: galvanostatisch; *rechts*: potentiostatisch ($n=4$).

Auch für PEDOT/PSS wurde die Schichtdicke in Abhängigkeit von der übertragenen Ladung mit Hilfe der Laserprofilometrie gemessen. Hierfür wurden abgeklebte Makroelektroden (siehe Kapitel 4.3.3) mit einem Durchmesser von 3 mm verwendet. Dabei ergab sich der im rechten Teil der Abb. 5.32 dargestellte Zusammenhang. Für die Schichtdicke wurde ein Wert von $\sim 2,5 \mu\text{m}$ pro C/cm² übertragener Ladung gemessen, wobei der Kurvenverlauf für zunehmende Schichtdicken flacher wurde.

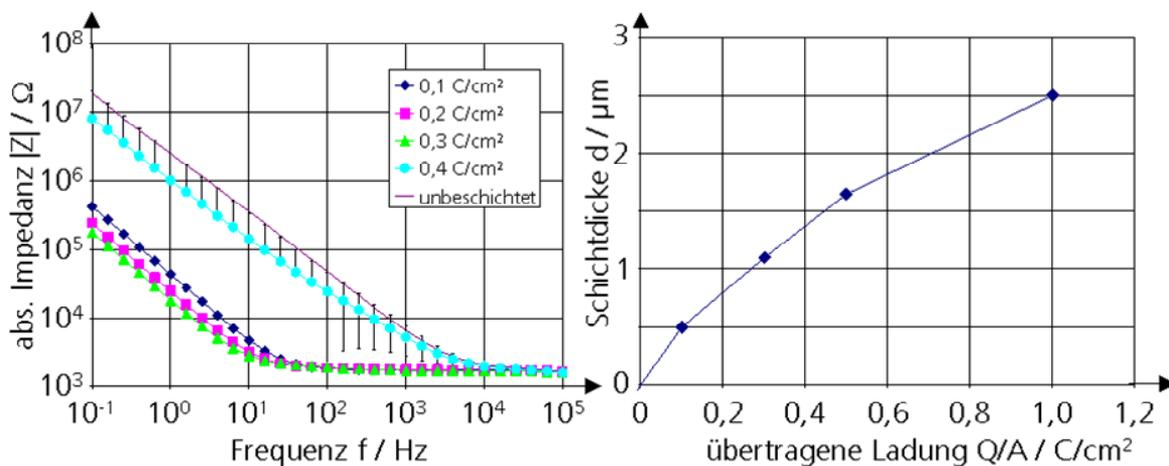


Abb. 5.32: *links*: Impedanzspektrum von Cuffelektroden nach potentiostatischer Beschichtung (+0,9 V vs. Ag/AgCl) mit verschiedenen Mengen PEDOT/PSS ($n=6$); *rechts*: Zusammenhang zwischen übertragener Ladung bei der Elektropolymerisation von PEDOT/PSS und entstehender Schichtdicke (Elektroden Durchmesser 3 mm).

5.4.2.2 Elektropolymerisation von PEDOT/PSS/Brij 97

Schichten aus PEDOT/PSS unter Zugabe des Tensids Polyoxyethylen₁₀-oleylether (Brij 97) wurden galvanostatisch bei Stromdichten zwischen $0,33 \text{ mA/cm}^2$ und $3,33 \text{ mA/cm}^2$ hergestellt und charakterisiert. Die übertragene Ladungsmenge wurde auf $0,1 \text{ C/cm}^2$ festgesetzt. Die Beschichtung und insbesondere die anschließende Reinigung der Elektroden waren durch die Zugabe des Tensids erschwert, da der Elektrolyt eine deutlich höhere Viskosität aufwies. Die besten Resultate wurden wie bei den PEDOT/PSS-Elektroden bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 erzielt. Für diesen Wert sind in der Abb. 5.33 die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie und der zyklischen Voltammetrie im Vergleich zu unbeschichteten Elektroden und zu Elektroden, die ohne die Zugabe von Brij 97 beschichtet wurden, dargestellt. Die Charakterisierung ergab, dass die Verwendung von Brij 97 weder hinsichtlich der Impedanz noch im Hinblick auf die maximal reversibel speicherbare Ladung Vorteile einbrachte. Die Ergebnisse waren sogar etwas schlechter als die für gewöhnliche PEDOT/PSS-Elektroden. So ergab sich für die mit PEDOT/PSS/Brij 97 beschichteten Elektroden eine maximal speicherbare Ladung von $14,44 \pm 0,45 \text{ mC/cm}^2$, verglichen mit $19,05 \pm 0,39 \text{ mC/cm}^2$ für PEDOT/PSS-Elektroden, und auch die Impedanz lag signifikant höher als für die ohne Verwendung des Tensids beschichteten Elektroden.

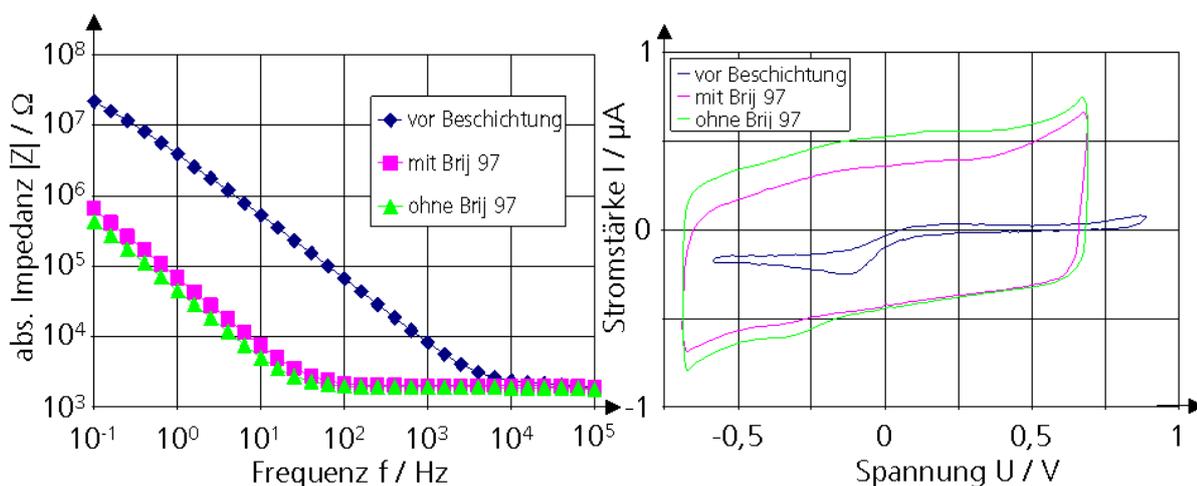


Abb. 5.33: Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von Schichten aus PEDOT/PSS mit und ohne den Zusatz von Brij 97 (Beschichtung bei 1 mA/cm^2); links: Impedanzspektrum; rechts: zyklisches Voltammogramm ($n=4$).

Außerdem wurden Schichten aus PEDOT/PSS/Brij 97 auf Makroelektroden erzeugt ($0,1 \text{ C/cm}^2$ bei $0,5 \text{ mA/cm}^2$) und unter dem Lichtmikroskop und dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Abb. 5.34 zeigt die Oberflächenstruktur von PEDOT/PSS/Brij 97 im Vergleich zu einer PEDOT/PSS-Schicht. Es zeigte sich, dass die Verwendung von Brij 97 tatsächlich zu einer geordneteren Oberflächenstruktur führte. Die Schichten aus PEDOT/PSS waren ungleichmäßiger und setzten sich im Wesentlichen aus zwei verschiedenen Oberflächenstrukturen zusammen. Zum einen Teil entsprach die Struktur der PEDOT/PSS/Brij 97-Schicht (links unten in der Abb. 5.34), zum anderen Teil erschien sie deutlich glatter, wies jedoch Löcher mit hohem Aspektverhältnis auf (rechts unten in der Abb. 5.34). Insgesamt ließ sich aus den Ergebnissen schließen, dass trotz der geordneteren Oberflächenstruktur der PEDOT/PSS/Brij 97-Schichten die elektrochemischen Eigenschaften nicht verbessert werden konnten.

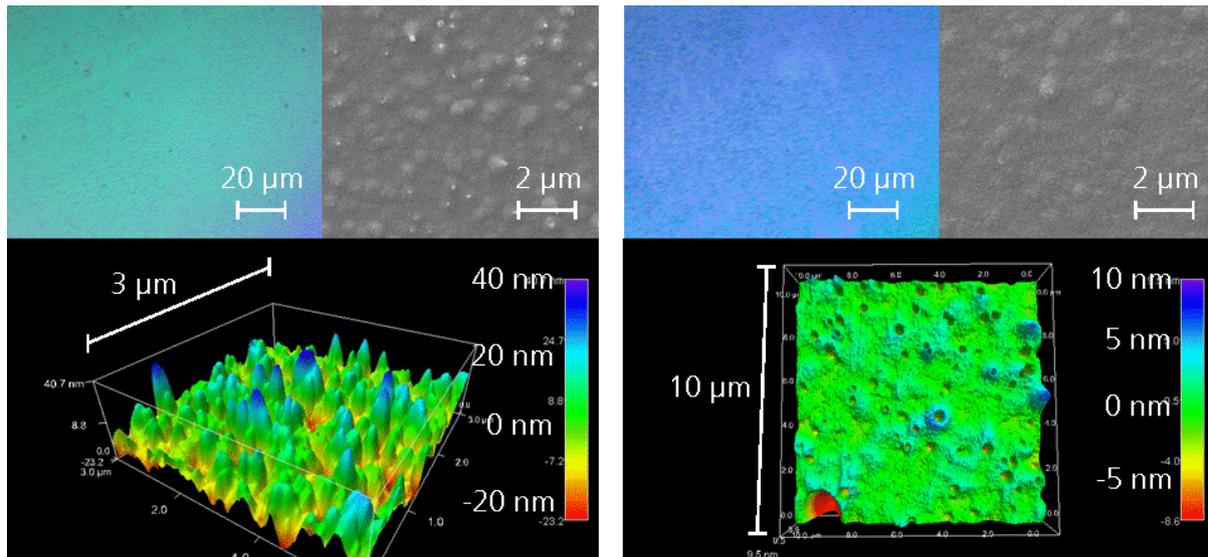


Abb. 5.34: Struktur von PEDOT-Schichten unter dem Lichtmikroskop und dem Rasterelektronenmikroskop; *links*: PEDOT/PSS/Brij 97; *rechts*: PEDOT/PSS.

5.4.2.3 Elektropolymerisation von PEDOT/Heparin

Die Beschichtung von Platinelektroden mit PEDOT/Heparin (12-polare Cuffelektroden, übertragene Ladungsmenge $0,1 \text{ C/cm}^2$) wurde einerseits galvanostatisch mit einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 , andererseits potentiostatisch bei Spannungen von $+0,9 \text{ V}$ und $+1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl durchgeführt. Für die Impedanz und die maximal reversibel speicherbare Ladungsmenge ergaben sich signifikant schlechtere Ergebnisse als für die Beschichtung mit PEDOT/PSS unter gleichen Bedingungen (siehe Abb. 5.35). Die maximal reversibel speicherbare Ladungsmenge der PEDOT/Heparin-Schichten betrug $13,32 \pm 0,56 \text{ mC/cm}^2$, konnte also durch die Beschichtung deutlich gesteigert werden, jedoch nicht im gleichen Maß wie durch eine PEDOT/PSS-Beschichtung.

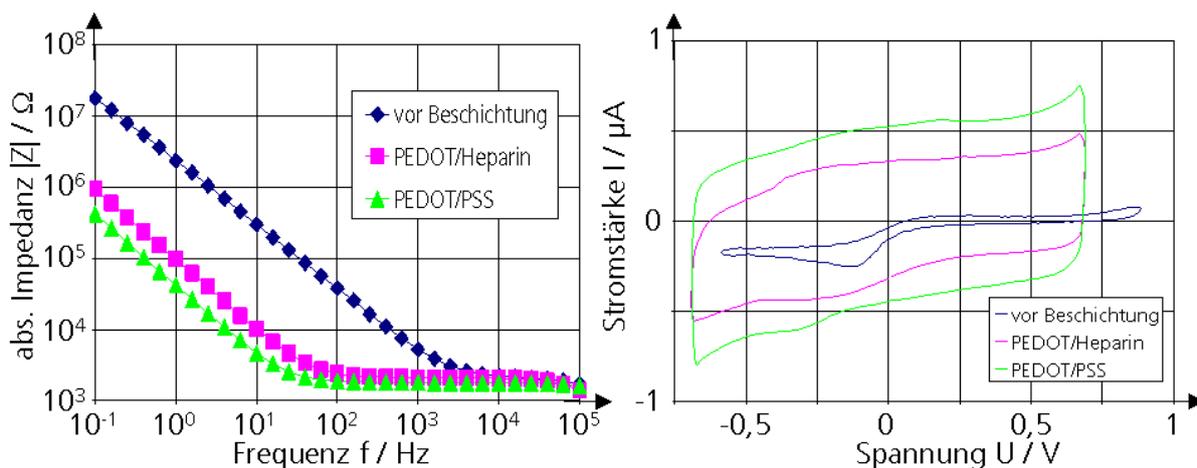


Abb. 5.35: Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von Schichten aus PEDOT/Heparin verglichen mit PEDOT/PSS und unbeschichtetem Platin; *links*: Impedanzspektrum; *rechts*: zyklisches Voltammogramm ($n=4$). Die PEDOT-Beschichtungen wurden jeweils potentiostatisch bei $+0,9 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl durchgeführt.

5.4.3 Optimierung der Elektropolymerisation von Polypyrrol

Ähnlich wie für PEDOT wurde auch für Polypyrrol eine Optimierung der Abscheideparameter durchgeführt. Für diese Versuche wurden Platin-Cuffelektroden verwendet. Die übertragene Ladung wurde konstant auf $0,1 \text{ C/cm}^2$ festgesetzt, die untersuchten Parameter lagen im Bereich zwischen $0,033$ und 100 mA/cm^2 für die galvanostatische Abscheidung sowie zwischen $+0,5$ und $+1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ für die potentiostatische Abscheidung. Die optimalen Werte wurden durch elektrochemische Charakterisierung ermittelt. Im Hinblick auf die Impedanz wurden bei der galvanostatischen Abscheidung die besten Ergebnisse für eine Stromdichte von 1 mA/cm^2 (siehe Abb. 5.36), bei der potentiostatischen Abscheidung für eine Spannung von $+0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ erzielt (siehe Abb. 5.37).

Auffallend war die Form der Kurven im Vergleich zu den Impedanzspektren, die z.B. für mit PEDOT/PSS beschichtete Elektroden aufgenommen wurden. Die Impedanzspektren der Polypyrrol/PSS-Elektroden wiesen einen wellenförmigen Verlauf auf. Weiterhin fiel auf, dass die Impedanz für die potentiostatische Abscheidung bei $+0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ noch oberhalb der Werte für die unbeschichtete Elektrode lag. In diesem Fall wies die abgeschiedene Schicht offenbar eine sehr geringe Leitfähigkeit auf.

Die über die zyklische Voltammetrie bestimmte maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) ist in der Abb. 5.38 für die galvanostatische (links) und die potentiostatische Beschichtung (rechts) gezeigt. Der reversible Potentialbereich wurde dabei, wie im Kapitel 5.4.1 bestimmt, von $-0,6 \text{ V}$ bis $+0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ gewählt. Die Hystereseffläche im zyklischen Voltammogramm war am größten für eine Stromdichte von 10 mA/cm^2 oder ein Potential von $+0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. Für die CSC wurden Werte von bis zu 20 mC/cm^2 erzielt, was im Vergleich zur unbeschichteten Elektrode einer Vergrößerung um den Faktor 14 entsprach.

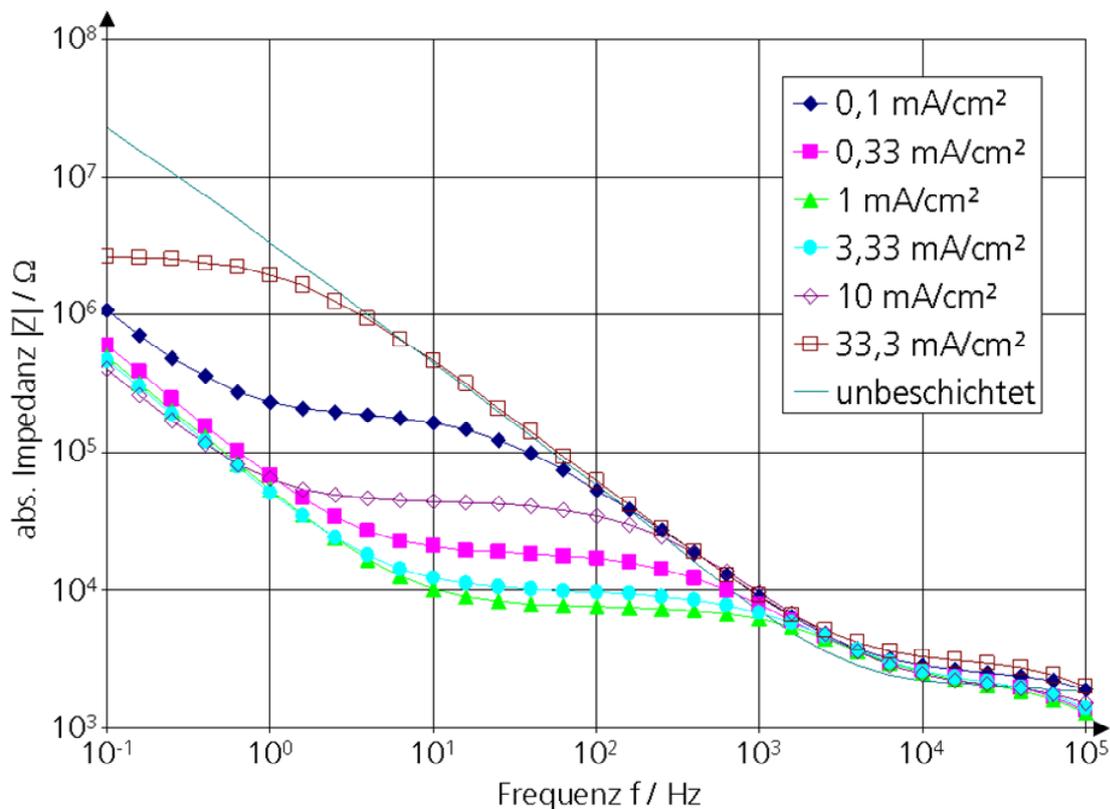


Abb. 5.36: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für galvanostatische Abscheidung von PPY/PSS bei verschiedenen Stromdichten ($n=4$).

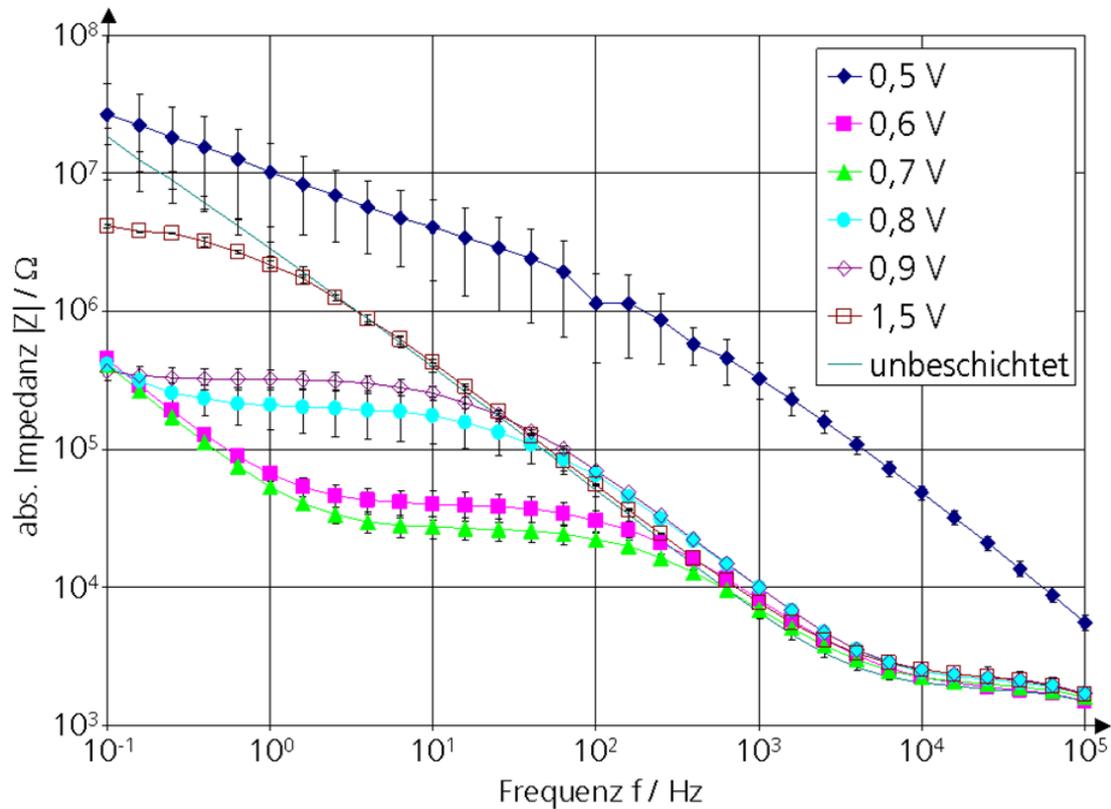


Abb. 5.37: Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für potentiostatische Abscheidung von PPy/PSS bei verschiedenen Spannungen ($n=4$).

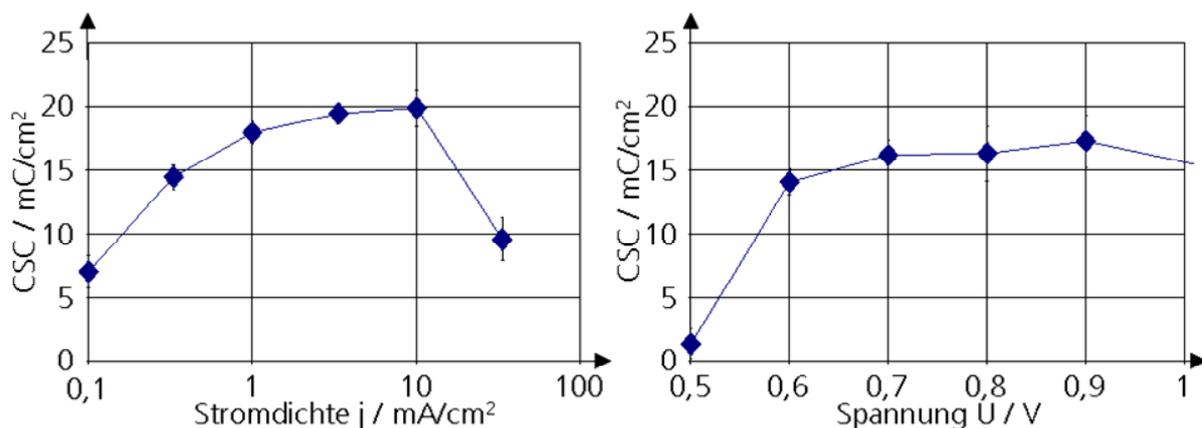


Abb. 5.38: Maximal reversibel übertragbare Ladung von mit PPy/PSS beschichteten Elektroden berechnet auf der Basis der zyklischen Voltammetrie; *links*: galvanostatische Beschichtung; *rechts*: potentiostatische Beschichtung ($n=4$).

Der Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Spannung während der galvanostatischen und der potentiostatischen Beschichtung mit PPy/PSS wurde bereits im Kapitel 5.4.2.1 im selben Diagramm wie für PEDOT/PSS dargestellt (siehe Abb. 5.30 rechts). Für PPy/PSS waren die Kurven dabei im Vergleich zu PEDOT/PSS zu größeren Stromdichten und kleineren Potentialen verschoben. Davon abgesehen wiesen die Kurven für beide Materialien jedoch einen ähnlichen Verlauf auf.

Die Untersuchungen im Ultraschallbad zeigten eine schlechte mechanische Stabilität der PPy/PSS-Schichten. Nach einer 30-minütigen Belastung hatte sich bei allen untersuchten Elektroden ($n=4$, bei $+0,7$ V vs. Ag/AgCl beschichtet) die Schicht abgelöst, so dass die Impedanzen wieder auf die Werte vor der Beschichtung gestiegen waren. Die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) war gegenüber den Werten vor der Beschichtung noch leicht erhöht, was dafür sprach, dass sich möglicherweise noch Reste von PPy/PSS auf der Elektrodenoberfläche befanden.

Es wurden darüber hinaus Versuche durchgeführt, bei denen die übertragene Ladungsmenge bei der Elektropolymerisation im Bereich bis $0,4$ C/cm² variiert wurde. Diese Beschichtungen wurden potentiostatisch bei $+0,7$ V vs. Ag/AgCl vorgenommen. Bei den Versuchen zeigte sich, dass ein Wert von $0,1$ C/cm² bereits ausreichte, um die maximal mögliche Impedanzsenkung zu erzielen (siehe linkes Diagramm in der Abb. 5.39). Ein Fortsetzen der Beschichtung führte zu keiner weiteren Abnahme der Impedanz, es kam sogar zu einer Zunahme der Impedanz für hohe Frequenzen. Die Impedanz für große Frequenzen konnte gemäß den im Kapitel 1.2.4 beschriebenen Ersatzschaltbildern näherungsweise mit dem Leitungswiderstand gleichgesetzt werden. Daher deutete dies darauf hin, dass sich mit zunehmender Dicke der Polypyrrol/PSS-Schicht ein erhöhter Widerstand innerhalb der Schicht ausbildete, welcher zu einem Anstieg des Leitungswiderstands führte.

Außerdem wurde die Dicke von PPy/PSS-Schichten mit Hilfe der Laserprofilometrie gemessen. Die übertragene Ladungsmenge für diese Versuche lag im Bereich von $0,08$ - 1 C/cm², als Substrat wurden Platin-Makroelektroden verwendet, die durch Abkleben mit Kaptonband auf eine kreisrunde Fläche ($d=3$ mm) reduziert waren. Der gemessene Zusammenhang zwischen übertragener Ladung und Dicke der Polypyrrol/PSS-Schicht ist im rechten Diagramm der Abb. 5.39 dargestellt. Es ergab sich ein Wert von $\sim 3,4$ μm Schichtdicke pro C/cm² übertragene Ladung.

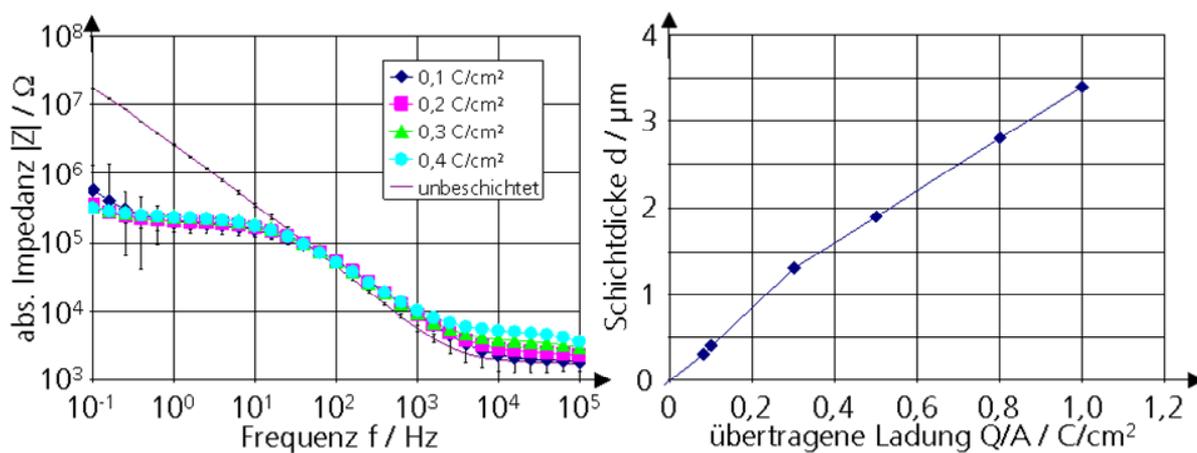


Abb. 5.39: *links*: Impedanzspektrum von Cuffelektroden nach potentiostatischer Beschichtung ($+0,7$ V vs. Ag/AgCl) mit verschiedenen Mengen Polypyrrol/PSS ($n=4$); *rechts*: Zusammenhang zwischen übertragener Ladung bei der Elektropolymerisation von Polypyrrol/PSS und entstehender Schichtdicke (Elektroden Durchmesser 3 mm).

5.4.4 Lift-Off-Strukturierung von PEDOT/PSS-Schichten aus wässriger Dispersion

In den Untersuchungen mit Makroelektroden (siehe Kapitel 5.2) wurde gezeigt, dass neben der Elektropolymerisation auch die Tauchbeschichtung aus der wässrigen Dispersion (Baytron P) eine geeignete Methode war, um die elektrochemischen Eigenschaften von Elektroden durch die Beschichtung mit PEDOT/PSS zu verbessern. Aus diesem Grund wurde im Folgenden versucht, auch Mikroelektroden mit einer solchen Beschichtung herzustellen. Problematisch war hierbei die Mikrostrukturierung der Wafer. Da bei der Tauchbeschichtung die gesamte Oberfläche des Wafers

beschichtet wurde und nicht nur selektiv die leitfähigen Kontakte, wurde ein Lift-Off-Verfahren eingesetzt, bei dem vor dem Eintauchen in die Dispersion der gesamte Wafer, abgesehen von den Elektrodenkontakten, mit Fotolack abgedeckt wurde. Beim anschließenden Abwaschen des Fotolacks in Aceton sollte dann die PEDOT/PSS-Schicht gemeinsam mit dem Lack entfernt werden und nur auf den Elektrodenkontakten zurückbleiben. Für die Versuche wurden Platin-Teststrukturen mit verschiedenen Elektrodendurchmessern (siehe Kapitel 4.1.2.3) verwendet, um auch den Einfluss der Elektrodengröße auf den Erfolg des Lift-Off-Prozesses zu untersuchen.

Mikroskopaufnahmen der tauchbeschichteten Wafer sind in der Abb. 5.40 zu sehen. Dabei zeigt die Abb. 5.40A einen Ausschnitt des komplett mit PEDOT/PSS beschichteten Wafers vor der Entfernung des Lacks, in der Abb. 5.40B ist ein stärker vergrößerter Ausschnitt der PEDOT/PSS-Schicht auf dem Platinkontakt dargestellt. Der Lift-Off-Prozess lieferte jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Zwar konnte für einen Teil der Elektrodenkontakte eine erfolgreiche Strukturierung der PEDOT/PSS-Schicht beobachtet werden (siehe Abb. 5.40C), in vielen Fällen löste sich die Schicht jedoch nicht nur an den mit Lack maskierten Flächen des Wafers ab, sondern es wurden auch die Elektrodenkontakte teilweise (siehe Abb. 5.40D) oder ganz wieder freigelegt. Ein signifikanter Einfluss der Elektrodengröße auf den Erfolg der Lift-Off-Strukturierung konnte nicht festgestellt werden.

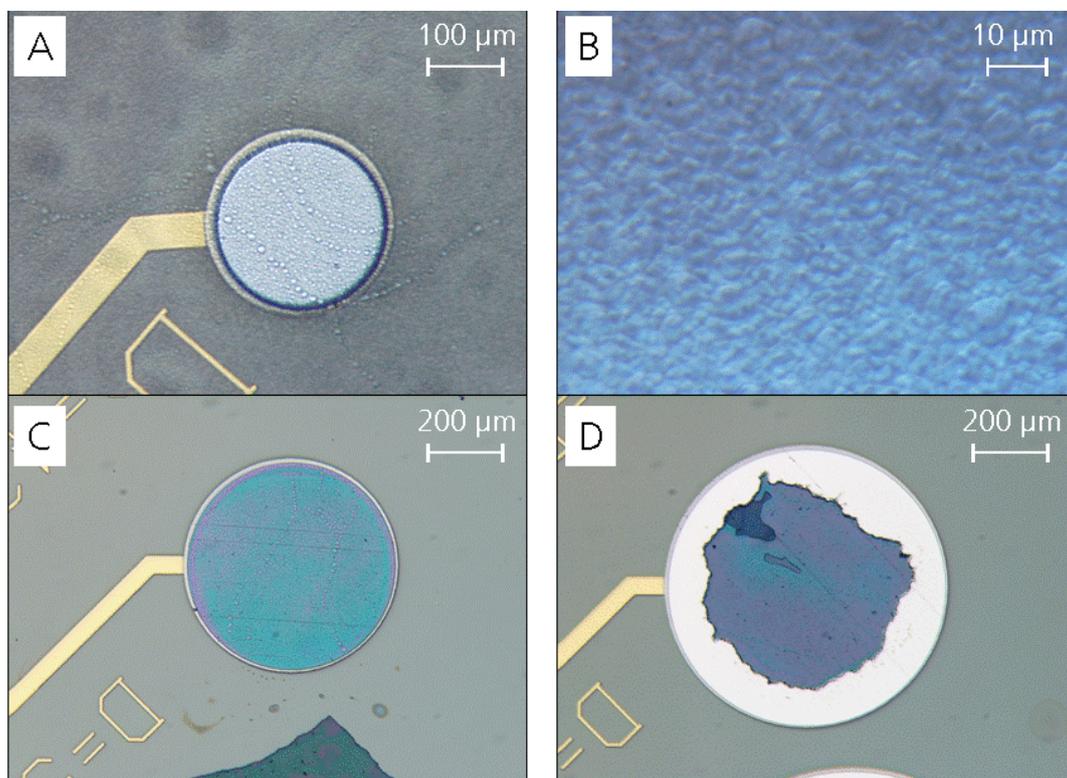


Abb. 5.40: Lift-Off-Strukturierung von Schichten aus PEDOT/PSS (Baytron P); A: vollständig mit PEDOT/PSS beschichteter Wafer, B: PEDOT/PSS-Schicht auf einem Elektrodenkontakt (vor der Lackentfernung), C: PEDOT/PSS-beschichtete Elektrode als Beispiel für die erfolgreiche Lift-Off-Strukturierung, D: nach der Entfernung des Lacks nur noch teilweise beschichtete Elektrode.

Im linken Diagramm der Abb. 5.41 ist das Impedanzspektrum von mit Baytron P tauchbeschichteten Elektroden im Vergleich zu Elektroden aus elektropolymerisiertem PEDOT/PSS und aus unbeschichtetem Platin gezeigt. Die Daten für Baytron P und Platin stammen von Elektroden mit den Durchmessern 750 µm, 1000 µm und 1334 µm, die Werte für das elektropolymerisierte PEDOT/PSS wurden von den Versuchen mit Cuffelektroden (300 µm, siehe Kapitel 5.4.2.1)

übernommen. Aufgrund der unterschiedlichen Elektrodengrößen wurden die Impedanzen im Diagramm auf die Fläche bezogen. Daher wich die Impedanz der elektropolymerisierten Elektroden für hohe Frequenzen deutlich von den Werten der anderen Elektroden ab (unterschiedlicher Leitungswiderstand, vgl. Kapitel 5.3.4). Durch die Tauchbeschichtung mit Baytron P konnte die Impedanz von Platinelektroden deutlich gesenkt werden, allerdings waren die Ergebnisse weniger gut als die Resultate der Elektropolymerisation. Außerdem war die Reproduzierbarkeit deutlich schlechter, was sich im Diagramm an der hohen Standardabweichung zeigte.

Die aus dem zyklischen Voltammogramm berechnete maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) konnte durch die Tauchbeschichtung im Vergleich zur unbeschichteten Platinelektrode um den Faktor ~ 4 auf den Wert $5,20 \pm 0,75 \text{ mC/cm}^2$ erhöht werden (siehe rechtes Diagramm in der Abb. 5.41). Dieser Wert war jedoch deutlich kleiner als der für elektropolymerisierte Schichten aus PEDOT/PSS (bis zu 20 mC/cm^2).

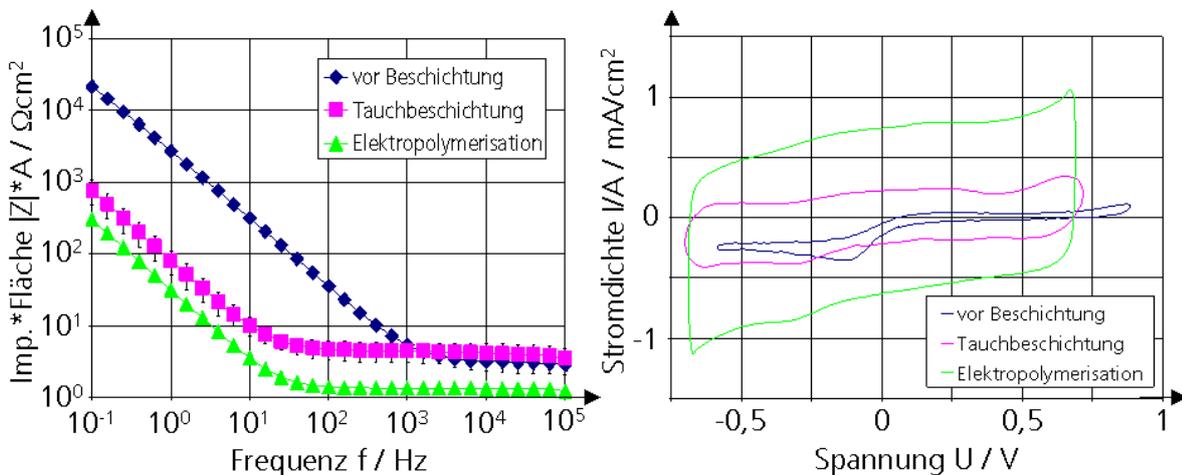


Abb. 5.41: Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von Baytron P-Schichten verglichen mit elektropolymerisiertem PEDOT/PSS und unbeschichtetem Platin; *links*: Impedanzspektrum; *rechts*: zyklisches Voltammogramm ($n=11$).

5.5 Weitere Charakterisierung von Schichten aus Platin und PEDOT

Da sich in den vorangegangenen Experimenten mikrorau, aus dem bleifreien Elektrolyten hergestelltes Platin sowie elektropolymerisiertes PEDOT/PSS als geeignete Elektrodenmaterialien herauskristallisiert hatten, wurden mit diesen Materialien weitere Versuche durchgeführt, um sie noch genauer zu charakterisieren. Hierfür wurde anhand von Pulstests die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) für die verschiedenen Materialien bestimmt, da dieser Wert eine der wichtigsten Kenngrößen zur Beurteilung von Stimulationselektroden ist. Darüber hinaus wurde die effektive Oberfläche von mikrorauen Platinelektroden mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie abgeschätzt. Zur Herstellung der Beschichtungen wurden bei diesen Versuchen die Parameter verwendet, die sich als optimal hinsichtlich der erzielbaren elektrochemischen Eigenschaften herausgestellt hatten.

5.5.1 Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung

Um die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) von Elektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauem Platin und PEDOT/PSS zu ermitteln, wurde der im Kapitel 4.3.1.3 beschriebene Messaufbau eingesetzt. Für die Messungen wurden Platin-Cuffelektroden benutzt. Die Beschichtung mit mikrorauem Platin wurde potentiostatisch bei $-0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ aus dem bleifreien Elektrolyten hergestellt (übertragene Ladung: 1 C/cm^2). Die PEDOT/PSS-Schichten wurden potenti-

statisch bei +0,9 V vs. Ag/AgCl elektropolymerisiert, wobei die übertragene Ladung auf $0,1 \text{ C/cm}^2$ festgesetzt wurde. Bevor die Elektroden den Pulstests unterzogen wurden, wurde zunächst eine Qualitätskontrolle in Form einer Impedanzspektroskopie durchgeführt. In der Abb. 5.42 sind die Impedanzspektren für die drei untersuchten Elektrodenmaterialien (gesputtertes Platin, mikrorauhes Platin und PEDOT/PSS) zu sehen. Wie erwartet kam es durch die Beschichtung zu einer deutlichen Abnahme der Elektrodenimpedanz.

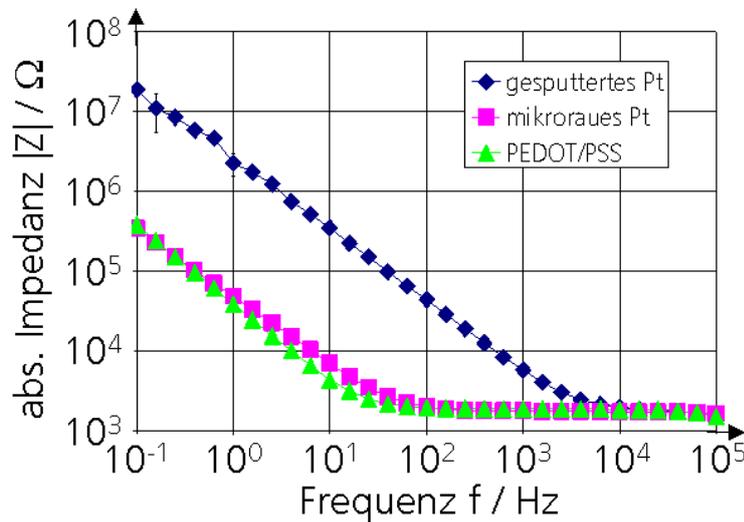


Abb. 5.42: Impedanzspektroskopie von Cuffelektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauhem Platin und PEDOT/PSS zur Qualitätskontrolle vor der Durchführung der Pulstests zur Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung ($n=4$).

Anschließend wurden unter Verwendung des im Kapitel 4.3.1.3 beschriebenen Aufbaus Pulstests mit den verschiedenen Elektroden durchgeführt. Es wurden Stromamplituden zwischen 0,05 und 2 mA gewählt, die Wiederholrate der Pulse lag bei 60 Hz, und die Pulsbreite betrug 200 μs . Für die Elektroden aus gesputtertem Platin sind im linken Teil der Abb. 5.43 die Spannungsantworten dargestellt, die sich für die Strompulse der verschiedenen Amplituden ergaben. Um aus den Messungen auf die CIC schließen zu können, mussten die Messwerte noch um den Spannungsabfall IR_s im Elektrolyten bereinigt werden (der Widerstand R_M der Zuleitungen wurde dabei vernachlässigt, was eine Abschätzung zur sicheren Seite hin bedeutete). Hierzu wurde das Potential während der negativen Phase des Pulses um den Wert IR_s nach oben verschoben, und während der positiven Phase um denselben Wert nach unten. Für I wurde dabei die jeweils verwendete Amplitude des Strompulses eingesetzt, der Streuwiderstand R_s wurde für die Cuffelektroden ($d=300 \mu\text{m}$) gemäß der Gl. 1.28 berechnet. Mit $\rho_E=72 \Omega\text{cm}$ für physiologische Kochsalzlösung [Kovacs, 1994] und dem Korrekturfaktor $h_a=0,01$ [West & Newman, 1991] ergab sich ein Wert von $R_s \approx 1300 \Omega$. Die um IR_s korrigierten Spannungsantworten für die gesputterten Platinelektroden sind im rechten Teil der Abb. 5.43 zu sehen. Die Peaks bei $t=0,05 \text{ s}$ waren Artefakte, die durch das Triggersignal verursacht wurden.

Entsprechende Messungen wurden auch mit den Elektroden aus mikrorauhem Platin und PEDOT/PSS durchgeführt. Die bereits um den Potentialabfall im Elektrolyten korrigierten Spannungsantworten sind in der Abb. 5.44 gezeigt, wobei links die Ergebnisse für mikrorauhes Platin, rechts für PEDOT/PSS abgebildet sind. Bereits hier war zu erkennen, dass die Amplituden der Spannungsantworten insbesondere im negativen Bereich für die beschichteten Elektroden kleiner waren als für die unbeschichteten Elektroden. Für PEDOT/PSS wiesen die Kurven außerdem einen nahezu rechteckförmigen Verlauf auf.

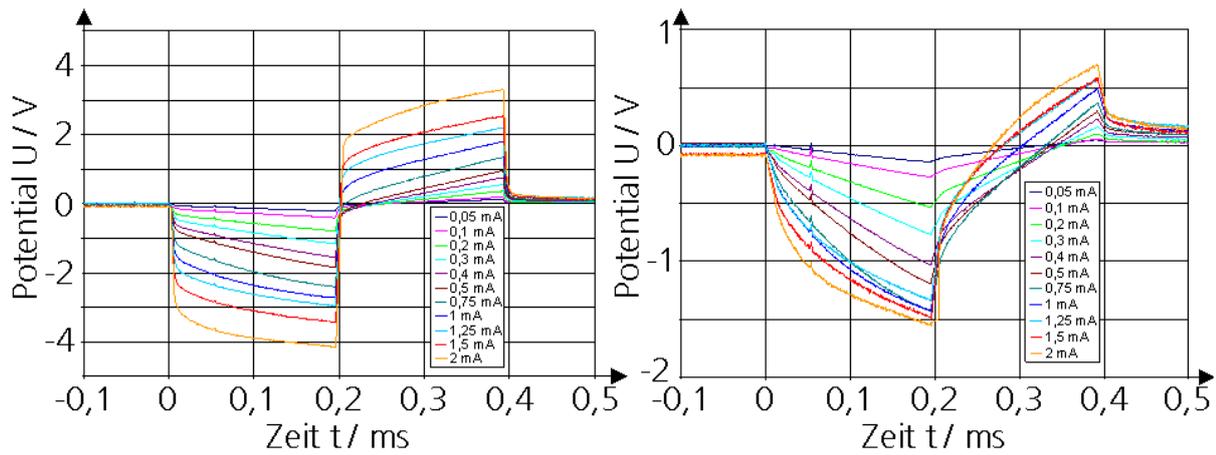


Abb. 5.43: Spannungsantworten auf biphasische Rechteckpulse verschiedener Amplituden (0,05–2 mA) mit der Pulsbreite 0,2 ms für Cuffelektroden aus gesputtertem Platin; *links*: mit dem Oszilloskop aufgenommene Messwerte; *rechts*: Messwerte korrigiert um den Potentialabfall im Elektrolyten IR_s ($n=4$).

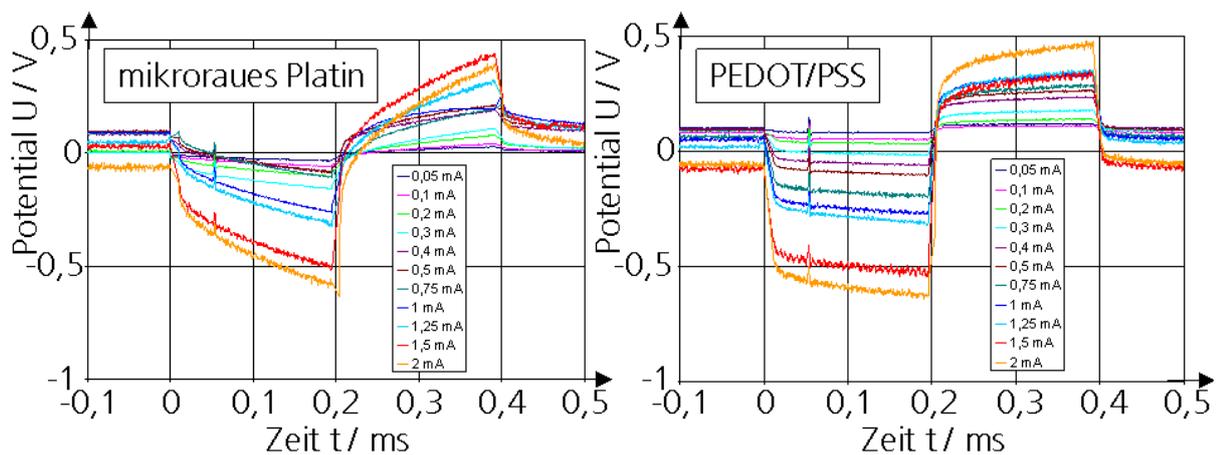


Abb. 5.44: Spannungsantworten auf biphasische Rechteckpulse verschiedener Amplituden (0,05–2 mA) mit der Pulsbreite 0,2 ms für Cuffelektroden; *links*: mikrorauhes Platin; *rechts*: PEDOT/PSS. Die Kurven wurden um den Potentialabfall im Elektrolyten IR_s korrigiert ($n=4$).

Damit die Ladung eines Pulses noch reversibel übertragen werden kann, muss das Potential während des gesamten Pulses innerhalb des reversiblen Bereichs bleiben. Um dies zu veranschaulichen, ist in der Abb. 5.45 für die drei untersuchten Materialien jeweils der Maximal- und der Minimalwert der gemessenen und um IR_s korrigierten Spannungsantwort über der mit dem jeweiligen Puls übertragenen Ladung aufgetragen. Die Maximal- und Minimalwerte wurden der Abb. 5.43 und der Abb. 5.44 entnommen. Die mit dem Puls übertragene Ladung wurde durch Multiplikation der Stromamplitude mit der Pulsbreite 200 μ s berechnet und auf die Fläche der Elektroden bezogen. Das Diagramm beinhaltet außerdem die reversiblen Potentialgrenzen für Platin (gestrichelt, $-0,6$ V bis $+0,9$ V vs. Ag/AgCl) und PEDOT/PSS (gepunktet, $-0,7$ V bis $+0,7$ V vs. Ag/AgCl), welche in den vorangegangenen Versuchen bestimmt worden waren (siehe Kapitel 5.1.2, 5.3.1 und 5.4.1).

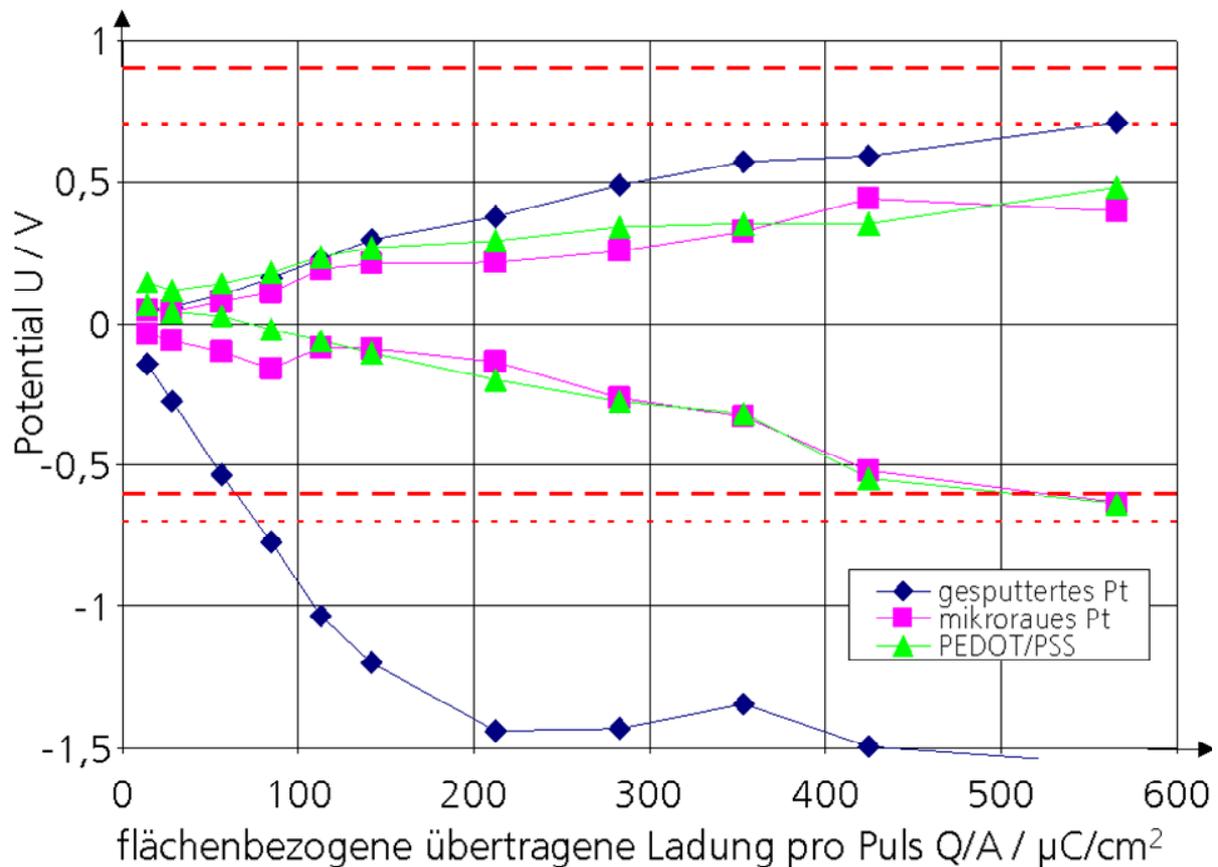


Abb. 5.45: Maximal- und Minimalwerte der Spannungsantworten auf Strompulse verschiedener Amplituden für Cuffelektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauhem Platin und PEDOT/PSS. Die Werte wurden über der pro Puls übertragene Ladung aufgetragen, die durch Multiplikation der Stromamplitude mit der Pulsbreite (200 μs) berechnet wurde. Zusätzlich wurden die reversiblen Potentialgrenzen für Platin (gestrichelt) und PEDOT/PSS (gepunktet) eingezeichnet. Die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) konnte an der Stelle abgelesen werden, an der die Kurven den reversiblen Potentialbereich verließen ($n=4$).

Die maximal reversibel übertragbare Ladung konnte aus der Abb. 5.45 abgelesen werden als die übertragene Ladung am Schnittpunkt der Potentialkurven mit den Grenzen des reversiblen Bereichs. In der Tab. 5.3 sind die Werte für die CIC der drei Materialien zusammengefasst, welche durch lineare Interpolation ermittelt wurden. Durch die Beschichtung der Elektrode mit mikrorauhem Platin konnte die maximal reversibel übertragbare Ladung um einen Faktor von ~ 8 gesteigert werden. Für PEDOT/PSS wurde sogar ein Faktor von ~ 10 erreicht.

Tab. 5.3: Aus den Pulstests ermittelte Werte für die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) bei einer Pulsbreite von 200 μs für Cuffelektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauhem Platin und PEDOT/PSS ($n=4$).

Material	maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC)
gesputtertes Platin	64 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
mikrorauhes Platin	524 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
PEDOT/PSS	658 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

Um den Einfluss der Breite des Stimulationspulses auf die CIC zu untersuchen, wurden außerdem Messungen mit Elektroden aus gesputtertem Platin durchgeführt, wobei die Pulsbreite im Bereich von 10-500 μs variiert wurde. Dabei zeigte sich, dass die CIC mit zunehmender Pulsbreite anstieg (siehe Abb. 5.46). Für sehr kurze Pulse der Dauer 10 μs wurde für gesputtertes Platin ein Wert von lediglich 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ermittelt, bei einer Vergrößerung der Pulsbreite auf 500 μs stieg dieser Wert auf 86 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

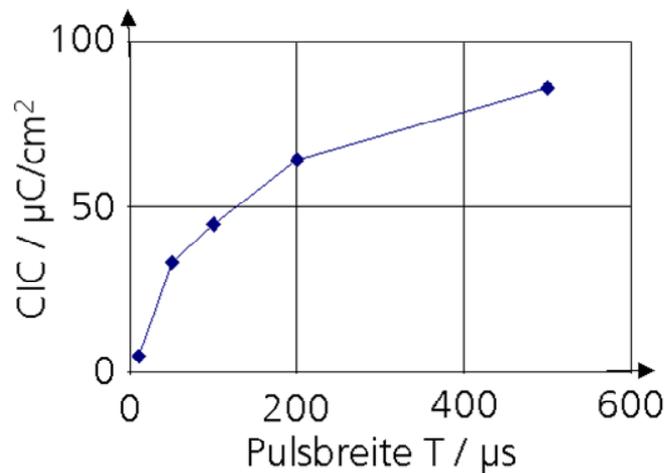


Abb. 5.46: Maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) für Cuffelektroden aus gesputtertem Platin in Abhängigkeit von der Breite des verwendeten Stimulationspulses ($n=4$).

5.5.2 Abschätzung der effektiven Oberfläche von Platinelektroden

Wie im Kapitel 4.3.1.2 beschrieben wurde, ließ sich anhand der Hysteresekurven der zyklischen Voltammetrie die effektive Oberfläche von Elektroden aus mikrorauem Platin abschätzen. Für die Genauigkeit dieses Verfahrens war jedoch die möglichst exakte Kenntnis der unteren reversiblen Spannungsgrenze für die untersuchten Elektroden entscheidend, welche in den Kapiteln 5.1.2 und 5.3.1 lediglich zur sicheren Seite hin abgeschätzt worden war. Zu diesem Zweck wurden zunächst Messungen mit unbeschichteten Platinelektroden verschiedener Durchmesser vorgenommen, wobei die untere Spannungsgrenze zwischen $-0,6\text{ V}$ und $-0,8\text{ V}$ vs. Ag/AgCl variiert wurde (siehe Abb. 5.47 links). Im Diagramm wurden außerdem die Flächen markiert, die jeweils zur Abschätzung der effektiven Elektrodenfläche herangezogen wurden (siehe Kapitel 4.3.2.1).

Die Ergebnisse der Berechnungen für die verschiedenen Elektrodendurchmesser und unteren Spannungsgrenzen sind im rechten Teil der Abb. 5.47 dargestellt. Dabei wurde die ermittelte Fläche auf die zum jeweiligen Elektrodendurchmesser gehörige geometrische Fläche bezogen. Für jede Kombination wurde die Elektrodenfläche auf der Basis von sowohl der unteren Fläche (übertragene Ladung bei der Adsorption) als auch der oberen Fläche (übertragene Ladung bei der Desorption) berechnet. Das Diagramm zeigt die Mittelwerte aus beiden Resultaten.

Im Diagramm ist erkennbar, dass bei einer Vergrößerung des Spannungsfensters der abgeschätzte Wert für die Fläche ebenfalls größer wurde. Von den untersuchten Werten stimmten die Ergebnisse für die Fläche am besten für eine Spannungsgrenze von $-0,8\text{ V}$ vs. Ag/AgCl mit der Realität überein, da für gesputtertes Platin von einer gegenüber der geometrischen Fläche um den Faktor 1,4 vergrößerten Oberfläche auszugehen war [Brummer & Turner, 1977].

Im Anschluss wurde das Verfahren eingesetzt, um den Faktor abzuschätzen, um den sich die Oberfläche einer Elektrode durch die Beschichtung mit mikrorauem Platin vergrößerte. Hierzu wurden mit mikrorauem Platin beschichtete Cuffelektroden (potentiostatisch bei $-0,2\text{ V}$ vs.

Ag/AgCl, übertragene Ladung $0,1 \text{ C/cm}^2$) untersucht. Zur Qualitätskontrolle wurde zunächst die Impedanz der Elektrode vor und nach der Beschichtung vermessen (siehe Abb. 5.48 links). Daraufhin wurde eine zyklische Voltammetrie durchgeführt, wobei als untere Spannungsgrenze der zuvor bestimmte Wert von $-0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ verwendet wurde (siehe Abb. 5.48 rechts). Aus den mit der Ladung zur Adsorption und zur Desorption einer Monoschicht Wasserstoff korrelierenden Flächen wurde durch Vergleich mit den Werten für gesputtertes Platin (siehe oben) der Vergrößerungsfaktor der Oberfläche berechnet. Für die Adsorption ergab sich dabei ein Faktor von $51,6 \pm 0,7$, der Wert für die Desorption lag mit $41,3 \pm 2,3$ etwas niedriger.

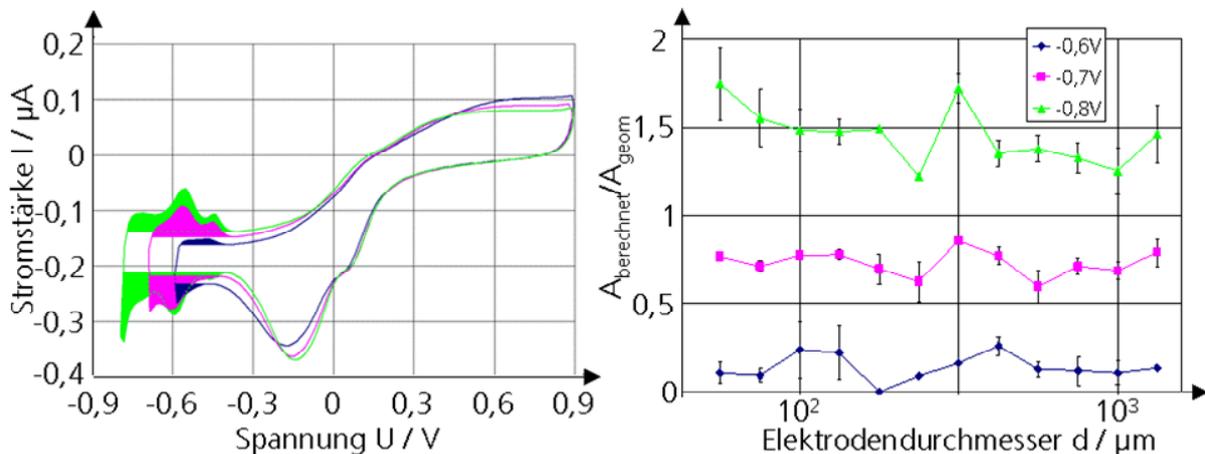


Abb. 5.47: *links*: Zyklisches Voltammogramm einer Platinelektrode ($d=300 \mu\text{m}$) für verschiedene untere Spannungsgrenzen mit Markierung der jeweils zur Abschätzung der Elektrodenfläche verwendete Flächen; *rechts*: Aus der zyklischen Voltammetrie abgeschätzte Elektrodenfläche bezogen auf die geometrische Fläche für verschiedene Elektrodendurchmesser und untere Spannungsgrenzen. Es ist jeweils der Mittelwert aus den Ergebnissen für die Adsorption (untere Flächen im linken Diagramm) und die Desorption (obere Flächen im linken Diagramm) dargestellt.

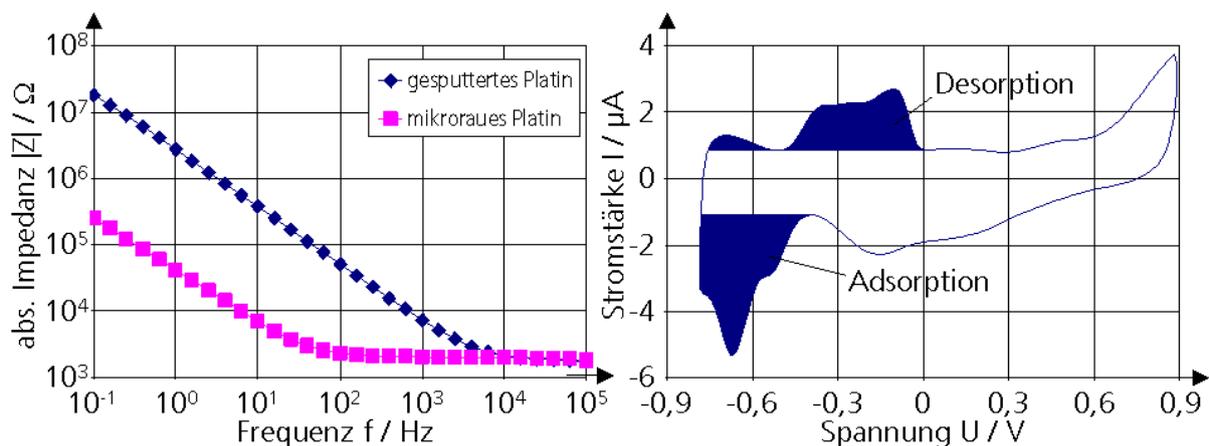


Abb. 5.48: *links*: Impedanzspektren von Cuffelektroden ($d=300 \mu\text{m}$) aus gesputtertem Platin und mikrorauem Platin; *rechts*: Zyklisches Voltammogramm einer mit mikrorauem Platin beschichteten Cuffelektrode. Die Flächen, die mit der übertragene Ladung bei der Adsorption und der Desorption korrelieren, sind jeweils markiert. Auf der Basis dieser Werte wurde die effektive Oberfläche der beschichteten Elektrode abgeschätzt ($n=4$).

5.6 Modellierung von Elektroden über elektrische Ersatzschaltbilder

Im Kapitel 1.2.4.1 wurden verschiedene elektrische Ersatzschaltbilder für Elektroden vorgestellt. Diese Ersatzschaltbilder wurden genutzt, um das elektrochemische Verhalten von Cuffelektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauem Platin und PEDOT/PSS zu beschreiben. Die Beschichtungen wurden auch hier unter Verwendung der zuvor optimierten Herstellungsparameter erzeugt. Zur Modellierung wurden das vereinfachte Ersatzschaltbild, das Randles-Modell sowie das Geddes-Baker-Modell herangezogen (siehe Kapitel 1.2.4.1). Die Parameter der jeweiligen Modelle wurden über eine Ausgleichsrechnung so angepasst, dass das Impedanzspektrum des Ersatzschaltbilds möglichst gut mit dem real gemessenen Impedanzverlauf übereinstimmte.

5.6.1 Modellierung von Elektroden im linearen Bereich

Im Rahmen der Analyse des elektrochemischen Verhaltens von Elektroden mit Hilfe von Ersatzschaltbildern wurden Elektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauem Platin und PEDOT/PSS untersucht. Die Beschichtungen mit mikrorauem Platin und PEDOT/PSS wurden dabei potentiostatisch bei $-0,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ (1 C/cm^2 übertragene Ladung) und $+0,9\text{ V vs. Ag/AgCl}$ ($0,1\text{ C/cm}^2$ übertragene Ladung) durchgeführt. Die Abb. 5.49 zeigt beispielhaft die berechneten Impedanzdaten für Cuffelektroden aus gesputtertem Platin im Vergleich zu den Messungen.

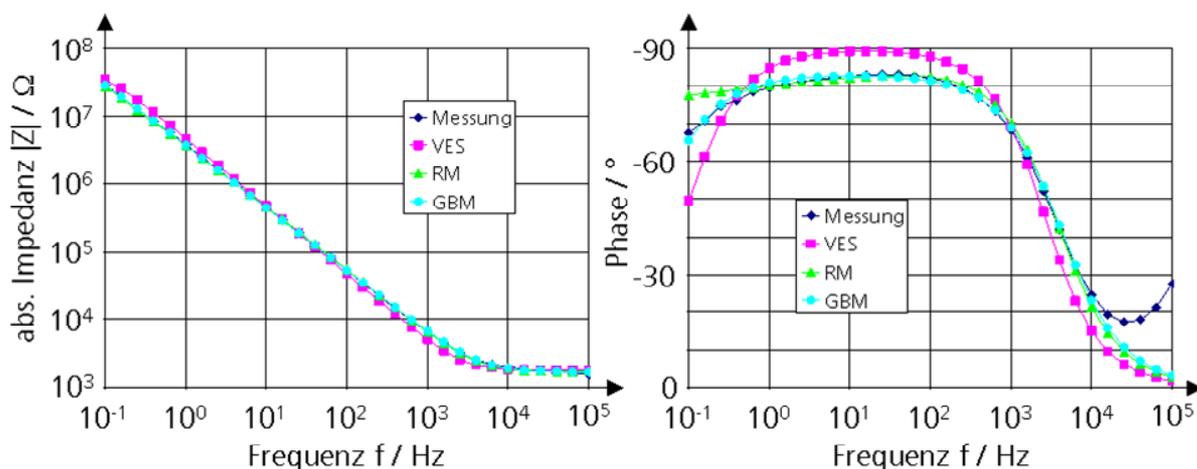


Abb. 5.49: Vergleich der gemessenen Impedanzdaten mit den berechneten Werten für das vereinfachte Ersatzschaltbild (VES), das Randles-Modell (RM) und das Geddes-Baker-Modell (GBM) am Beispiel einer Cuffelektrode aus gesputtertem Platin..

In der Tab. 5.4 sind die berechneten Parameter für die drei verwendeten Ersatzschaltbilder zusammengefasst. Darüber hinaus sind in der Tab. 5.5 die Pearson-Korrelationskoeffizienten aufgeführt, die angeben, wie gut die gemessenen Werte mit dem jeweiligen Modell übereinstimmen. In allen drei Modellen zeigte sich, dass durch die Beschichtung der Elektroden mit mikrorauem Platin oder PEDOT/PSS ein deutlicher Anstieg der Grenzflächenkapazität erreicht wurde. Für das vereinfachte Ersatzschaltbild stieg C_H um einen Faktor im Bereich von 100, beim Randles-Modell und beim Geddes-Baker-Modell war eine ähnlich große Zunahme des Werts für T zu beobachten. Für das Randles-Modell nahm der Mittelwert für C_H nur für die Beschichtung mit mikrorauem Platin zu, für PEDOT/PSS lag der Wert dagegen sogar niedriger als für die unbeschichtete Elektrode. In diesem Fall verstärkte sich der kapazitive Effekt an der Grenzfläche jedoch zusätzlich durch eine signifikante Erhöhung des Exponenten p . Für die beschichteten Elektroden nahm der Faraday-Widerstand R_F im Vergleich zum gesputterten Platin ab, wobei beim vereinfachten Ersatzschaltbild auffiel, dass die Reduktion für das mikrorauem Platin deutlich stärker war als für PEDOT/PSS. Im Hinblick auf den Leitungswiderstand R_L kam es durch die Beschichtung mit mikrorauem Platin zu

einer leichten, aber signifikanten Reduktion, durch die PEDOT/PSS-Beschichtung zu einer signifikanten Zunahme.

Tab. 5.4: Modellparameter für die elektrische Beschreibung von Cuffelektroden ($d=300\ \mu\text{m}$) aus gesputtertem Platin, mikrorauem Platin und PEDOT/PSS ($n=12$) mit dem vereinfachten Ersatzschaltbild (VES), dem Randles-Modell (RM) und dem Geddes-Baker-Modell (GBM). R_L : Leitungswiderstand; C_H : Helmholtz-Kapazität; R_F : Faraday-Widerstand; T , p : Parameter des Konstantphasenelements (siehe Gl. 1.20).

Modell	Parameter	gesputtertes Platin	mikroraues Platin	PEDOT/PSS
VES	R_L	$1770\pm 63\ \Omega$	$1695\pm 61\ \Omega$	$1983\pm 88\ \Omega$
	C_H	$34,05\pm 3,36\ \text{nF}$	$3003\pm 421\ \text{nF}$	$3926\pm 62\ \text{nF}$
	R_F	$56,70\pm 11,70\ \text{M}\Omega$	$0,902\pm 0,099\ \text{M}\Omega$	$11,13\pm 3,72\ \text{M}\Omega$
RM	R_L	$1693\pm 112\ \Omega$	$1653\pm 62\ \Omega$	$1966\pm 79\ \Omega$
	T	$41,89\pm 12,29\ \text{s}^{p-1}\text{nF}$	$3913\pm 591\ \text{s}^{p-1}\text{nF}$	$3985\pm 71\ \text{s}^{p-1}\text{nF}$
	p	$0,800\pm 0,116$	$0,837\pm 0,015$	$0,992\pm 0,002$
	C_H	$12,80\pm 11,49\ \text{nF}$	$528\pm 197\ \text{nF}$	$1,31\pm 1,33\ \text{nF}$
GBM	R_L	$1651\pm 71\ \Omega$	$1645\pm 62\ \Omega$	$1976\pm 78\ \Omega$
	T	$49,16\pm 5,97\ \text{s}^{p-1}\text{nF}$	$4382\pm 608\ \text{s}^{p-1}\text{nF}$	$3979\pm 74\ \text{s}^{p-1}\text{nF}$
	p	$0,925\pm 0,008$	$0,867\pm 0,003$	$0,994\pm 0,002$
	R_F	$114,26\pm 57,15\ \text{M}\Omega$	$19,63\pm 7,42\ \text{M}\Omega$	$21,97\pm 10,86\ \text{M}\Omega$

Tab. 5.5: Pearson-Korrelationskoeffizienten (Mittelwert und Standardabweichung) zwischen den gemessenen und den modellierten Impedanzkurven für Cuffelektroden ($d=300\ \mu\text{m}$) aus gesputtertem Platin, mikrorauem Platin und PEDOT/PSS ($n=12$). Als Modelle wurden das vereinfachte Ersatzschaltbild (VES), das Randles-Modell (RM) und das Geddes-Baker-Modell (GBM) verwendet. Die jeweils besten Werte einer Spalte sind fett hervorgehoben.

Modell	Parameter	gesputtertes Platin	mikroraues Platin	PEDOT/PSS
VES	$\text{Re}(Z)$	$0,9923\pm 0,0041$	$0,9642\pm 0,0087$	$0,7300\pm 0,2664$
	$\text{Im}(Z)$	$0,9886\pm 0,0010$	$0,9973\pm 0,0009$	$0,9999\pm 0,0002$
	$ Z $	$0,9981\pm 0,0015$	$0,9995\pm 0,0002$	$0,9999\pm 0,0002$
	Phase	$0,9867\pm 0,0034$	$0,9703\pm 0,0039$	$0,9897\pm 0,0011$
RM	$\text{Re}(Z)$	$0,9910\pm 0,0041$	$0,9980\pm 0,0013$	$0,8029\pm 0,1834$
	$\text{Im}(Z)$	$0,9995\pm 0,0006$	$0,9998\pm 0,0001$	$0,9999\pm 0,0002$
	$ Z $	$0,9998\pm 0,0002$	$0,9998\pm 0,0001$	$0,9999\pm 0,0002$
	Phase	$0,9842\pm 0,0032$	$0,9791\pm 0,0048$	$0,9895\pm 0,0010$
GBM	$\text{Re}(Z)$	$0,9977\pm 0,0021$	$0,9986\pm 0,0009$	$0,7709\pm 0,2131$
	$\text{Im}(Z)$	$0,9996\pm 0,0005$	$0,9998\pm 0,0001$	$0,9999\pm 0,0002$
	$ Z $	$0,9997\pm 0,0002$	$0,9998\pm 0,0001$	$0,9999\pm 0,0002$
	Phase	$0,9868\pm 0,0024$	$0,9788\pm 0,0048$	$0,9895\pm 0,0011$

Die Untersuchung der Pearson-Korrelationskoeffizienten zeigte, dass mit allen drei Modellen insbesondere hinsichtlich des Imaginäranteils $\text{Im}(Z)$ sowie der absoluten Impedanz $|Z|$ eine sehr gute Anpassung an die gemessenen Kurven möglich war. Hier lagen die Koeffizienten fast ausnahmslos oberhalb von 0,99. Mängel zeigten sich jedoch für alle Modelle bei der Anpassung des Realteils $\text{Re}(Z)$ für die Elektroden aus PEDOT/PSS. Die entsprechenden Korrelationskoeffizienten lagen hier lediglich im Bereich von 0,7-0,8. Ein Vergleich der Korrelationskoeffizienten für die verschiedenen Modelle anhand eines gepaarten t-Tests ergab, dass für das gesputterte Platin und das mikrorau Platin die besten Ergebnisse für das Geddes-Baker-Modell erzielt werden konnten. Für fast alle Fälle, in denen ein signifikanter Unterschied festgestellt werden konnte, wies dieses Modell den höchsten Wert auf. Lediglich der Phasenwinkel beim mikrorauen Platin konnte mit dem Randles-Modell signifikant besser angepasst werden. Für die PEDOT/PSS-Elektroden konnten insgesamt kaum signifikante Unterschiede zwischen den Modellen beobachtet werden. Tendenziell ergaben sich hier die besten Ergebnisse für das vereinfachte Ersatzschaltbild.

5.6.2 Modellierung von Elektroden unterschiedlicher Größe

Um den Einfluss der Elektrodenfläche auf die Modellparameter zu untersuchen, wurden zusätzlich Messungen mit Platinelektroden verschiedener Größen (siehe Kapitel 4.1.2.3) durchgeführt und die Parameter der Ersatzschaltbilder an die Messdaten angepasst. In den folgenden Abbildungen sind die ermittelten Parameter über dem Elektrodendurchmesser aufgetragen. Für die Darstellungen wurden die Parameter des vereinfachten Ersatzschaltbilds gewählt, da diesen die anschaulichste physikalische Bedeutung zukommt (siehe Kapitel 1.2.4.1). In die Diagramme wurden zusätzlich Ausgleichskurven gelegt. Für den Leitungswiderstand R_L (Abb. 5.50) wurde diese auf der Basis eines Zusammenhangs von $R_L \sim d^{-1}$ berechnet (siehe Kapitel 1.2.4.3). Für die Helmholtz-Kapazität C_H (Abb. 5.51) konnte ein quadratischer Zusammenhang der Form $C_H \sim d^2$ erwartet werden, für den Faraday-Widerstand R_F (Abb. 5.52) eine Beziehung der Form $R_F \sim d^{-2}$.

Für den Leitungswiderstand R_L und die Helmholtz-Kapazität C_H stimmten die berechneten Kurven gut mit den Messkurven überein. Lediglich für sehr kleine Elektroden kam es zu größeren Abweichungen, die jedoch auf eine zunehmende Messungenauigkeit aufgrund der sehr kleinen Messströme zurückzuführen waren. Der Faraday-Widerstand wich jedoch auch für größere Elektroden stärker vom theoretisch erwarteten Verlauf ab. Eine potentielle Regressionsanalyse der Form $y = mx^b$ ergab einen Exponenten von $b \approx -1,6$ anstelle des erwarteten Werts von $b = -2$.

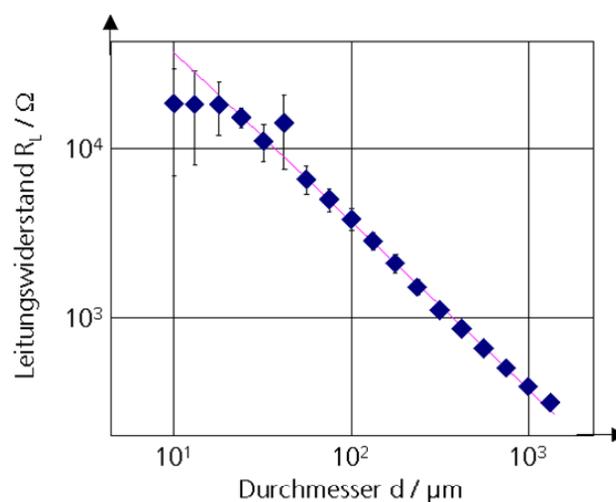


Abb. 5.50: Aus dem vereinfachten Ersatzschaltbild ermittelter Leitungswiderstand R_L für Platinelektroden verschiedener Durchmesser d ($n=8$). Im Diagramm ist zusätzlich eine Ausgleichskurve eingetragen, welche den theoretisch erwarteten Zusammenhang $R_L \sim d^{-1}$ wiedergibt.

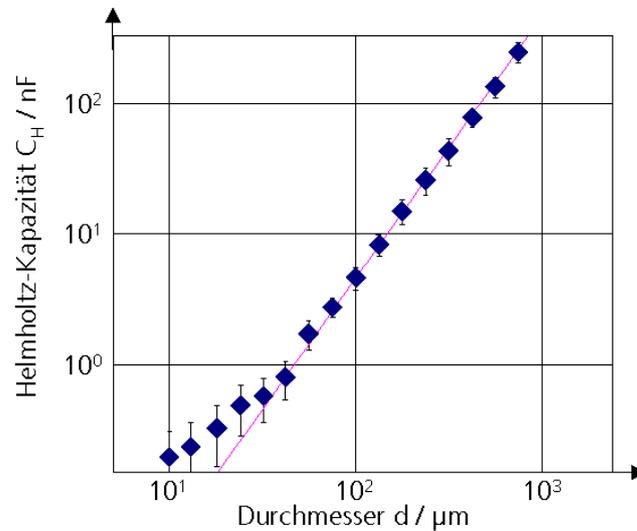


Abb. 5.51: Aus dem vereinfachten Ersatzschaltbild ermittelte Helmholtz-Kapazität C_H für Platinelektroden verschiedener Durchmesser d ($n=8$). Im Diagramm ist zusätzlich eine Ausgleichskurve eingetragen, welche den theoretisch erwarteten Zusammenhang $C_H \sim d^2$ wiedergibt.

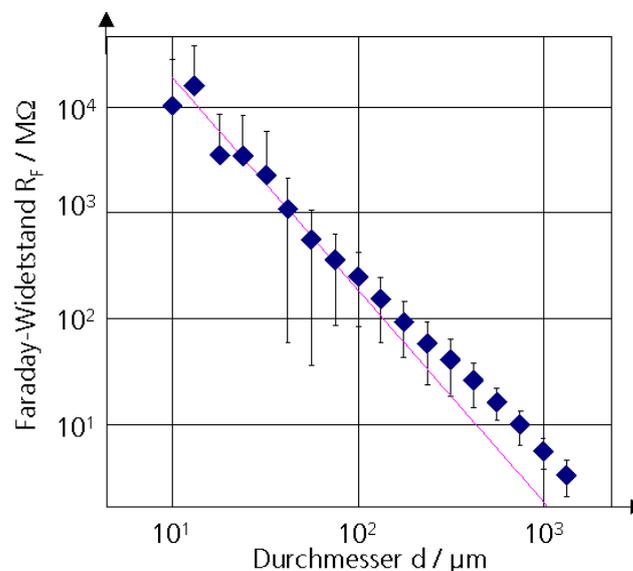


Abb. 5.52: Aus dem vereinfachten Ersatzschaltbild ermittelter Faraday-Widerstand R_F für Platinelektroden verschiedener Durchmesser d ($n=8$). Im Diagramm ist zusätzlich eine Ausgleichskurve eingetragen, welche den theoretisch erwarteten Zusammenhang $R_F \sim d^{-2}$ wiedergibt.

In der Abb. 5.53 sind die ermittelten Pearson-Korrelationskoeffizienten zwischen den gemessenen und den modellierten Kurven für $\text{Re}(Z)$, $\text{Im}(Z)$, $|Z|$ und den Phasenwinkel über dem Elektrodendurchmesser d aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass insbesondere für die absolute Impedanz $|Z|$ eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden konnte. Größere Abweichungen traten dagegen vor allem für $\text{Re}(Z)$ und den Phasenwinkel auf. Auch mit abnehmender Elektrodengröße wurde eine Verschlechterung der Anpassung beobachtet.

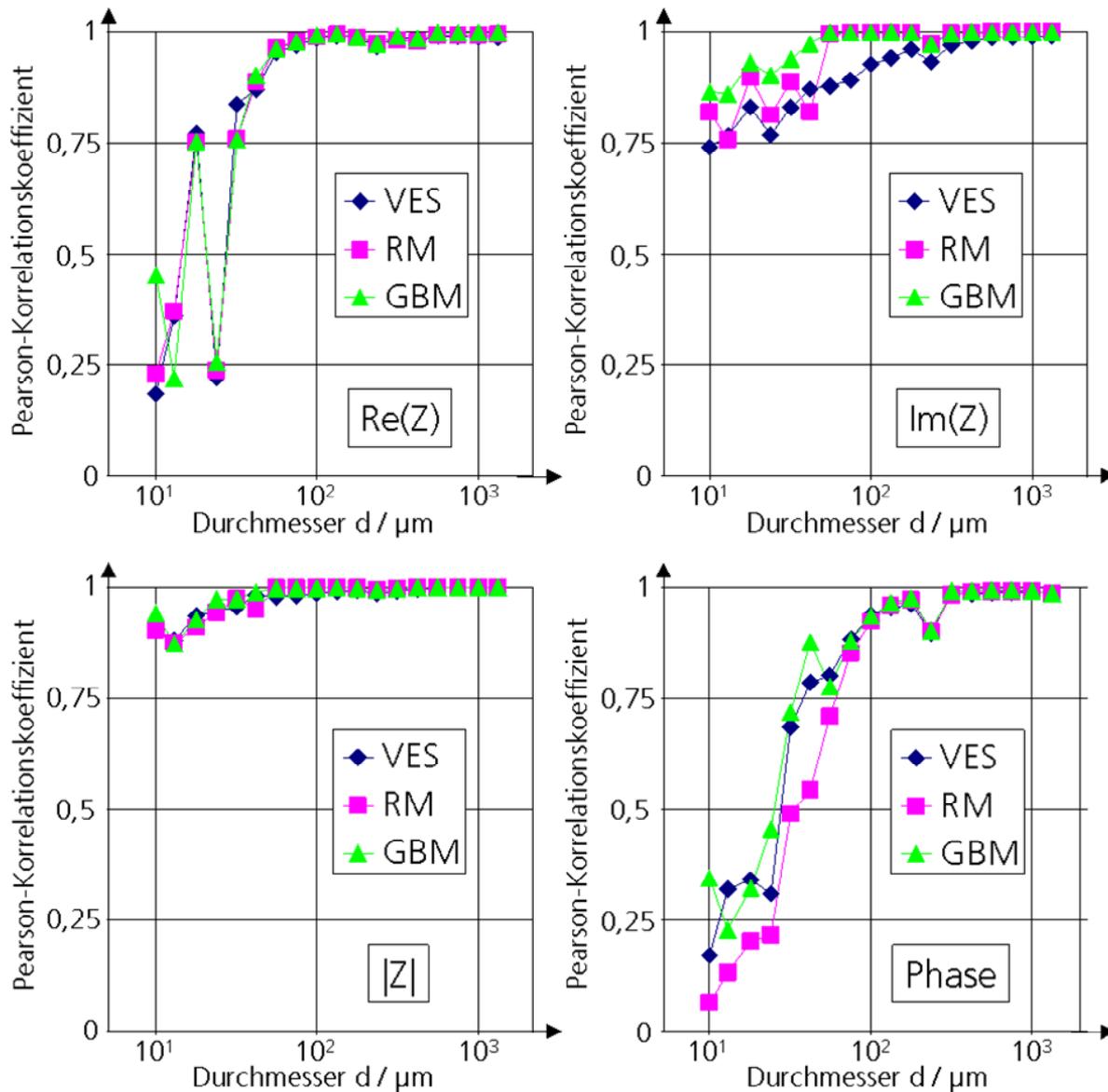


Abb. 5.53: Pearson-Korrelationskoeffizienten zwischen den gemessenen und den modellierten Impedanzkurven für Platinelektroden verschiedener Durchmesser d ($n=8$). Als Modelle wurden das vereinfachte Ersatzschaltbild (VES), das Randles-Modell (RM) und das Geddes-Baker-Modell (GBM) verwendet, die Koeffizienten wurden für den Realteil, den Imaginärteil, den Betrag und den Phasenwinkel der Impedanz berechnet.

Die Genauigkeit der Anpassung mit Hilfe der Modelle wurde anhand eines gepaarten t-Tests untersucht. Dabei wurden die 72 pro Modell berechneten Koeffizienten (siehe Abb. 5.53) untereinander verglichen. Es zeigte sich, dass die besten Ergebnisse mit dem Geddes-Baker-Modell erzielt werden konnten. Die Resultate waren in 19 Fällen signifikant besser als für das vereinfachte Ersatzschaltbild und in 4 Fällen signifikant besser als für das Randles-Modell. Das Randles-Modell schnitt in 12 Fällen signifikant besser und in einem Fall signifikant schlechter ab als das vereinfachte Ersatzschaltbild. Für die Mehrzahl der untersuchten Werte konnte jedoch kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

5.6.3 Modellierung von Elektroden im nichtlinearen Bereich

Wie im Kapitel 1.2.4.2 erläutert, hängen die Elektrodenimpedanz und damit auch die Parameter der jeweiligen Ersatzschaltbilder auch von der anliegenden Stromdichte und der Spannung ab. Für zunehmende Signalamplituden ist dabei eine Reduktion der Elektrodenimpedanz zu erwarten. Um die Eignung der verschiedenen Modelle zur Beschreibung von Elektroden auch für den nichtlinearen Bereich großer Signale zu untersuchen, wurden Impedanzmessungen mit verschiedenen Spannungsamplituden zwischen 10 mV und 1000 mV durchgeführt.

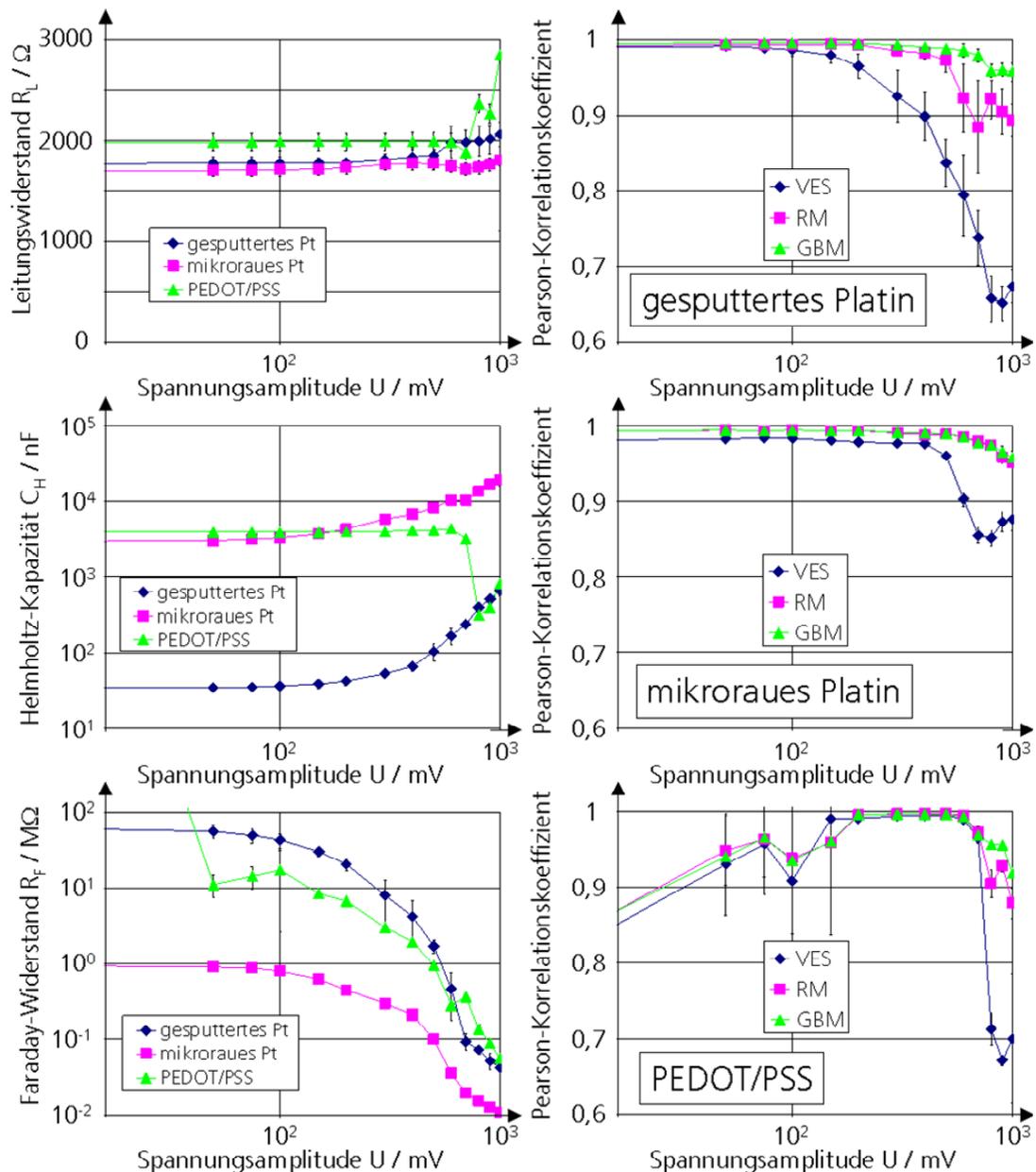


Abb. 5.54: Ergebnisse der Modellierung von Elektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauhem Platin und PEDOT/PSS ($n=12$) für verschiedene Amplituden der Messspannung; *links*: An die Messwerte angepasste Parameter R_L , C_H und R_F des vereinfachten Ersatzschaltbilds; *rechts*: Pearson-Korrelationskoeffizienten zwischen den gemessenen und den modellierten Impedanzkurven. Als Modelle wurden das vereinfachte Ersatzschaltbild (VES), das Randles-Modell (RM) und das Geddes-Baker-Modell (GBM) verwendet, es ist der Mittelwert der Koeffizienten für $\text{Re}(Z)$, $\text{Im}(Z)$, $|Z|$ und den Phasenwinkel gezeigt.

In der linken Spalte der Abb. 5.54 ist der Verlauf der Modellparameter über der Spannungsamplitude am Beispiel des vereinfachten Ersatzschaltbilds aufgetragen. Es zeigte sich, dass der Leitungswiderstand R_L relativ unabhängig von der Spannungsamplitude war. Allerdings war für gesputtertes Platin und PEDOT/PSS ein leichter Anstieg für zunehmende Amplituden erkennbar. Eine deutliche Zunahme bei ansteigender Spannungsamplitude ergab sich für die Helmholtz-Kapazität C_H der Elektroden aus gesputtertem und mikrorauem Platin. Für PEDOT/PSS nahm die Kapazität der Grenzfläche jedoch ab einer Amplitude von 800 mV deutlich ab und lag teilweise sogar unterhalb der Kapazität für gesputtertes Platin. Im Hinblick auf den Faraday-Widerstand R_F war für alle drei Materialien eine starke Abnahme für zunehmende Spannungsamplituden erkennbar.

Die Güte der Anpassung, die mit den unterschiedlichen Modellen erzielt wurde, wurde auch hier über die Berechnung des Pearson-Korrelationskoeffizienten beurteilt. Die jeweiligen Werte für die verschiedenen Modelle sind für die drei untersuchten Materialien in der rechten Spalte der Abb. 5.54 dargestellt. Gezeigt sind jeweils die Mittelwerte der Korrelationskoeffizienten für die vier Parameter $\text{Re}(Z)$, $\text{Im}(Z)$, $|Z|$ und den Phasenwinkel. Für alle Modelle und Materialien führte eine Erhöhung der Spannungsamplitude zu einer Verschlechterung der Anpassung, wobei jedoch für die PEDOT/PSS-Elektroden im Bereich von 100-500 mV zunächst eine Verbesserung zu beobachten war. Insbesondere das vereinfachte Ersatzschaltbild erwies sich als wenig geeignet zur Beschreibung des nichtlinearen Verhaltens der Elektroden, während die besten Resultate auch für größere Spannungen mit dem Geddes-Baker-Modell erzielt werden konnten.

6 Diskussion

Die Eigenschaften einer Elektrode hängen neben den geometrischen Verhältnissen (Elektrodenfläche) stark von den an der Grenzfläche vorhandenen Materialien ab. Bei der Beurteilung und dem Vergleich der Eigenschaften von Elektroden und Elektrodenmaterialien spielt die elektrochemische Charakterisierung eine wichtige Rolle. Hierfür bieten sich insbesondere Verfahren wie die Impedanzspektroskopie und die zyklische Voltammetrie an (siehe Kapitel 5.1). Diese Messmethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst standardisiert und anschließend verwendet, um verschiedenste Elektrodenmaterialien zu charakterisieren und miteinander zu vergleichen. Anhand der Ergebnisse konnte eine Vorauswahl getroffen werden, welche Materialien und Prozesse sich besonders gut für Reiz- und Ableitelektroden eigneten (siehe Kapitel 5.2). Hierbei zeigte sich, dass galvanisch abgeschiedenes, mikrorauhes Platin sowie intrinsisch leitfähige Polymere sehr gute elektrochemische Eigenschaften aufwiesen. Aus diesem Grund wurden verschiedene Herstellungsprozesse für diese Materialien erprobt und die Prozessparameter optimiert (siehe Kapitel 5.3 und 5.4). Mit den optimierten Prozessen hergestellte Elektroden wurden anschließend noch tiefergehend charakterisiert (siehe Kapitel 5.5). Um die Vorgänge an der Elektrodengrenzfläche besser verständlich zu machen, wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden aus den optimierten Materialien mit Hilfe von Ersatzschaltbildern modelliert (siehe Kapitel 5.6). Im Folgenden werden die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen und Versuche diskutiert und mit dem aktuellen Stand der Technik verglichen. Außerdem wird der Ansatz zur Optimierung von Elektroden durch die Wahl eines geeigneten Materials über die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche hinausgehend diskutiert.

6.1 Optimierung der Charakterisierungsmethoden

Um einen effektiven Einsatz der Impedanzspektroskopie und der zyklischen Voltammetrie zu gewährleisten, wurden die jeweiligen Messparameter und Protokolle erfolgreich optimiert, so dass auf diese Weise ein standardisiertes Verfahren zur elektrochemischen Charakterisierung etabliert werden konnte.

- **Impedanzspektroskopie**

Die Impedanzspektroskopie wurde als Verfahren ausgewählt, da sie als eine der bedeutendsten Messmethoden zur Charakterisierung von Elektroden gilt [Ende & Mangold, 1993; Franks *et al.*, 2005]. Auf der Basis von Impedanzdaten ist eine vollständige Beschreibung des elektrochemischen Systems möglich [Park & Yoo, 2003]. Die Impedanzspektroskopie ist darüber hinaus besonders zur Kontrolle der Güte und der Homogenität von gefertigten Elektroden geeignet, beispielsweise im Rahmen der Qualitätssicherung [Köster *et al.*, 2001]. Außerdem konnte mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ein schneller qualitativer Vergleich verschiedener Elektrodenmaterialien und Parameter zur Optimierung von Elektroden (z.B. bei der Beschichtung mit mikrorauen Materialien) durchgeführt werden, denn es zeigte sich, dass in der Regel die Elektroden mit niedrigerer Impedanz auch im Hinblick auf andere elektrochemische Parameter (z.B. reversibel übertragbare Ladungsmenge) den Elektroden mit höherer Impedanz überlegen waren (siehe Kapitel 5.3, 5.4 und 5.5).

Über Versuche mit Platinelektroden wurden zunächst verschiedene Amplituden für die Messspannung untersucht. Es zeigte sich, dass die stabilsten Ergebnisse für eine Amplitude von 50 mV erreicht wurden (siehe Abb. 5.1). Aus diesem Grund wurde dieser Wert für die folgenden Experimente gewählt. Die Messamplitude lag damit oberhalb der Werte, die von anderen Gruppen zur Charakterisierung von Elektroden benutzt wurden (siehe Tab. 6.1). Allerdings lag die gemessene Elektrodenimpedanz für die gewählte Amplitude noch im linearen Bereich, in dem keine nennens-

werte Abhängigkeit von der Messspannung und der Stromdichte festzustellen war (siehe Kapitel 1.2.4.2). Des Weiteren konnte das Signal-Rausch-Verhältnis gegenüber den kleineren Amplituden verbessert werden.

Die in den Versuchen gemessenen Werte entsprachen somit den Impedanzen, die bei einer Verwendung der jeweiligen Elektroden zur Ableitung von biologischen Signalen zu erwarten waren, da für dieses Einsatzgebiet nur sehr geringe Ströme über die Elektroden fließen und der lineare Bereich nicht verlassen wird. Wird eine Elektrode jedoch zur Stimulation von Gewebe eingesetzt, liegen die verwendeten Stromdichten häufig oberhalb der Linearitätsgrenze, was zur Folge hat, dass die Impedanz der Elektrode abnimmt (siehe linkes Diagramm in der Abb. 5.1). Die Impedanzspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings in erster Linie zum qualitativen Vergleich von verschiedenen Elektrodenmaterialien und Herstellungsverfahren angewendet. Für diesen Zweck wurden Messungen im linearen Bereich entsprechend der üblichen Vorgehensweise in der Literatur als ausreichend betrachtet [Franks *et al.*, 2005; Weiland *et al.*, 2002]. Zur Beurteilung von Elektroden zur Stimulation sind Kennwerte wie die *charge storage capacity* (CSC) und die *charge injection capacity* (CIC), welche über andere Messverfahren bestimmt wurden, von größerer Bedeutung [Cogan, 2008]. Impedanzspektroskopien mit Messspannungen außerhalb des linearen Bereichs wurden zur Komplettierung der Charakterisierung für einzelne Materialien im Kapitel 5.6.3 durchgeführt.

Das untersuchte Frequenzspektrum wurde für die folgenden Experimente auf den Bereich zwischen 0,1 Hz und 100 kHz festgelegt. Diese Werte lagen etwa im selben Bereich wie Vergleichswerte aus der Literatur (siehe Tab. 6.1). Für größere Frequenzen waren keine weiteren Erkenntnisse zu erwarten, da sich die Elektrodenimpedanz gemäß der im Kapitel 1.2.4.1 beschriebenen Modelle für $f \rightarrow \infty$ asymptotisch an den Wert R_l annäherte, welcher weitgehend unabhängig vom Material an der Grenzfläche war. Auch eine Ausweitung der unteren Frequenzgrenze war für die Messungen zum Vergleich von verschiedenen Elektrodenmaterialien und Parametern (Kapitel 5.2, 5.3 und 5.4) nicht notwendig, da für eine qualitative Einordnung der einzelnen Materialien die Durchführung von Messungen über das hier verwendete Frequenzspektrum ausreichte. Der gewählte Frequenzbereich deckte außerdem das Spektrum der für implantierbare Mikroelektroden relevanten Signale vollständig ab [Hoffmann, 2007a]. Für einen effizienten Einsatz der Impedanzspektroskopie in der Qualitätssicherung sollte die untere Grenzfrequenz nicht unnötig tief gewählt werden, da die Messung der Impedanz für sehr niedrige Frequenzen viel Zeit in Anspruch nimmt (ca. 50 Minuten für eine Messung im Bereich von 1 mHz-100 kHz, verglichen mit ca. 90 Sekunden für den Bereich 0,1 Hz-100 kHz).

Tab. 6.1: Vergleich der für die Impedanzspektroskopie verwendeten Parameter mit Literaturwerten.

Quelle	Amplitude der Messspannung	Frequenzbereich
verwendete Parameter	50 mV	0,1 Hz – 100 kHz
[Cogan, 2008]	14 mV	<1 Hz – 100 kHz
[Cui & Zhou, 2007]	5 mV	10 Hz – 100 kHz
[Franks <i>et al.</i> , 2005]	10 mV	0,001 Hz – 100 kHz
[Köster <i>et al.</i> , 2001]	6 mV – 28 mV	0,1 Hz – 5 kHz
[Weiland <i>et al.</i> , 2002]	5 mV	0,1 Hz – 100 kHz

Durch weitere Messungen konnte außerdem gezeigt werden, dass die elektrochemischen Ausgangsbedingungen einen großen Einfluss auf die Elektrodenimpedanz haben können (siehe Abb. 5.3). Eine der Messspannung überlagerte Gleichspannung konnte die Impedanz um einen Faktor von bis zu 10 verändern, selbst wenn der reversible Potentialbereich dabei nicht verlassen wurde. Um für die folgenden Messungen einen möglichst identischen elektrochemischen Aus-

gangszustand zu erreichen, wurde in den Messprotokollen vorgesehen, dass vor der Impedanzspektroskopie jeweils eine zyklische Voltammetrie durchgeführt wurde. Hierdurch konnten auch organische Ablagerungen von der Elektrodenoberfläche entfernt werden, die zu einer Polarisierung der Elektrode beitragen können [Franks *et al.*, 2005].

- **Zyklische Voltammetrie**

Ergänzend zur Impedanzspektroskopie wurde die zyklische Voltammetrie als Messverfahren verwendet. Mit diesem Verfahren können Informationen über die Reversibilität der Elektrodenreaktionen und die Stabilität der Elektrode gewonnen werden [Cogan, 2008]. Für die Untersuchungen kann derselbe Aufbau wie für die Impedanzspektroskopie verwendet werden, was im Hinblick auf eine Automatisierung und Ökonomisierung von Vorteil ist. Idealerweise sollte die zyklische Voltammetrie dabei vor der Impedanzspektroskopie durchgeführt werden, so dass von der oben beschriebenen reinigenden Wirkung der Potentialvariation profitiert werden kann. Außerdem kann hierdurch ein definierterer elektrochemischer Ausgangszustand erzeugt werden, wodurch stabilere Ergebnisse bei der Impedanzspektroskopie erzielt werden können. Die bei der zyklischen Voltammetrie aufgezeichneten Strom-Spannungsdiagramme können zur Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge an der Grenzfläche verwendet werden [Speiser, 1981b]. So sind Oxidations- und Reduktionsvorgänge in der Regel durch Peaks bei den entsprechenden, der Reaktion zugehörigen Potentialen gekennzeichnet. Darüber hinaus lassen sich die reversiblen Potentialgrenzen des untersuchten Elektrodenmaterials aus den Strom-Spannungskurven abschätzen. Ein wichtiger Parameter ist außerdem die maximal reversibel speicherbare Ladungsmenge (*charge storage capacity, CSC*), welche aus der Hystereseffläche innerhalb der Kurven berechnet werden kann. Mit Hilfe dieses Werts ist ein qualitativer Vergleich verschiedener Elektrodenmaterialien möglich [Cogan, 2008]. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu beachten, dass die CSC in der Regel nicht der Ladungsmenge entspricht, welche beim Einsatz einer Elektrode zur Stimulation innerhalb eines Pulses übertragen werden kann. Hierauf wird im Kapitel 6.5.1 näher eingegangen.

Für die folgenden Untersuchungen wurden zunächst die Potentialgrenzen festgelegt. Hierfür wurde der reversible Potentialbereich von Platin über Messungen abgeschätzt (siehe Abb. 5.4). Die Potentialgrenzen wurden auf $-0,6\text{ V}$ und $+0,9\text{ V}$ vs. Ag/AgCl festgesetzt und lagen damit im Bereich von Literaturwerten [Robblee & Rose, 1990; Cui & Zhou, 2007]. Zur Bestimmung der CSC konnten diese Werte allerdings nur für Platinelektroden verwendet werden, da die weiteren Materialien gegebenenfalls einen anderen reversiblen Potentialbereich aufwiesen. Aus diesem Grund wurden die reversiblen Potentialgrenzen für einzelne Materialien im weiteren Verlauf separat bestimmt (siehe Kapitel 5.3.1 und 5.4.1).

Anschließend wurden zyklische Voltammetrien unter der Verwendung von verschiedenen Spannungsänderungsgeschwindigkeiten v durchgeführt (siehe Abb. 5.5). Aus den Hysteresefflächen im Strom-Spannungsdiagramm wurde jeweils die CSC mit der im Kapitel 4.3.1.2 beschriebenen Methode berechnet. Dabei zeigte sich, dass die CSC mit zunehmendem v abnahm. Dies konnte dadurch erklärt werden, dass bei schnelleren Spannungsänderungen die an der Ladungsübertragung beteiligten Reaktionen durch die Diffusionsgeschwindigkeit für den An- und Abtransport der Reaktionsprodukte limitiert wurden, so dass sie nicht im vollen Umfang zum Ladungstransport beitragen konnten [Rose & Robblee, 1990]. Aus demselben Grund ist auch die bei einem kurzen Puls reversibel übertragbare Ladung (CIC) geringer als die über die zyklische Voltammetrie bestimmte CSC (siehe Kapitel 6.5.1).

Auf der Basis der gewonnenen Strom-Spannungskurven wurde für die weiteren Experimente ein Wert von $v=0,1\text{ V/s}$ festgelegt. Diese Spannungsänderungsgeschwindigkeit entsprach auch üblichen Literaturwerten [Cui & Zhou, 2007, Köster *et al.*, 2001]. Aufgrund der Abhängigkeit der CSC von der Spannungsänderungsgeschwindigkeit waren die jeweils ermittelten Werte für die CSC allerdings nur im Zusammenhang mit diesem Wert für v als gültig zu betrachten. Für den qualitativen Vergleich verschiedener Elektrodenmaterialien war diese Abhängigkeit jedoch nur von geringer

Bedeutung, da die tatsächlich für die Stimulation verwendeten Pulsformen sich ohnehin deutlich von den hier verwendeten Dreiecksspannungen unterscheiden [Merrill *et al.*, 2005].

6.2 Elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe verschiedener Elektrodenmaterialien untersucht, welche in vier verschiedene Gruppen eingeteilt wurden (siehe Kapitel 4.2). Die Ergebnisse für jede dieser Gruppen werden im Folgenden diskutiert und mit der Literatur verglichen (siehe Tab. 6.2 am Ende dieses Kapitels). Da $f=1$ kHz die charakteristische Frequenz neurobiologischer Aktivität ist, wird die Impedanz bei dieser Frequenz häufig als Kriterium zur Beurteilung einer Elektrode angegeben [Cui *et al.*, 2001a]. Weil für die meisten der im Kapitel 5.2 untersuchten Makroelektroden die Impedanz bei dieser Frequenz bereits nahezu den weitgehend materialunabhängigen Grenzwert R_L für $f \rightarrow \infty$ erreicht hatte, war dieser Wert zur Beurteilung des jeweiligen Materials wenig aussagekräftig. Aus diesem Grund wurden im Folgenden stattdessen die Impedanzwerte bei der Frequenz $f=10$ Hz verwendet.

6.2.1 Metalle

Da für Elektroden zur Stimulation und Ableitung sehr häufig Edelmetalle verwendet werden [Robblee & Rose, 1990], wurden Teststrukturen aus verschiedenen Materialien dieser Gruppe hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Hierbei handelte es sich um Elektroden aus Platin, Gold, Iridium und Silber. Die ersten drei Materialien wurden ausgewählt, da sie sich aufgrund ihrer bereits bekannten Vorzüge hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften, der Korrosionsbeständigkeit und der Biokompatibilität für den Einsatz insbesondere in implantierbaren Mikroelektroden eignen [Geddes & Roeder, 2003]. Silber ist für diesen Zweck aufgrund seiner mangelhaften Biokompatibilität ungeeignet, das Material wurde im Rahmen der Untersuchungen hauptsächlich als Vergleichsmaterial eingesetzt, um den Effekt einer Beschichtung mit Silberchlorid untersuchen zu können.

Im Hinblick auf den Herstellungsprozess und die Verarbeitbarkeit traten keine nennenswerten Komplikationen auf. Das Sputtern von Metallen auch auf Polymersubstrate ist ein schon seit langem etablierter Prozess, der bereits seit Jahren erfolgreich für die Herstellung von flexiblen Mikroelektroden eingesetzt wird [Stieglitz *et al.*, 2000]. Die mechanische Stabilität der Schichten erwies sich als gut, sofern zur Verbesserung der Adhäsion eine Zwischenschicht aus einem Material wie Titan oder Chrom als Haftvermittler eingesetzt wurde. Allerdings wurde bei den Untersuchungen zur Stabilität von mikrorauen Beschichtungen im Ultraschallbad in Ausnahmefällen auch ein Abreißen des Metallsubstrats vom Polyimidträger beobachtet.

Die Übergangsimpedanz der Elektroden aus Platin, Iridium und Silber lag etwa im gleichen Bereich, die von Goldelektroden etwas höher (siehe Abb. 5.6). Silber kann jedoch wie oben beschrieben eine toxische Wirkung auf das Gewebe haben. Für den Einsatz in implantierbaren Mikroelektroden zur Stimulation und Ableitung erwiesen sich innerhalb dieser Gruppe im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften und die Biokompatibilität also Platin und Iridium als die am besten geeigneten Materialien. Die gemessenen Impedanzen lagen in der Größenordnung von Literaturwerten. Für Platin wurde bei $f=10$ Hz eine absolute Impedanz von $664 \pm 24 \Omega$ gemessen, während in der Literatur ein Wert von $\sim 500 \Omega$ zu finden war [Franks *et al.*, 2005]. Der bei $f=10$ Hz gemessene Wert für Gold ($1032 \pm 45 \Omega$) lag um einen Faktor von nahezu 2 höher als der in der Literatur genannte Wert von $\sim 600 \Omega$ [Cui & Martin, 2003b]. Dies könnte allerdings damit zusammenhängen, dass der Literaturwert aus den Impedanzdaten für eine deutlich kleinere Elektrode ($50 \text{ M}\Omega$ für eine Fläche von $1200 \mu\text{m}^2$) auf eine Elektrodenfläche von 1 cm^2 umgerechnet werden musste. Möglicherweise entstand die Abweichung also aufgrund der stark unterschiedlichen Elektrodengeometrien. Ein ähnliches Resultat ergab sich beim Vergleich der Ergebnisse bei $f=10$ Hz

für Iridium ($300 \pm 8 \Omega$) mit dem auf eine Fläche von 1 cm^2 umgerechneten Wert aus der Literatur ($\sim 130 \Omega$ basierend auf Daten für eine Elektrodenfläche von $12700 \mu\text{m}^2$) [Meyer *et al.*, 2001]. Auch für Silber war die gemessene Impedanz ($205 \pm 7 \Omega$) bei $f=10 \text{ Hz}$ größer als der in der Literatur angegebene Wert von $\sim 110 \Omega$, wobei letzterer Wert auch in diesem Fall auf Impedanzdaten einer kleineren Elektrode ($\sim 440 \Omega$ für eine Fläche von $0,25 \text{ cm}^2$) beruhte [Geddes *et al.*, 1969]. Eine Übersicht über die Ergebnisse im Vergleich mit der Literatur bietet die Tab. 6.2.

Zusätzlich zu den hier betrachteten Edelmetallen wurden im Laufe der Jahre auch unedle Metalle und Legierungen als Elektrodenmaterial verwendet [Geddes *et al.*, 1971]. Aufgrund ihrer geringen reversibel übertragbaren Ladung und ihrer schlechten Korrosionsbeständigkeit sind diese Materialien jedoch insbesondere für den Einsatz zur Stimulation den Edelmetallen unterlegen und wurden daher im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht [Robblee & Rose, 1990].

6.2.2 Mikrorauere Metalle und Metallverbindungen

Mehrere Methoden zur Abscheidung von Schichten aus verschiedenen Materialien wurden erprobt. Ziel dieser Oberflächenbehandlung war die Erzeugung einer mikrorauen Struktur, um damit die effektive (mikroskopische) Oberfläche der Elektrode bei konstanter geometrischer (makroskopischer) Oberfläche zu vergrößern. Da die elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode in der Regel proportional zur effektiven Oberfläche sind (siehe Kapitel 1.2), konnte hierdurch eine Verringerung der Übergangsimpedanz und eine Erhöhung der maximal reversibel übertragbaren Ladung erwartet werden. Die Gruppe der untersuchten Materialien beinhaltete mikroraueres Platin, mikroraueres Gold, Magnetit (Fe_3O_4) sowie Iridiumoxid. Darüber hinaus wurden auch Elektroden aus Silber/Silberchlorid untersucht, da dieses Material aufgrund seiner geringen Polarisierbarkeit häufig für Oberflächen Elektroden zur Ableitung bioelektrischer Signale verwendet wird. Die Übergangsimpedanz für die oberflächenbehandelten Metalle und Metallverbindungen war durchweg niedriger als die für die unbehandelten gesputterten Metalle, wobei die besten Ergebnisse für Silber/Silberchlorid und mikroraueres Platin erzielt wurden (siehe Abb. 5.7 und Abb. 5.8). Einzige Ausnahme hierbei war die Beschichtung mit Magnetit, welche keine wesentliche Reduktion der Elektrodenimpedanz bewirkte. Die Ergebnisse für die mikrorauen Metalle und Metallverbindungen im Vergleich zur Literatur sind in der Tab. 6.2 zusammengefasst.

Neben den in dieser Arbeit untersuchten Materialien werden in der Literatur auch andere mikrorauere Metallverbindungen vorgeschlagen, darunter Rhodiumoxid und Titanitrid (siehe Kapitel 1.3.2). Da das Herstellungsverfahren und die Eigenschaften von elektrochemisch aktivierten Elektroden aus Rhodiumoxid sehr ähnlich sind wie für AIROF-Elektroden [Kelliher & Rose, 1989], wurde an dieser Stelle auf eine nähere Untersuchung des Materials verzichtet. Titanitrid hingegen wurde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da zum einen die Biokompatibilität des Materials fragwürdig ist [Guenther *et al.*, 1999], und zum anderen in der Literatur eine deutlich höhere Impedanz von TiN-Elektroden verglichen mit Iridiumoxid beschrieben wird [Weiland *et al.*, 2002].

- **Mikroraueres Platin**

Hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften konnten die besten Ergebnisse innerhalb dieser Gruppe durch die Beschichtung mit mikrorauem Platin erreicht werden. Aus diesem Grund wurde das Verfahren zur Herstellung von mikrorauen Platinschichten im weiteren Verlauf der Arbeit in einer Reihe von Experimenten untersucht und optimiert (siehe Kapitel 5.3). Bei den im Kapitel 5.2 durchgeführten Untersuchungen konnte jedoch bereits festgestellt werden, dass durch den Verzicht auf Blei im Elektrolyten keine Verschlechterung der elektrochemischen Elektrodeneigenschaften zu erwarten war. In den Versuchen lag die Elektrodenimpedanz für die bleifreie Beschichtung sogar signifikant unter den Werten für die Beschichtung aus dem bleihaltigen Elektrolyten (siehe Abb. 5.7). Bei $f=10 \text{ Hz}$ wurde für den bleifreien Elektrolyten eine absolute Impedanz von $35 \pm 1 \Omega$, für den bleihaltigen Elektrolyten von $47 \pm 1 \Omega$ gemessen. Diese Werte lagen in der Größen-

ordnung von Literaturwerten ($\sim 40 \Omega$) [Franks *et al.*, 2005]. Die Beschichtung von Elektroden mit mikrorauem Platin wird ausführlicher im Kapitel 6.3 diskutiert.

- **Mikroraues Gold**

Die Abscheidung von mikrorauem Gold auf Elektroden durch eine Kombination aus Langmuir-Blodgett-Verfahren und galvanischer Abscheidung ergab gute Ergebnisse für die Impedanz, wobei die Werte jedoch etwas höher lagen als für das mikrorauere Platin. Als Nachteil erwies sich allerdings das relativ komplizierte Herstellungsverfahren. Zum einen erforderte dies, dass der Beschichtungsprozess extern am Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes durchgeführt werden musste, wo das Verfahren auch entwickelt und etabliert wurde [Szamocki *et al.*, 2006]. Zum anderen konnten mit dem Verfahren nur Makroelektroden beschichtet werden, so dass zur Verwendung des Prozesses für Mikroelektroden zunächst eine geeignete Methode zur Mikrostrukturierung (z.B. Lift-Off-Prozess) entwickelt werden müsste. Unter dieser Voraussetzung wäre das Verfahren zur Herstellung von mikrorauen Goldschichten für die Beschichtung von Mikroelektroden geeignet. Insbesondere könnte dann auch untersucht werden, inwieweit die Möglichkeit besteht, Gold durch Platin zu ersetzen und dadurch die elektrochemischen Eigenschaften der Schichten weiter zu verbessern, da Platin eine höhere CIC aufweist als Gold [Wise *et al.*, 2004]. Allerdings erbrachte die galvanische Abscheidung von mikrorauem Platin mit dem in dieser Arbeit untersuchten Verfahren die besseren Ergebnisse hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften und war darüber hinaus deutlich einfacher und kostengünstiger durchzuführen.

Zur Vereinfachung des Herstellungsverfahrens von mikrorauem Gold kann auch ein dem Prozess für mikrorauere Platin ähnlicher Galvanisierungsprozess eingesetzt werden [Cui & Martin, 2003a]. Hierbei ergaben sich sogar niedrigere Impedanzen als für den in dieser Arbeit eingesetzten Prozess zur Herstellung von mikrorauem Gold ($\sim 75 \Omega$ im Vergleich zu $227 \pm 31 \Omega$ für $f=10$ Hz, wobei der Literaturwert aus der Impedanz für eine $1250 \mu\text{m}^2$ große Elektrode auf eine Fläche von 1 cm^2 hochgerechnet wurde). Dieser Wert lag jedoch immer noch deutlich oberhalb des in dieser Arbeit erreichten Werts für mikrorauere Platin ($35 \pm 1 \Omega$). Aus diesen Gründen wurde die Herstellung von mikrorauem Gold im Rahmen dieser Arbeit nicht tiefergehend untersucht.

- **Magnetit**

Für das durch einen CVD-Prozess erzeugte Magnetit lag die gemessene Impedanz mit $292 \pm 56 \Omega$ bei $f=10$ Hz im Bereich der Werte für Iridium und damit nur geringfügig unterhalb der Impedanz des unbehandelten Goldsubstrats (siehe Abb. 5.6 und Abb. 5.7), obwohl unter dem Rasterelektronenmikroskop eine mikrorauere Struktur deutlich beobachtet werden konnte. Grund hierfür war vermutlich die hohe Übergangsimpedanz des Materials Magnetit, die auch durch eine vorteilhafte Oberflächenstruktur nur bis zu einem Bereich gesenkt werden konnte, der dem von glatten Edelmetallen entsprach. Daraus konnte geschlossen werden, dass der verwendete CVD-Prozess zwar offenbar geeignet war, um mikrorauere Strukturen zu erzeugen, für den Einsatz im Bereich von Elektroden zur Stimulation und Ableitung sollte jedoch eher ein anderes Material als Magnetit verwendet werden. In Frage käme hierfür beispielsweise Iridiumoxid [Wang *et al.*, 2006b]. Probleme beim Einsatz des CVD-Verfahrens für flexible Mikroelektroden bestehen jedoch auch hinsichtlich der Kompatibilität mit dem Polyimidprozess, da für die Abscheidung Temperaturen oberhalb von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich sind. Diese Temperatur liegt bereits oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polyimids [Stieglitz *et al.*, 2000], so dass für die Verwendung von CVD zur Erzeugung von Elektrodenbeschichtungen zunächst ein spezieller Niedertemperaturprozess entwickelt werden müsste. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Experimente im Bereich der CVD-Abscheidung mikrorauer Schichten durchgeführt.

- **Iridiumoxid**

Elektroden aus Iridiumoxid werden in der Literatur sehr gute elektrochemische Eigenschaften zugeschrieben, insbesondere im Hinblick auf die reversibel übertragbare Ladung (CIC) [Wise *et al.*, 2004]. Aus diesem Grund wurden verschiedene Verfahren erprobt, um möglichst optimale Beschichtungen aus Iridiumoxid herzustellen. Zum einen wurde die elektrochemische Aktivierung von Iridium (AIROF) untersucht, zum anderen wurden Elektroden aus reaktiv gesputtertem Iridiumoxid (SIROF) hergestellt. Mit beiden Verfahren war eine Reduktion der Elektrodenimpedanz im Vergleich zu unbehandeltem Iridium möglich, wobei für AIROF bessere Ergebnisse erzielt wurden als für SIROF (siehe Abb. 5.8).

Die absolute Impedanz für AIROF war im niederfrequenten Bereich ungefähr doppelt so groß wie für mikrorauhes Platin, und auch die Standardabweichung war deutlich größer, was auf eine schlechte Reproduzierbarkeit des Prozesses schließen ließ. Dieses Ergebnis fand sich auch in der Literatur wieder, wo ebenfalls eine sehr hohe Standardabweichung und damit eine geringe Reproduzierbarkeit für AIROF-Schichten beobachtet wurde [Weiland *et al.*, 2002]. Die Impedanz bei $f=10$ Hz wurde dort für $4000 \mu\text{m}^2$ große Elektroden zu $\sim 200 \text{ k}\Omega$ gemessen, was umgerechnet auf eine Elektrodenfläche von 1 cm^2 einem Wert von 8Ω entspricht. Allerdings war beim Vergleich mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert ($37 \pm 7 \Omega$) zu beachten, dass der Leitungswiderstand in der Größenordnung von 20Ω lag und damit einen großen Anteil an der Impedanz hatte. Für den Literaturwert konnte der Anteil des Leitungswiderstands aufgrund der kleinen Elektrodenfläche vernachlässigt werden ($\sim 0,2 \Omega$ umgerechnet auf die Elektrodenfläche). Aussagekräftiger wäre daher ein Vergleich der Werte für niedrigere Frequenzen, für diesen Bereich wurden in der Literatur jedoch keine Angaben gemacht. Im Vergleich zum mikrorauen Platin wirkte sich bei der Herstellung von AIROF-Elektroden außerdem der relativ hohe Zeitaufwand zur elektrochemischen Aktivierung (mehr als 5 Stunden pro Elektrode für die verwendeten Parameter) sowie die schlechte Reproduzierbarkeit der Schichten negativ aus. Da für die Versuche Makroelektroden mit einer Fläche von 1 cm^2 verwendet wurden, blieb offen, ob sich für Mikroelektroden möglicherweise eine bessere Reproduzierbarkeit einstellen würde. Die Ergebnisse aus der Literatur sprechen jedoch gegen diese Überlegung.

Für SIROF-Elektroden fanden sich in der Literatur Impedanzwerte für $0,05 \text{ cm}^2$ große Elektroden [Cogan *et al.*, 2004]. Umgerechnet auf eine Elektrodenfläche von 1 cm^2 wurden dort bei $f=10$ Hz Werte von $\sim 10 \Omega$ für eine 80 nm dicke Schicht sowie $\sim 5 \Omega$ für eine 520 nm dicke Schicht gemessen. Diese Werte lagen deutlich unterhalb der in dieser Arbeit gemessenen Impedanz von $115 \pm 10 \Omega$, wobei sich die Abweichung auch nicht durch die unterschiedlich großen Leitungswiderstände erklären ließ. Ein Erklärungsansatz war neben den unterschiedlichen Parametern beim Sputterprozess sowie der unterschiedlichen Elektrodengeometrie die Tatsache, dass die Literaturwerte unter Verwendung einer Bias-Spannung von $+0,3 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl während der Impedanzspektroskopie bestimmt wurden. Wie in der Abb. 5.3 am Beispiel von Platin gezeigt wurde, können bei unterschiedlichen Bias-Spannungen Impedanzänderungen um einen Faktor von bis zu 10 beobachtet werden.

Neben den in dieser Arbeit untersuchten Methoden bestehen mit der thermischen Zersetzung (TIROF) und der galvanischen Abscheidung (EIROF) zwei weitere Möglichkeiten zur Erzeugung von Iridiumoxidschichten. Die Erzeugung von TIROF-Elektroden erforderte jedoch relativ hohe Temperaturen bis zu $550 \text{ }^\circ\text{C}$, so dass sich ähnlich wie für die chemische Gasphasenabscheidung Probleme hinsichtlich der Kompatibilität mit dem Polyimidprozess ergaben. Zur galvanischen Abscheidung von Iridiumoxid wurden im Rahmen dieser Arbeit Vorversuche durchgeführt, das Verfahren erwies sich allerdings als ungeeignet zur Erzeugung reproduzierbarer EIROF-Schichten. Der in der Literatur beschriebene Prozess war sehr sensibel gegenüber Schwankungen der Parameter, insbesondere des pH-Werts der Elektrolytlösung, welcher über die Zugabe von z.B. K_2CO_3 auf exakt $10,5$ eingestellt werden musste [Yamanaka, 1989]. Aus diesem Grund wies der Elektrolyt auch eine schlechte Stabilität auf, was hinsichtlich des Einsatzes weitere Nachteile wie höhere

Kosten und erhöhten Aufwand mit sich brachte. Aus diesen Gründen wurden TIROF- und EIROF-Schichten nicht in die Untersuchungen einbezogen.

Durch die Beschichtung von Elektroden mit Iridiumoxid über AIROF und SIROF ließ sich zwar eine signifikante Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften erzielen, allerdings waren die Resultate weniger gut als für die Beschichtung mit mikrorauem Platin. Ein weiterer Nachteil beim praktischen Einsatz von Elektroden aus Iridiumoxid waren die im Vergleich zu Platin höheren Anforderungen an die elektronische Ansteuerung [Troyk *et al.*, 2004]. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die hohen Werte von Iridiumoxid für die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC), die bei *in vitro*-Untersuchungen beobachtet wurden, nicht auf den *in vivo*-Fall übertragen werden konnten [Cogan, 2006b]. Daher konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf dem Gebiet der mikrorauen Metalle und Metallverbindungen im Rahmen dieser Arbeit auf die galvanische Herstellung von Platinschichten.

- **Silber/Silberchlorid**

Die galvanische Beschichtung von Silberelektroden mit Silberchlorid erbrachte zunächst eine deutliche Senkung der Impedanz hin zu einem fast rein resistiven, waagerechten Verlauf des Impedanzspektrums ($87 \pm 9 \Omega$ bei $f=10$ Hz). Die gemessenen Werte lagen auch deutlich unter den zusätzlich untersuchten handelsüblichen gesinterten Elektroden aus Silber/Silberchlorid ($246 \pm 9 \Omega$), jedoch oberhalb des aus den Daten für eine $0,25 \text{ cm}^2$ große Elektrode berechneten Literaturwerts von $\sim 50 \Omega$ [Geddes *et al.*, 1969]. Allerdings zeigte sich bei den Langzeitmessungen, dass die mechanische und elektrochemische Stabilität der Schichten sehr schlecht war (siehe Abb. 5.9). Nach 7 Tagen kontinuierlicher Messungen war die Übergangsimpedanz wieder deutlich angestiegen ($184 \pm 9 \Omega$). Sie lag im Bereich der Ergebnisse für die deutlich stabileren gesinterten Elektroden und war somit nur geringfügig niedriger als für unbeschichtetes Silber. Hieraus ließ sich schließen, dass die galvanische Abscheidung von Silberchlorid auf Silberelektroden ein geeignetes Mittel ist, um gute Eigenschaften für Elektroden zur kurzfristigen Ableitung von bioelektrischen Signalen zu erzielen [Griss *et al.*, 2001]. Das Verfahren erschien jedoch aufgrund der mangelhaften Langzeitstabilität der Schichten nicht für Messungen über längere Zeiträume geeignet, so dass die Silberchloridschichten gegebenenfalls vor jeder Anwendung erneuert werden müssen [Schroeder & Barr, 2001]. Für implantierbare Elektroden war das Material ohnehin aufgrund der beobachteten toxischen Eigenschaften von Silber [Geddes & Roeder, 2003] ungeeignet.

6.2.3 Intrinsisch leitfähige Polymere

Intrinsisch leitfähige Polymere sind eine relativ neue Materialklasse und bieten sich aufgrund ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften sowie ihrer guten Prozessierbarkeit und Biokompatibilität für verschiedenste Anwendungen im Bereich der Biomedizinischen Technik an [Guimard *et al.*, 2007]. Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) gilt dabei momentan als das am besten für Mikroelektroden in der Neuroprothetik geeignete intrinsisch leitfähige Polymer [Cui & Zhou, 2007]. Aus diesem Grund konzentrierten sich die Untersuchungen innerhalb dieser Gruppe besonders auf PEDOT. Zu Vergleichszwecken wurde als weiteres Material Polypyrrol (PPy) ausgewählt, welches ebenfalls bereits hinsichtlich seiner Eignung für implantierbare Mikroelektroden getestet wurde [Cui *et al.*, 2001a].

Um ein intrinsisch leitfähiges Polymer tatsächlich leitfähig zu machen, war eine Unterdrückung der Peierls-Verzerrung (siehe Kapitel 1.3.3) erforderlich, welche durch die Zugabe eines Gegenanionenträgers bei der Polymerisation erfolgen konnte. Für die ersten Versuche wurde hierfür Polystyrolsulfonat (PSS) verwendet, da diesem Material in der Literatur gute Eigenschaften hinsichtlich seiner Stabilität und Biokompatibilität zugesprochen wurden [Schmidt *et al.*, 1997].

Bei der Beschichtung von Makroelektroden mit intrinsisch leitfähigen Polymeren wurden verschiedene Varianten untersucht. Schichten aus PEDOT/PSS und PPy/PSS wurden über Elektropolymerisation auf verschiedenen Substraten erzeugt. Außerdem wurde eine Tauchbeschichtung von Elektroden unter Verwendung einer wässrigen PEDOT/PSS-Dispersion (Baytron P) durchgeführt. Für alle drei Arten der Beschichtung wurden bei den ersten Versuchen sehr gute elektrochemische Eigenschaften erreicht, die Impedanz konnte im Vergleich zu den Werten für das unbeschichtete Substrat deutlich gesenkt werden (siehe Abb. 5.10). Bei den Messungen über einen Zeitraum von 7 Tagen zeigte sich jedoch, dass PEDOT im Vergleich zu PPy eine bessere Langzeitstabilität aufwies (Abb. 5.12). Dieses Ergebnis wurde auch bereits in der Literatur beobachtet [Yamato *et al.*, 1995].

Es wurde außerdem bereits in Untersuchungen gezeigt, dass der Abscheidungsmechanismus von leitfähigen Polymeren weitgehend unabhängig vom verwendeten Substratmaterial war [Bialozor *et al.*, 2004]. Dieses Ergebnis konnte auch durch die durchgeführten Messungen bestätigt werden. Allerdings wiesen die Elektroden, die durch Tauchbeschichtung eines Keramikträgers hergestellt worden waren, eine sehr hohe Impedanz auf. Dies ließ darauf schließen, dass der Einsatz von leitfähigen Polymeren zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode nur in Form einer Dünnschichtbeschichtung eines Metallsubstrats sinnvoll war. Das vollständige Ersetzen der metallischen Elektrodenflächen und Zuleitungen hätte aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Polymerschicht einen zu starken Anstieg des Zuleitungswiderstands zur Folge. Für eine 300 nm dicke PEDOT-Leiterbahn der Länge 4 cm und der Breite 30 μm (wie bei den in dieser Arbeit verwendeten Cuffelektroden) errechnet sich beispielsweise aus der Gl. 1.29 mit $\rho_{\text{PEDOT}}=3,33 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ [Groenendaal *et al.*, 2000] ein Wert von $R_M=148 \text{ k}\Omega$, verglichen mit $R_M \approx 108 \Omega$ für eine Goldleiterbahn mit den gleichen Maßen.

Die gemessenen Absolutwerte der Impedanz bei $f=10 \text{ Hz}$ lagen für das elektropolymerisierte PEDOT/PSS bei $25 \pm 3 \Omega$, für das elektropolymerisierte PPy/PSS bei $29 \pm 1 \Omega$ und für das über Tauchbeschichtung hergestellte PEDOT/PSS bei $25 \pm 1 \Omega$. Unter Berücksichtigung des hohen Anteils des Elektrolytwiderstands ($\sim 20 \Omega$ für die 1 cm^2 großen Elektroden) an diesen Ergebnissen waren die Werte insbesondere für PEDOT im Bereich von Literaturwerten für kleinere Elektroden (siehe Tab. 6.2). Umgerechnet auf eine Fläche von 1 cm^2 war in der Literatur jeweils ein Wert von $\sim 5 \Omega$ bei $f=10 \text{ Hz}$ für PEDOT/PSS-Elektroden mit einem Durchmesser von $100 \mu\text{m}$ und PPy/PSS-Elektroden mit einer Fläche von $3900 \mu\text{m}^2$ (Anteil des Elektrolytwiderstands $< 0,2 \Omega$) angegeben [Cui *et al.*, 2001a; Cui & Zhou, 2007]. Eine ausführlichere Diskussion der durchgeführten Untersuchungen mit leitfähigen Polymeren erfolgt im Kapitel 6.4.

6.2.4 Gefüllte Polymere

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten gefüllten Polymere wurden in erster Linie hinsichtlich ihrer Eigenschaften für eine großflächige Oberflächenelektrode beurteilt. Prinzipiell waren die Materialien auch geeignet, um über mikromechanische Methoden [Matsukawa *et al.*, 2003] oder ein Siebdruckverfahren [Dong *et al.*, 2007] Mikroelektroden herzustellen. Um dabei jedoch die Größenordnung der für viele neuroprothetische Anwendungen erforderlichen Elektroden zu erreichen, wäre zunächst eine sehr aufwendige Integration in den Herstellungsprozess (siehe z.B. Kapitel 4.1.2) erforderlich. Darüber hinaus war der Einsatz von Füllstoffen wie Silber aus Biokompatibilitätsgründen für Mikroelektroden nicht möglich [Geddes & Roeder, 2003]. Da die elektrochemischen Eigenschaften der gefüllten Polymere zudem weniger gut waren als beispielsweise die von mikrorauem Platin und intrinsisch leitfähigen Polymeren, wurden die Materialien für den Einsatz in Mikroelektroden nicht näher untersucht.

Bei der Impedanzspektroskopie der Elektroden aus gefüllten Polymeren kam es zu einer großen Streuung der Ergebnisse für die unterschiedlichen Materialkombinationen (siehe Tab. 6.2). Dabei wiesen die Elektroden aus der Silberpaste 5029 Conductor die niedrigsten Impedanzen auf.

Tab. 6.2: Absolute Impedanz bei $f=10$ Hz für die untersuchten Materialien (Elektrodenfläche 1 cm^2) im Vergleich mit Literaturwerten.

Material	Messwert	Literaturwert	Quelle	Bemerkungen zur Literatur
Platin	$664 \pm 24 \Omega$	$\sim 500 \Omega$	[Franks <i>et al.</i> , 2005]	–
Gold	$1032 \pm 45 \Omega$	$\sim 600 \Omega$	[Cui & Martin, 2003b]	kleinere Elektrodenfläche
Iridium	$300 \pm 8 \Omega$	$\sim 130 \Omega$	[Meyer <i>et al.</i> , 2001]	kleinere Elektrodenfläche
Silber	$205 \pm 7 \Omega$	$\sim 110 \Omega$	[Geddes <i>et al.</i> , 1969]	kleinere Elektrodenfläche
mikrorauhes Pt (bleifrei)	$35 \pm 1 \Omega$	–	–	–
mikrorauhes Pt (bleihaltig)	$47 \pm 1 \Omega$	$\sim 40 \Omega$	[Franks <i>et al.</i> , 2005]	–
mikrorauhes Au	$227 \pm 31 \Omega$	$\sim 75 \Omega$	[Cui & Martin, 2003a]	kleinere Fläche, anderes Herstellungsverfahren
Magnetit	$292 \pm 56 \Omega$	–	–	–
AIROF	$37 \pm 7 \Omega$	$\sim 8 \Omega$	[Weiland <i>et al.</i> , 2002]	kleinere Elektrodenfläche
SIROF	$115 \pm 10 \Omega$	$\sim 5\text{-}10 \Omega$	[Cogan <i>et al.</i> , 2004]	kleinere Elektrodenfläche, Messung mit Bias-Spannung
Ag/AgCl (galvanisiert)	$87 \pm 9 \Omega$	$\sim 50 \Omega$	[Geddes <i>et al.</i> , 1969]	kleinere Elektrodenfläche
Ag/AgCl (gesintert)	$246 \pm 9 \Omega$	–	–	–
PEDOT/PSS	$25 \pm 3 \Omega$	$\sim 5 \Omega$	[Cui & Zhou, 2007]	kleinere Elektrodenfläche
PPy/PSS	$29 \pm 1 \Omega$	$\sim 5 \Omega$	[Cui <i>et al.</i> , 2001a]	kleinere Elektrodenfläche
Baytron P	$25 \pm 1 \Omega$	–	–	–
Kohlenstoff-Paste	$1937 \pm 179 \Omega$	–	–	–
Ag-Paste	$181 \pm 12 \Omega$	–	–	–
Ag-Silikon / Pt	$8,8 \pm 1,1 \text{ k}\Omega$	–	–	–
Minatec-Silikon / Pt	$61 \pm 25 \text{ k}\Omega$	–	–	–
Minatec-Silikon / Glas	$458 \pm 59 \text{ k}\Omega$	–	–	–
Ruß-Silikon / Glas	$87 \pm 7 \text{ k}\Omega$	–	–	–

Die gemessenen Werte ($181 \pm 12 \Omega$ bei $f=10$ Hz) lagen sogar noch etwas niedriger als die für gesputtertes Silber ($205 \pm 7 \Omega$). Eine Erklärung hierfür war die rauere Oberflächenstruktur der Polymerpaste, die eine größere effektive Elektrodenfläche verursachte. Bereits deutlich höher ($1937 \pm 179 \Omega$ bei $f=10$ Hz) lag die Impedanz für die kohlenstoffhaltige BQ242 Conductor-Paste. Für den Einsatz in großflächigen, trockenen Oberflächen Elektroden zur Langzeitableitung bioelektrischer Signale erschien also insbesondere die Silberpaste in elektrochemischer Hinsicht als geeignet, allerdings waren die mechanischen Eigenschaften des sehr spröden Materials nicht gut genug. Zur Verbesserung des Kontakts und zur Erhöhung des Tragekomforts sollten trockene Elektroden eine möglichst hohe Flexibilität aufweisen [Gruetzmann *et al.*, 2007]. Diese mechanischen Anforderungen wurden eher von den auf gefülltem Silikon basierenden Elektroden erfüllt.

Für die gefüllten Silikone ergaben sich im Vergleich zu den meisten weiteren untersuchten Materialien relativ hohe Impedanzen im Bereich von ~ 10 - 450 k Ω bei $f=10$ Hz (siehe Tab. 6.2). Diese Ergebnisse waren jedoch teilweise auch auf den Herstellungsprozess zurückzuführen. Aufgrund der hohen Viskosität des Materials vor der Vernetzung kam es zu einer vermehrten Bildung von Lufteinschlüssen innerhalb der Elektroden, was zu einem Anstieg der gemessenen Impedanz führte. Ein Hinweis darauf war auch die Tatsache, dass sich für die gefüllten Silikone die Impedanz über den untersuchten Zeitraum von 7 Tagen verringerte (siehe Abb. 5.12). Dies konnte mit dem Eindiffundieren der Salzlösung in die Lufteinschlüsse der Polymerstruktur und der dadurch vergrößerten Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt erklärt werden. Verstärkt wurde dieser Effekt möglicherweise noch durch die mit dem Eindiffundieren verbundene Bildung von Mikrorissen im Silikon [Schirrer *et al.* 1992]. Außerdem wurde für die silikongefüllten Polymere eine mangelhafte Haftung auf dem Substrat beobachtet. Durch die Ablösung der Schicht kam es somit ebenfalls zu einer Vergrößerung der Elektrodenfläche.

Es konnte also erwartet werden, dass die elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften der Elektroden aus gefülltem Silikon durch eine Optimierung des Herstellungsprozesses noch verbessert werden konnten. Dies konnte auch bereits in weitergehenden Untersuchungen am Fraunhofer-IBMT gezeigt werden [Hoffmann & Ruff, 2007c]. Dabei stellte sich heraus, dass insbesondere die Elektroden aus mit Minatec gefülltem Silikon sehr gute elektrochemische und mechanische Eigenschaften hinsichtlich des Einsatzes in trockenen Oberflächen Elektroden zur Langzeitableitung von bioelektrischen Signalen hatten.

6.3 Optimierung von Elektroden aus mikrorauem Platin

Bei den im Kapitel 5.2 durchgeführten Versuchen mit Makroelektroden hatte sich gezeigt, dass galvanisch abgeschiedenes mikroraues Platin gute elektrochemische Eigenschaften für Stimulations- und Ableitelektroden aufwies. Aus diesem Grund wurden im Kapitel 5.3 tiefergehende Untersuchungen an Mikroelektroden aus mikrorauem Platin vorgenommen. Hierbei wurden sowohl der bleifreie als auch der bleihaltige Elektrolyt verwendet.

- **Herstellungsverfahren**

Eines der Hauptziele der Untersuchungen war, festzustellen, ob der ursprünglich bleihaltige Elektrolyt zur Abscheidung durch einen bleifreien Elektrolyten ersetzt werden kann, um mögliche Probleme hinsichtlich der Biokompatibilität zu verhindern. Die galvanische Abscheidung aus einem bleihaltigen Elektrolyten ist eine bereits seit langem etablierte Methode zur Beschichtung von Elektroden. Die Zugabe von Blei soll dabei die Entstehung einer feinkörnigen Struktur begünstigen sowie den Coulombschen Wirkungsgrad bei der Abscheidung erhöhen [Feltham & Spiro, 1971]. Für den medizintechnischen Einsatz war die Verwendung des Verfahrens aufgrund der Toxizität von Blei jedoch fragwürdig im Hinblick auf die Biokompatibilität [Loeb *et al.*, 1977]. Bei Untersuchungen im Vorfeld dieser Arbeit konnten Verunreinigungen von mit mikrorauem Platin beschichteten

Elektroden durch Bleirückstände zwar nicht nachgewiesen, jedoch auch nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden [Schüttler *et al.*, 2005]. Die Versuche zur Optimierung der elektrischen Parameter bei der Galvanisierung wurden daher parallel mit einem bleifreien und einem bleihaltigen Elektrolyten durchgeführt, um einen direkten Vergleich der Methoden über ein breites Spektrum verschiedener Galvanisierungsparameter zu erhalten. Hierbei zeigte sich, dass die elektrochemischen Eigenschaften von bleifrei beschichteten Elektroden mindestens ebenso gut waren wie die von Elektroden, die mit dem bereits etablierten Verfahren aus dem bleihaltigen Elektrolyten beschichtet wurden (siehe Abb. 5.17). Auch im Hinblick auf die mechanische Stabilität der Schichten war bei den durchgeführten Experimenten kein Nachteil durch den Verzicht auf Blei zu erkennen. Eine sehr gute mechanische Stabilität (vergleichbar etwa mit der von gesputterten Schichten) konnte jedoch mit keinem der beiden Verfahren erreicht werden. Zwar hielten die Beschichtungen der Belastungen im Ultraschallbad im Wesentlichen stand, auf den Makroelektroden konnte das galvanisierte Platin jedoch z.B. durch Abkratzen mit dem Fingernagel entfernt werden.

Neben den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verfahren zur Abscheidung von mikrorauem Platin wurden in der Literatur auch andere Vorgehensweisen beschrieben, beispielsweise die Abscheidung aus einer Ammoniumhexachloroplatinatlösung [Whalen *et al.*, 2005]. Diese Methode wurde allerdings aufgrund der schlechten Haltbarkeit des Elektrolyten nicht in die Untersuchungen einbezogen. Darüber hinaus war das Verfahren offenbar eher für dickere Schichten ab 30 μm ausgelegt und erschien daher für die Beschichtung der in dieser Arbeit verwendeten Polyimid-Mikroelektroden ungeeignet, da Schichten ab einer Dicke von 5 μm aus der Vertiefung, in der sich die Elektrodenkontakte befinden, herausgewachsen wären (siehe Abb. 1.9 und Abb. 4.2).

Bei der galvanischen Herstellung der Schichten bestanden mit der stromgesteuerten und der spannungsgesteuerten Variante zwei prinzipielle Möglichkeiten, um die Abscheidung zu kontrollieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher sowohl galvanostatische Versuche mit konstanter Stromdichte zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode als auch potentiostatische Versuche mit konstantem Elektrodenpotential zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode durchgeführt (siehe Kapitel 4.2.2.1). Darüber hinaus wären auch Experimente denkbar gewesen, bei denen kompliziertere Strom- oder Spannungsprofile vorgegeben werden, beispielsweise ein wiederholtes Umkehren der Stromrichtung [Ferris, 1974] oder das sogenannte „Pulse Plating“, bei dem die Ladung in Form von wiederholten kurzen Pulsen übertragen wird [Kim *et al.*, 2004a]. Da die Abscheidung von mikrorauem Platin jedoch in der Regel galvanostatisch [Franks *et al.*, 2005; Ilic *et al.*, 2000; Maher *et al.*, 1999] oder potentiostatisch [Elliott *et al.*, 1999; Jayashree *et al.*, 2005; Marrese, 1987] durchgeführt wird, wurden die Versuche im Rahmen dieser Arbeit auf diese beiden Experimentreihen beschränkt. Auch auf die Verwendung von Ultraschall während der Abscheidung, welche zum Absprennen von schlecht haftenden Partikeln und damit zu einer verbesserten Stabilität der Schicht führen soll [Marrese, 1987], wurde an dieser Stelle verzichtet, da durch das teilweise Absprennen des Platins die Vergleichbarkeit der abgeschiedenen Materialmenge auf der Elektrode nicht mehr gegeben war.

- **Optimierung der elektrischen Parameter**

Die unter Verwendung der verschiedenen elektrischen Parameter beschichteten Elektroden wurden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie und der zyklischen Voltammetrie charakterisiert. Da aus den bei der zyklischen Voltammetrie gemessenen Hysteresekurven die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) berechnet werden sollte, musste der bei den Messungen durchlaufene Potentialbereich gemäß den materialabhängigen reversiblen Potentialgrenzen gewählt werden (siehe Kapitel 4.3.1.2). Die Potentialgrenzen für gesputtertes Platin waren bereits zuvor abgeschätzt worden (siehe Kapitel 5.1.2), und es konnte erwartet werden, dass für mikroraues Platin dieselben Grenzen anzusetzen waren. Da jedoch nicht ausgeschlossen werden konnte, dass sich die Grenzen durch die veränderte Struktur und eventuelle Materialeinschlüsse bei der Beschichtung verschoben hatten, wurde zunächst analog zum Kapitel 5.1.2 der reversible Potentialbereich von mikrorauem Platin abgeschätzt (siehe Kapitel 5.3.1), ehe dieser erwartungsgemäß ebenfalls auf den Bereich

zwischen $-0,6\text{ V}$ und $+0,9\text{ V}$ vs. Ag/AgCl festgelegt wurde. Dieses Ergebnis konnte auch durch einen Vergleich mit der Literatur bestätigt werden, wobei dort allerdings zur Erzeugung der mikrorauen Platinschichten ein anderer Elektrolyt verwendet wurde [Whalen *et al.*, 2005].

Im nächsten Schritt wurden Versuche mit Cuffelektroden ($A=70686\text{ }\mu\text{m}^2$) durchgeführt, um die verschiedenen Galvanisierungsparameter und deren Einfluss auf die Qualität der entstehenden Schichten zu untersuchen (siehe Kapitel 5.3.2 und 5.3.3). Bei den galvanostatischen Beschichtungen wurden dabei die besten Resultate bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 für den bleifreien und $33,3\text{ mA/cm}^2$ für den bleihaltigen Elektrolyten erreicht. Unter potentiostatischen Bedingungen ergaben sich die besten Ergebnisse jeweils bei einem Potential von $-0,2\text{ V}$ vs. Ag/AgCl. Für diese Parameter wurden sowohl die geringste Elektrodenimpedanz als auch der höchste Wert für die CSC gemessen, was darauf schließen ließ, dass eine Korrelation zwischen diesen beiden Werten bestand. Durch REM-Aufnahmen konnte außerdem bestätigt werden, dass die Schichten mit den besten elektrochemischen Eigenschaften auch die größte Oberflächenrauheit aufwiesen (siehe Abb. 5.18). In der Literatur war bereits gezeigt worden, dass bei einem Potential von $\sim -0,2\text{ V}$ vs. Ag/AgCl der Rauheitsfaktor der entstehenden Schichten maximal wurde [Elliott *et al.*, 1999]. Aufgrund der beobachteten Korrelation zwischen der Oberflächenrauheit und den elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode konnte dieses Ergebnis also durch die durchgeführten Versuche bestätigt werden.

Um zu untersuchen, welches der beiden erprobten Verfahren (galvanostatische Beschichtung und potentiostatische Beschichtung) für die Galvanisierung vorzuziehen war, wurde zunächst der Verlauf der jeweils nicht fixierten Größe (Spannung oder Stromdichte) während der Abscheidung über der Zeit aufgetragen (siehe Abb. 5.20). Dabei zeigte sich, dass sich auch die nicht fixierte Größe schnell auf einen relativ konstanten, von der fixierten Größe abhängigen Wert einstellte. Hieraus konnte geschlossen werden, dass jeder Stromdichte bei der galvanostatischen Abscheidung ein entsprechendes Potential bei der potentiostatischen Abscheidung zugeordnet werden konnte, so dass die entstehenden Schichten dieselben Eigenschaften aufwiesen (siehe Abb. 5.21). Für die zuvor bestimmten Optimalwerte von Stromdichte und Spannung zur bleifreien Beschichtung zeigte sich erwartungsgemäß, dass für die galvanische Abscheidung bei 10 mA/cm^2 ein Potential von ungefähr $-0,2\text{ V}$ vs. Ag/AgCl an der Elektrode anlag. Eine analoge Beziehung ergab sich für die potentiostatische Abscheidung. Für den bleihaltigen Elektrolyten waren die Kurven im Vergleich zum bleifreien Elektrolyten zu höheren Stromdichten und Spannungen verschoben. Ein ähnlicher Effekt wurde auch in der Literatur beobachtet [Feltham & Spiro, 1971].

Hinsichtlich dieses Zusammenhangs zwischen Stromdichte und Spannung hatte sich allerdings in Vorversuchen angedeutet, dass die ermittelte Beziehung abhängig von der Elektrodenfläche war. Um dies zu bestätigen, wurden Beschichtungen von Siebelektroden durchgeführt, welche eine deutlich kleinere Fläche ($A=2199\text{ }\mu\text{m}^2$) und zudem eine andere Form als die Cuffelektroden hatten. Tatsächlich war für die Siebelektroden die Stromdichte-Spannungskurve im Vergleich zu den Cuffelektroden zu höheren Stromdichten und Spannungen verschoben. Daraus konnte geschlossen werden, dass sich auch für mindestens eines der beiden untersuchten Verfahren (galvanostatisch und potentiostatisch) der zuvor bestimmte optimale Parameter verschoben hatte und somit von der Elektrodenfläche abhängig war. Für den Einsatz dieses Verfahrens zur Beschichtung von Elektroden verschiedener Größe konnte daher ein erhöhter Arbeitsaufwand erwartet werden, da die optimalen Beschichtungsparameter für jede Elektrodengröße separat bestimmt werden mussten. Um dies näher zu untersuchen, wurden die Impedanzen der mit den unterschiedlichen Parametern beschichteten Siebelektroden gemessen und mit den Ergebnissen für die Cuffelektroden verglichen (siehe Abb. 5.22). Für die Siebelektroden, die galvanostatisch mit einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 beschichtet wurden, ergaben sich dabei Impedanzen, die höher lagen als die entsprechenden Werte für die Cuffelektroden. Die potentiostatisch bei $-0,2\text{ V}$ vs. Ag/AgCl beschichteten Siebelektroden wiesen hingegen eine Impedanz auf, die im Bereich der entsprechend beschichteten Cuffelektroden lag. Aus diesen Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass der entscheidende Parameter für die Struktur der abgeschiedenen Schicht nicht die Stromdichte, sondern das während der Galvanisierung anliegende Potential war.

Die in der Abb. 5.22 dargestellte Abweichung der Impedanzen im hochfrequenten Bereich zwischen den Cuff- und den Siebelektroden konnte durch den unterschiedlichen Leitungswiderstand erklärt werden (siehe Kapitel 1.2.4.3). Da die Impedanzen mit der Fläche multipliziert wurden, sollte der Wert für die Cuffelektroden um den Faktor $32,14^{1/2}=5,67$ höher liegen als der der Siebelektroden. Der tatsächlich gemessene Faktor lag etwas höher, was damit zusammenhängen könnte, dass die Siebelektroden eine andere Form (Ring) als die Cuffelektroden hatten, und dadurch ein zusätzlicher Geometriefaktor berücksichtigt werden musste.

Bei der Charakterisierung der Siebelektroden zeigte sich allerdings, dass sich auch bei der potentiostatischen Beschichtung das Optimum der Spannung im Vergleich zu den Experimenten mit den Cuffelektroden verschoben hatte. Diese Verschiebung war für die potentiostatische Abscheidung jedoch deutlich geringer als für den galvanostatischen Fall (siehe Abb. 5.23). Ein Grund für diese Verschiebung könnte der für kleinere Elektrodenflächen zunehmende Streuwiderstand R_s sein, der zu einem erhöhten Spannungsabfall im Elektrolyten führte. Um also eine identische Potentialdifferenz an der Arbeitselektrode zu erreichen, musste die angelegte Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode für kleinere Elektrodenflächen etwas größer sein. Da bei der Beschichtung mit Platin eine negative Spannung (bezogen auf das Gleichgewichtspotential) angelegt wurde, bewirkte dies möglicherweise eine Verschiebung des Optimums zu etwas niedrigeren Werten. Allerdings wurden die Beschichtungen unter Bedingungen im Gleichstrombereich durchgeführt, in dem die Impedanz der Elektrode groß gegenüber dem Elektrolytwiderstand war (siehe Kapitel 1.2.4). Daher war fraglich, ob die Verschiebung des Optimums nur auf dieses Phänomen zurückzuführen war, oder ob möglicherweise auch andere Einflüsse (z.B. die ringförmige Elektrodenfläche im Vergleich zur runden Cuffelektrode) eine Rolle spielten.

Insgesamt wurde beobachtet, dass sich die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden für eine Beschichtung unter potentiostatischen Bedingungen bei einer Variation der Spannung weniger stark veränderten, als es bei der galvanostatischen Abscheidung für eine Änderung der Stromdichte der Fall war. Für den Einsatz des Beschichtungsverfahrens blieb daher festzuhalten, dass die potentiostatische Beschichtung der galvanostatischen Beschichtung vorzuziehen war, da die optimalen Parameter für diesen Fall weniger stark von der Elektrodengeometrie abhängig waren. Für die Beschichtung von Elektroden mit im Vergleich zu den Cuffelektroden deutlich unterschiedlichen Flächen konnte jedoch die Empfehlung gegeben werden, auch für die potentiostatische Abscheidung in Vorversuchen die Parameter für optimale Schichteigenschaften zu bestimmen.

• Optimierung der Schichtdicke

Durch die vorangegangenen Experimente mit den Cuffelektroden hatte sich gezeigt, dass die besten elektrochemischen Eigenschaften für eine potentiostatische Abscheidung bei einem Potential von $-0,2$ V vs. Ag/AgCl erzielt wurden. Diese Bedingungen wurden gewählt, um die bei der Galvanisierung übertragene Ladungsmenge als einen weiteren Parameter zu untersuchen. Die übertragene Ladungsmenge war proportional zur Menge des abgeschiedenen Materials und damit auch ein Maß für die Dicke der Beschichtung. Es zeigte sich, dass die Impedanz für zunehmende Mengen von abgeschiedenem Platin zunächst schnell sank, ab einem Wert im Bereich von $0,5$ C/cm² jedoch ein Sättigungseffekt auftrat, der dazu führte, dass die Impedanz bei fortgesetzter Beschichtung nur noch langsam sank (siehe Abb. 5.24 links). Da dickere Schichten neben dem erhöhten Zeitbedarf bei der Abscheidung auch mechanisch weniger stabil waren, sollte für den praktischen Einsatz angestrebt werden, die Schichtdicke so dünn wie möglich zu halten. Bei den Versuchen zeigte sich, dass hierfür eine übertragene Ladung im Bereich von $0,5$ - 1 C/cm² ausreichte. Dieser Wert war niedriger als die in der Literatur verwendeten Ladungsmengen, welche im Bereich von 3 - 10 C/cm² lagen [Elliott *et al.*, 1999; Ilic *et al.*, 2000; Maher *et al.*, 1999; Whalen *et al.*, 2006], wobei die Herstellungsverfahren teilweise vom hier verwendeten Prozess abwichen.

Aus den profilometrischen Messungen konnte geschlossen werden, dass die Schichtdicke für mikroraues Platin aus dem bleifreien Elektrolyten für die als optimal bestimmte übertragene Ladung im Bereich von $0,2 \mu\text{m}$ lag (siehe Abb. 5.24 rechts). Für den bleihaltigen Elektrolyten waren die Schichten für die entsprechende Ladungsmenge dicker (bis zu $1 \mu\text{m}$). Durch die Zugabe der Bleiverbindung entstanden also offenbar Schichten mit einer höheren Porosität. Dies bestätigte die Angaben in der Literatur, in der die Entstehung einer raueren Schicht durch das Hinzufügen von Blei beschrieben wurde [Feltham & Spiro, 1971]. Die höhere Porosität wirkte sich jedoch nicht wesentlich auf die elektrochemischen Eigenschaften aus, welche für den bleifreien Elektrolyten mindestens genauso gut waren. Trotz der höheren Packungsdichte der Platinschichten aus dem bleifreien Elektrolyten wurde die effektive Oberfläche der Elektroden also offenbar im gleichen Maß vergrößert wie für den bleihaltigen Elektrolyten. Für den bleifreien Elektrolyten konnte der Zusammenhang zwischen Schichtdicke und übertragener Ladung ($0,22 \mu\text{m}$ pro C/cm^2) durch die Literatur bestätigt werden [Elliott *et al.*, 1999]. In den hier durchgeführten Versuchen wurde ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Ladung gefunden. Für zunehmende Schichtdicken war jedoch eine Abflachung der in der Abb. 5.24 rechts gezeigten Kurve zu erwarten [Feltham & Spiro, 1971].

• Elektrochemische Eigenschaften

Der Betrag der Impedanz bei $f=10 \text{ Hz}$ für die potentiostatisch bei $-0,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl und einer übertragenen Ladung von $1 \text{ C}/\text{cm}^2$ beschichteten Elektroden wurde zu $6,4 \pm 0,3 \text{ k}\Omega$ bestimmt. Die auf die Elektrodenfläche ($A=70686 \mu\text{m}^2$) bezogene Impedanz von $4,6 \pm 0,2 \Omega\text{cm}^2$ lag damit niedriger als die Werte für mit vergleichbaren Verfahren hergestellte Mikroelektroden (siehe Tab. 6.3). Durch die Verwendung einer Flüssigkristallphase in Form eines ternären C_{16}EO_8 -Systems konnten in der Literatur jedoch noch etwas niedrigere Werte für die Impedanz erreicht werden. Für gesputtertes Platin ergab sich bei $f=10 \text{ Hz}$ eine Impedanz von $310 \pm 26 \Omega\text{cm}^2$, so dass die Impedanz durch die Beschichtung um den Faktor ~ 67 gesenkt werden konnte.

Elektroden, die unter Verwendung des optimierten Herstellungsprozesses mit mikrorauem Platin beschichtet wurden, wurden mit Hilfe weiterer Charakterisierungsmethoden untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuche werden im Kapitel 6.5 diskutiert.

Tab. 6.3: Absolute Impedanz von mikrorauem Platin bei $f=10 \text{ Hz}$ im Vergleich mit Literaturwerten (Werte auf die Elektrodenfläche bezogen).

Quelle	Messwert	Elektrodenfläche	Bemerkungen
Eigene Versuche	$4,6 \pm 0,2 \Omega\text{cm}^2$	$70686 \mu\text{m}^2$	bleifreier Elektrolyt
[Elliott & Owen, 2000]	$\sim 2 \Omega\text{cm}^2$	$200000 \mu\text{m}^2$	C_{16}EO_8 -haltiger Elektrolyt
[Franks <i>et al.</i> , 2005]	$\sim 18 \Omega\text{cm}^2$	$900 \mu\text{m}^2$	bleihaltiger Elektrolyt
[Ivorra <i>et al.</i> , 2003]	$\sim 16 \Omega\text{cm}^2$	$90000 \mu\text{m}^2$	bleihaltiger Elektrolyt
[Schüttler, 2007]	$\sim 9 \Omega\text{cm}^2$	$441786 \mu\text{m}^2$	bleihaltiger Elektrolyt

6.4 Optimierung von Elektroden aus leitfähigen Polymeren

Auch für die Beschichtung mit intrinsisch leitfähigen Polymeren ergaben die Versuche mit Makroelektroden sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften (siehe Kapitel 5.2). Daher wurde auch für diese Materialien der Herstellungsprozess auf Mikroelektroden übertragen und optimiert. Zu diesem Zweck wurden mit PEDOT und Polypyrrol die beiden Polymere verwendet, welche laut Literatur die besten Eigenschaften für die Beschichtung von Stimulations- und Ableitelektroden aufwiesen [Guimard *et al.*, 2007]. Die Untersuchungen konzentrierten sich in erster Linie auf die Beschichtung durch Elektropolymerisation, da diese Methode am besten zur Herstellung von polymerbeschichteten Elektroden geeignet war [Cui *et al.*, 2001b]. Darüber hinaus wurde mit der Tauchbeschichtung von Elektroden aus einer PEDOT/PSS-Dispersion (Baytron P) noch eine weitere Methode untersucht, mit der sich laut Literatur stabile leitfähige Polymerschichten erzeugen ließen [Lang *et al.*, 2006].

Da für die Polymerschichten ähnlich wie für das mikrorauhe Platin die maximal reversibel speicherbare Ladung (CSC) aus den Ergebnissen der zyklischen Voltammetrie berechnet wurde, war zunächst eine Bestimmung des reversiblen Potentialbereichs notwendig (siehe Kapitel 5.4.1). Dabei ergab sich für die PEDOT-Elektroden ein Bereich zwischen $-0,7$ V und $+0,7$ V vs. Ag/AgCl, für Polypyrrol wurden die reversiblen Potentialgrenzen basierend auf den Messungen auf $-0,6$ V und $+0,4$ V vs. Ag/AgCl festgesetzt (siehe Abb. 5.25). In beiden Fällen lagen die Ergebnisse im Bereich von Literaturwerten [Cui *et al.*, 2001a; Cui & Zhou, 2007]. Im Anschluss wurden leitfähige Polymerschichten unter Verwendung verschiedener Herstellungsparameter durchgeführt, welche im Folgenden diskutiert werden.

6.4.1 Elektropolymerisiertes PEDOT

Zur Erzeugung von PEDOT-haltigen leitfähigen Beschichtungen war die Zugabe eines Gegenanions erforderlich, welches für die notwendige Dotierung des Polymers sorgte (siehe Kapitel 1.3.3). Die Entwickler des Polymers empfehlen die Verwendung von Polystyrolsulfonat (PSS) [Groenendaal *et al.*, 2000], so dass zunächst Versuche mit PEDOT/PSS durchgeführt wurden.

- **Optimierung der elektrischen Parameter**

Zunächst wurden die optimalen Parameter für die Elektropolymerisation von PEDOT/PSS-Schichten auf Platin-Mikroelektroden ($A=70686 \mu\text{m}^2$) bestimmt. Ähnlich wie bei der Galvanisierung von mikrorauhem Platin wurden auch hier wieder galvanostatische und potentiostatische Experimente durchgeführt, wobei der untersuchte Parameterbereich anhand von Vorversuchen ausgewählt wurde. Die besten elektrochemischen Eigenschaften (Übergangsimpedanz und maximal reversibel speicherbare Ladung) wurden für eine Stromdichte von 1 mA/cm^2 oder ein Potential von $+0,9$ V vs. Ag/AgCl erzielt. Diese Werte lagen in der Größenordnung von üblicherweise für die Beschichtung mit PEDOT/PSS verwendeten Parametern (siehe Tab. 6.4). Es zeigte sich jedoch, dass die erzeugten Schichten im Vergleich zum mikrorauen Platin hinsichtlich ihrer Qualität etwas weniger sensibel auf Änderungen der Abscheideparameter reagierten (siehe Abb. 5.26, Abb. 5.27 und Abb. 5.28). So war beispielsweise die Impedanz von galvanostatisch beschichteten Elektroden innerhalb eines Stromdichtebereichs von $0,1$ - 3 mA/cm^2 relativ konstant. Auch dieses Phänomen wurde bereits in der Literatur (allerdings für PPy/PSS anstelle von PEDOT/PSS) beobachtet [Elliott *et al.*, 1991]

Die mechanische Stabilität der PEDOT/PSS-Schichten war relativ gut, auch nach 60-minütiger Belastung im Ultraschallbad war keine Verschlechterung der Elektrodenimpedanz zu erkennen (siehe Abb. 5.30 links). Allerdings nahm die maximal reversibel speicherbare Ladung allmählich ab.

Beim Vergleich der galvanostatischen und der potentiostatischen Elektropolymerisation fiel auf, dass bei der potentiostatischen Beschichtung für zunehmende Spannungen ab einem be-

stimmten Wert die zunächst ansteigende Stromdichte wieder abnahm (siehe Abb. 5.30 rechts). Eine mögliche Erklärung hierfür war die Überoxidation der Polymerschicht bei zu großen Spannungen, die zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führte [Zykwinska *et al.*, 2005]. Bei der galvanostatischen Beschichtung stellten sich aufgrund des ansteigenden Widerstands in Verbindung mit der konstanten, vorgegebenen Stromstärke noch höhere Potentiale ein, so dass der Effekt der Überoxidation noch verstärkt wurde. Dies zeigte sich auch im starken Anstieg der gemessenen Impedanz für hohe Stromdichten (siehe Abb. 5.26).

Die anschließend durchgeführten Untersuchungen mit Siebelektroden ($A=2199 \mu\text{m}^2$) zeigten, dass für PEDOT/PSS die optimalen Parameter sowohl für die galvanostatische als auch für die potentiostatische Beschichtung von der Elektrodenfläche abhängig waren (siehe Abb. 5.31). Ähnlich wie beim mikrorauen Platin ergab sich auch bei den PEDOT/PSS-beschichteten Siebelektroden sowohl für die optimale Stromdichte als auch für die optimale Spannung eine Verschiebung zu betragsmäßig größeren Werten im Vergleich zur Cuffelektrode. Die Interpretation der Ergebnisse wurde außerdem dadurch erschwert, dass für PEDOT/PSS im Gegensatz zum mikrorauen Platin keine eindeutige Beziehung zwischen der Stromdichte bei der galvanostatischen Abscheidung und der Spannung bei der potentiostatischen Beschichtung hergestellt werden konnte, da der jeweils nicht fixierte Parameter häufig monoton stieg oder sank, anstatt sich auf einen konstanten Wert einzuschwingen. Für die Anwendung hat dies zur Folge, dass zum Erzielen von optimalen Ergebnissen für Elektroden, die deutlich größer oder kleiner als die Cuffelektroden sind, die optimale Stromdichte oder Spannung separat bestimmt werden müssen. Auch für PEDOT/PSS ist dabei die potentiostatische Beschichtung vorzuziehen, da hier die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie weniger stark von den Abscheideparametern abhängig waren als bei der galvanostatischen Beschichtung. Dies zeigte sich bei den Ergebnissen für die Siebelektroden, die mit den für die Cuffelektroden optimalen Parametern beschichtet wurden. Während die Impedanz im niederfrequenten Bereich für die potentiostatische Abscheidung bei +0,9 V vs. Ag/AgCl nur um den Faktor $\sim 1,7$ höher lag als beim für die Siebelektroden optimalen Wert von +1,0 V vs. Ag/AgCl, erbrachte die galvanostatische Beschichtung bei 1 mA/cm^2 bereits keinerlei Impedanzreduktion im Vergleich zur unbeschichteten Elektrode mehr.

- **Optimierung der Schichtdicke**

Analog zur Vorgehensweise bei der Abscheidung von mikrorauem Platin wurde im nächsten Schritt untersucht, welche Ladungsmenge bei der Elektropolymerisation übertragen werden musste, um Schichten mit möglichst guten Eigenschaften zu erhalten. Es zeigte sich, dass bereits bei einer übertragenen Ladung von $0,1 \text{ C/cm}^2$ die Impedanz im niederfrequenten Bereich um nahezu zwei Größenordnungen reduziert werden konnte. Eine Fortsetzung der Beschichtung bis $0,3 \text{ C/cm}^2$ führte zunächst zu einer weiteren leichten Verringerung der Impedanz, ab einer übertragenen Ladungsmenge von $0,4 \text{ C/cm}^2$ stiegen jedoch sowohl der Mittelwert als auch die Standardabweichung der gemessenen Impedanzen stark an (siehe Abb. 5.32 links). Dies war darauf zurückzuführen, dass die Stabilität der Schichten mit zunehmender Dicke abnahm und sich bei einigen Elektroden die PEDOT/PSS-Schicht von der Elektrode ablöste. Die Ergebnisse legten eine ideale übertragene Ladungsmenge von $0,1\text{-}0,3 \text{ C/cm}^2$ für die Elektropolymerisation von PEDOT/PSS nahe. Dieser Wert lag innerhalb des in der Literatur üblicherweise verwendeten Bereichs (siehe Tab. 6.4). Beim Vergleich des Werts mit der über die profilometrischen Messungen bestimmten Beziehung zwischen übertragener Ladung und Dicke der Beschichtung ergab sich für den Bereich von $0,1\text{-}0,3 \text{ C/cm}^2$ eine Schichtdicke von $0,5\text{-}1 \mu\text{m}$ (siehe Abb. 5.32 rechts). Diese Werte stimmten gut mit den in der Literatur angegebenen Werten von $0,1\text{-}0,4 \text{ C/cm}^2$ pro μm Schichtdicke überein [Cui & Martin, 2003b; Yang & Martin, 2006].

Auf den für die profilometrischen Messungen verwendeten abgeklebten Makroelektroden (siehe Kapitel 4.3.3) konnten auch dickere Beschichtungen hergestellt werden, welche sich bei den Mikroelektroden aufgrund mangelnder Stabilität bereits teilweise ablösten. Grund hierfür war vermutlich die Tatsache, dass bei den Makroelektroden die Schichten in einer Vertiefung von $70 \mu\text{m}$

erzeugt wurden (Dicke des zum Abkleben verwendeten Kaptonbands). Die Mikroelektroden waren dagegen im Vergleich zur Substratoberfläche nur um 5 μm abgesenkt (vgl. Abb. 1.9). Dadurch befanden sich die Schichten auf den Makroelektroden vermutlich in einer stabileren Position.

Tab. 6.4: Verwendete Parameter bei der Beschichtung von Elektroden mit PEDOT/PSS im Vergleich mit Literaturwerten.

Quelle	Stromdichte / Potential	übertragene Ladung	Bemerkungen
Eigene Versuche	1 mA/cm ² oder +0,9 V vs. Ag/AgCl	0,1 C/cm ²	–
[Asplund <i>et al.</i> , 2008]	0,2 mA/cm ²	0,2-4 C/cm ²	PSS durch Biomoleküle ersetzt
[Cui & Zhou, 2007]	0,64 mA/cm ²	0,0064-0,32 C/cm ²	–
[Ludwig <i>et al.</i> , 2006]	0,5 mA/cm ²	0,05-1 C/cm ²	Zugabe von Brij 97 zum Elektrolyten
[Richardson-Burns <i>et al.</i> , 2007]	0,05-1 mA/cm ²	0,0015-0,6 C/cm ²	Polymerisation <i>in vitro</i>
[Yang & Martin, 2004]	0,1-0,5 mA/cm ²	0,03-0,3 C/cm ²	PSS durch LiClO ₄ ersetzt
[Biallozor <i>et al.</i> , 2004]	+0,85 V vs. Ag/AgCl	(bis 0,5-2 μm Dicke)	–
[Cui & Martin, 2003b]	+1,15 V vs. Ag/AgCl	0,4-1,7 C/cm ²	–
[Yamato <i>et al.</i> , 1995]	+0,85 V vs. Ag/AgCl	0,1 C/cm ²	–

• Elektrochemische Eigenschaften

Für die potentiostatisch bei +0,9 V vs. Ag/AgCl und einer übertragenen Ladung von 0,1 C/cm² beschichteten PEDOT/PSS-Elektroden wurde bei der Frequenz $f=10$ Hz eine absolute Impedanz von $4,7\pm 0,04$ k Ω gemessen. Durch Multiplikation mit der Elektrodenfläche ergab sich hieraus ein Wert von $3,3\pm 0,03$ Ωcm^2 , welcher sehr gut mit der in der Literatur angegebenen Impedanz für PEDOT/PSS-Elektroden von $\sim 1,2-4,3$ Ωcm^2 (übertragene Ladung 0,064-0,32 C/cm²) übereinstimmte [Cui & Zhou, 2007]. Für die CSC ergaben sich mit Werten von bis zu 19 mC/cm² sogar deutlich bessere Resultate als die im genannten Artikel angegebenen ~ 7 mC/cm². Im Vergleich zur unbeschichteten Elektrode (310 ± 26 Ωcm^2) konnte die Impedanz um den Faktor ~ 94 gesenkt werden.

• Variation des verwendeten Elektrolyten

In weiteren Experimenten wurde dem Elektrolyten zur Elektropolymerisation von PEDOT/PSS das Tensid Polyoxyethylen₁₀-oleylether (Brij 97) hinzugefügt. Hierdurch sollten die entstehenden leitfähigen Schichten eine geordnetere Struktur aufweisen [Yang *et al.*, 2005]. Optische Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass die Zugabe von Brij 97 zum Elektrolyten tatsächlich zu einer geordneteren Struktur der elektropolymerisierten Schichten führte (siehe Abb. 5.34). Bei der elektrochemischen Charakterisierung mittels Impedanzspektroskopie und zyklischer Voltammetrie ergaben sich im Unterschied zur Literatur jedoch keine besseren Resultate als für PEDOT/PSS-Schichten ohne Brij 97 (siehe Abb. 5.33). Die Abweichung dieses Resultats von

der Literatur ist möglicherweise durch die unterschiedlichen verwendeten elektrischen Parameter während der Polymerisation zu erklären. Die unter Verwendung von Brij 97 beschichteten Elektroden mussten außerdem im Acetonbad von Rückständen des hochviskosen Elektrolyten gereinigt werden, was ebenfalls zu einer Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften geführt haben könnte. Insgesamt ergab sich also, dass die Verwendung von Brij 97 offenbar keinen nennenswerten Vorteil hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften von PEDOT/PSS-beschichteten Elektroden erbrachte. Als Nachteil war dagegen die fragwürdige Biokompatibilität des Prozesses zu nennen. In Zytotoxizitätstests zeigte sich, dass bereits ein Anteil von 0,05 Gew.-% Brij 97 nicht mehr mit dem Leben der beobachteten Zellen vereinbar war [Yang *et al.*, 2005]. Für die Anwendung würde dies eine intensive Reinigung der Substrate nach der Beschichtung zum Entfernen von Elektrolytrückständen erfordern, was jedoch zusätzlich durch die hohe Elektrolytviskosität erschwert wird. Aus diesen Gründen wurde geschlossen, dass bei der Herstellung von PEDOT/PSS-Schichten für Mikroelektroden auf den Einsatz von Brij 97 verzichtet werden sollte.

Eine weitere Versuchsreihe wurde durchgeführt, für die das Gegenanion PSS im Elektrolyten durch ein Biomolekül (Heparin) ersetzt wurde. Auch mit dieser Methode ließen sich Beschichtungen auf Elektroden erzeugen, allerdings waren die elektrochemischen Eigenschaften von PEDOT/Heparin-Schichten weniger gut als die von PEDOT/PSS (siehe Abb. 5.35). Dennoch stellt diese Methode möglicherweise eine sinnvolle Alternative dar, da der Einsatz von Heparin anstelle von PSS aufgrund dessen hydrophiler Eigenschaften das Einwachsen von Neuronen auf der Elektrode begünstigen kann [Asplund *et al.*, 2008]. Auch für die Elektropolymerisation von Polypyrrol ist ein entsprechendes Ersetzen von PSS durch Heparin möglich [Garner *et al.*, 1999]. Neben Heparin, das für die Versuche in dieser Arbeit ausgewählt wurde, weil es laut Literatur zu besseren Schichteigenschaften führt als z.B. Fibrinogen oder Hyaluronsäure, können auch andere Biomoleküle verwendet werden, durch die eventuell ein selektives Anwachsen von Nervenzellen auf den Elektrodenkontakten gefördert werden kann [Cui *et al.*, 2001b]. Hierauf wird im Kapitel 6.7.3 näher eingegangen.

6.4.2 Elektropolymerisiertes Polypyrrol

Zur Herstellung von PPy-Schichten war wie für PEDOT die Zugabe eines Gegenanionenträgers zum Elektrolyten erforderlich. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Resultaten für PEDOT und aufgrund seiner häufigen Verwendung in der Literatur [Cui *et al.*, 2001a; Elliott *et al.*, 1991; George *et al.*, 2005] wurde auch für diesen Fall Polystyrolsulfonat (PSS) verwendet.

Analog zur Vorgehensweise bei PEDOT/PSS wurden auch für die Beschichtungen aus Polypyrrol/PSS die Parameter zur Herstellung optimiert. Die niedrigsten Impedanzen ergaben sich für eine Stromdichte von 1 mA/cm^2 oder eine Spannung von $+0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ (siehe Abb. 5.36). Die optimalen Parameter hinsichtlich der maximal reversibel speicherbaren Ladung (CSC) wichen jedoch etwas von diesen Werten ab (siehe Abb. 5.37). Die bestimmten optimalen Parameter lagen in der Größenordnung von üblicherweise verwendeten Werten ($0,2\text{-}2 \text{ mA/cm}^2$ [Barisci *et al.*, 1996] oder $+0,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ [Yamato *et al.*, 1995]).

Bei der Impedanzspektroskopie von PPy/PSS-Mikroelektroden zeigte sich ein wellenförmiger Verlauf des Impedanzspektrums. Dies fiel insbesondere beim Vergleich mit den PEDOT/PSS-Beschichtungen auf, bei denen ein derartiges Phänomen nicht beobachtet werden konnte. Mögliche Ursachen eines solchen Verhaltens waren das Auftreten von Leckströmen (Faradaysche Prozesse) an der Grenzfläche [Fletcher, 1993], die schlechte Leitfähigkeit innerhalb der PPy/PSS-Schicht, oder auch die partielle Ablösung der PPy/PSS-Schicht vom Substrat (so dass das Vorhandensein von sowohl PPy/PSS als auch Platin an der Grenzfläche zur Ausbildung von zwei Grenzfrequenzen führte). Bei den Ausgangsversuchen mit Makroelektroden konnte der wellenförmige Charakter des Impedanzspektrums zunächst nur im Ansatz erkannt werden (siehe Abb. 5.10). Nach 7 Tagen kontinuierlicher Messung hatte sich jedoch auch für die PPy/PSS-Makroelektroden ein eindeutig wellenförmiger Verlauf des Impedanzspektrums mit zwei Grenzfrequenzen ausgebildet (siehe Abb. 5.12). Das Ergebnis deutete darauf hin, dass es sich bei dem Phänomen um ein

Stabilitätsproblem der Schichten handelte. Diese Vermutung korrelierte auch mit den Ergebnissen der Stabilitätsuntersuchungen im Ultraschallbad. Die mechanische Stabilität der PPy/PSS-Elektroden erwies sich hier als so schlecht, dass sich alle Beschichtungen nach 30-minütiger Belastung abgelöst hatten.

Die Impedanz der bei +0,7 V vs. Ag/AgCl mit 0,1 C/cm² PPy/PSS beschichteten Elektroden bei f=10 Hz lag mit 27,4±5,2 kΩ (19,4±3,7 Ωcm²) innerhalb des in der Literatur angegebenen Spektrums von ~4 Ωcm² [Cui *et al.*, 2001a] und ~40 Ωcm² [Cui *et al.*, 2001b]. Die große Bandbreite der in den beiden Artikeln derselben Gruppe angegebenen Werte beruhte vermutlich auf unterschiedlichen bei der Beschichtung übertragenen Ladungsmengen. Der ermittelte Zusammenhang zwischen Schichtdicke und abgeschiedener Materialmenge (3,4 μm Schichtdicke pro C/cm² übertragener Ladung) lag im Bereich von Literaturwerten [Pickup, 1999].

Aufgrund der im Vergleich zu PEDOT/PSS schlechteren mechanischen und elektrochemischen Stabilität von PPy/PSS wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Versuche mit Polypyrrol durchgeführt. Die weitergehenden Untersuchungen auf dem Gebiet der intrinsisch leitfähigen Polymere beschränkten sich somit auf PEDOT/PSS.

6.4.3 PEDOT/PSS aus wässriger Dispersion

Bei den Versuchen mit Makroelektroden (siehe Kapitel 5.2) hatte sich gezeigt, dass auch PEDOT/PSS-Schichten, die durch Eintauchen in eine wässrige PEDOT/PSS-Dispersion (Baytron P) erzeugt wurden, gute mechanische und elektrochemische Eigenschaften aufwiesen. Problematisch bei der Übertragung des Herstellungsverfahrens auf Mikroelektroden war allerdings die Strukturierung der Schicht. Während bei der Elektropolymerisation lediglich die leitfähigen Stellen und damit nur die Elektrodenkontakte beschichtet wurden, musste für die Tauchbeschichtung ein spezieller Prozess entwickelt werden, damit das abgeschiedene PEDOT/PSS lediglich die Elektrodenkontakte bedeckte. Zu diesem Zweck wurde ein Lift-Off-Verfahren erprobt, bei dem auf dem Wafer mit den Polyimidelektroden zunächst eine Fotolackstruktur erzeugt wurde, die anschließend zusammen mit dem darauf befindlichen PEDOT/PSS im Acetonbad entfernt wurde. In der Literatur wurde beschrieben, dass sich mit diesem Verfahren strukturierte Schichten aus PEDOT/PSS erzeugen ließen [Parashkov *et al.*, 2004; Lang *et al.*, 2006]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche erbrachten jedoch nicht das erwünschte Ergebnis, da nur für einen Teil der Elektrodenkontakte eine strukturierte Schicht erzeugt werden konnte (siehe Abb. 5.40). Eine Erklärung hierfür könnte eine von der Literatur abweichende Prozessführung sein, da der Lift-Off-Prozess in den genannten Artikeln nur sehr knapp beschrieben wurde und keine Details erläutert wurden. Für die erfolgreich beschichteten Elektrodenkontakte konnte jedoch eine deutliche Senkung der Impedanz auf einen Wert von 10,0±2,9 Ωcm² erreicht werden.

Ein möglicher Ansatz, um das Strukturierungsverfahren zu optimieren, ist die Verwendung eines Haftvermittlers (z.B. Polyvinylalkohol) zur Verbesserung der Adhäsion von PEDOT/PSS auf dem Platinsubstrat [Sun *et al.*, 2009]. Darüber hinaus wurde auch eine Strukturierung über anisotropes Ätzen in CF₄/O₂-Plasma vorgeschlagen, wobei das PEDOT/PSS vor dem Entwickeln des Fotolacks zum Schutz vor der Entwicklerlösung mit einer Schicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) abgedeckt wurde. Die PMMA-Schicht wurde dann im letzten Prozessschritt gemeinsam mit dem strukturierten Fotolack im Acetonbad entfernt [Hanna *et al.*, 2003]. Da die elektrochemischen Eigenschaften der Schichten aus Baytron P jedoch weniger gut waren als die der über Elektropolymerisation hergestellten PEDOT/PSS-Schichten, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Optimierungsschritte hinsichtlich der Mikrostrukturierung von Baytron P durchgeführt.

6.5 Weitere Charakterisierung von Schichten aus Platin und PEDOT

Bei der Charakterisierung von Makroelektroden aus verschiedenen Materialien hatten sich mikrorauhes Platin sowie die leitfähigen Polymere (insbesondere PEDOT/PSS) als die Materialien mit den besten Eigenschaften für die Verwendung in Stimulations- und Ableitelektroden herausgestellt (siehe Kapitel 5.2). Die Herstellungsprozesse für diese Materialien wurden daraufhin noch näher untersucht und optimiert, um Richtlinien für die Erzeugung von besonders vorteilhaften Elektroden erstellen zu können (siehe Kapitel 5.3 und 5.4). In der Tab. 6.5 sind die Parameter zur Herstellung von optimalen Schichten aus mikrorauhem Platin und PEDOT/PSS basierend auf den Untersuchungen zusammengefasst.

Tab. 6.5: Prozesse und Parameter zur optimalen Beschichtung von Platin-Cuffelektroden ($d=300\ \mu\text{m}$) mit mikrorauhem Platin und PEDOT/PSS.

Material	Herstellungsverfahren	Elektrolyt (siehe Kapitel 4.2)	elektrische Parameter	übertragene Ladung
mikrorauhes Platin	Galvanisierung	5 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 360 ml deionisiertem Wasser	-0,2 V vs. Ag/AgCl	1 C/cm ²
PEDOT/PSS	Elektropolymerisation	0,142 g EDOT und 2,062 g PSS in 100 ml deionisiertem Wasser	+0,9 V vs. Ag/AgCl	0,1 C/cm ²

Um die Eignung von mikrorauhem Platin und PEDOT/PSS insbesondere für Stimulationselektroden näher zu untersuchen und mit gesputtertem Platin zu vergleichen, wurde die bei einem Stimulationspuls maximal reversibel übertragbare Ladung (*charge injection capacity*, CIC) mit Hilfe von Pulstests bestimmt. Darüber hinaus wurde für Elektroden aus mikrorauhem Platin der Faktor abgeschätzt, um den sich die effektive Oberfläche infolge der Beschichtung vergrößert hatte. Für die Untersuchungen wurden Elektroden verwendet, welche mit Hilfe der in der Tab. 6.5 genannten optimierten Parameter beschichtet wurden.

6.5.1 Bestimmung der maximal reversibel übertragbaren Ladung

In den bisherigen Untersuchungen wurden mit der Elektrodenimpedanz und der aus der zyklischen Voltammetrie ermittelten maximal reversibel speicherbaren Ladung (CSC) zwei der wichtigsten Parameter zur Beurteilung von Stimulations- und Ableitelektroden ermittelt [Cogan, 2008]. Allerdings war in diesem Zusammenhang zu beachten, dass beim Einsatz einer Elektrode zur Stimulation die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) in der Regel nicht die Werte der CSC erreicht. Ein Grund hierfür ist, dass für üblicherweise verwendete Pulsformen häufig nicht der gesamte reversible Potentialbereich genutzt werden kann. Beispielsweise ist im rechten Diagramm der Abb. 5.43 zu erkennen, dass bei der Stimulation mit einer Cuffelektrode aus gesputtertem Platin bei einer Pulsbreite von 200 μs in kathodischer Richtung bereits bei einer Stromstärke von etwas mehr als 0,2 mA die reversible Grenze (-0,6 V vs. Ag/AgCl) überschritten wurde. Für diese Stromstärke lag das maximale Potential in anodischer Richtung dagegen noch deutlich unterhalb der reversiblen Grenze von +0,9 V vs. Ag/AgCl, so dass ein großer Teil des anodischen Potentialbereichs nicht für die Ladungsübertragung genutzt wurde. Eine weitere Ursache für die Abweichung zwischen CIC und CSC ist die zu geringe Geschwindigkeit der auftretenden elektrochemischen Reaktionen, welche verhindert, dass diese während eines typischen Stimulationspulses mit einer Phasendauer kleiner als 1 ms vollständig ablaufen können [Rose & Robblee, 1990]. Bei der zur Bestimmung der CSC verwendeten zyklischen Voltammetrie lag die Dauer eines kompletten Zyklus dagegen in der Größenordnung von 30 s.

Zur Bestimmung der CIC wurde ein Messaufbau eingesetzt, bei dem die Spannungsantwort auf einen vorgegebenen Strompuls gemessen wurde (siehe Kapitel 5.5.1). Aus der Stromstärke, bei

der die Spannungsantwort gerade noch im reversiblen Bereich lag, konnte dann durch Multiplikation mit der Pulsbreite die CIC berechnet werden. Für Cuffelektroden aus gesputtertem Platin wurde mit diesem Verfahren eine CIC von $64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ermittelt. Dieser Wert lag innerhalb des in der Literatur genannten Bereichs von $50\text{-}150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für Platinelektroden, die mit einem ähnlichen Messaufbau untersucht worden waren [Rose & Robblee, 1990].

Für mikrorauen Platin lag der ermittelte Wert mit $524 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ um den Faktor ~ 8 höher. Dieser war geringer als der Faktor, um den sich die Impedanz infolge der Beschichtung verringert hatte (~ 67 , siehe Kapitel 5.3). Allerdings war hierbei zu beachten, dass für die Bestimmung des Faktors der Impedanzsenkung die Werte bei der Frequenz $f=10$ Hz herangezogen wurden. Betrachtet man die Stimulationspulse mit der Pulsbreite $T=200 \mu\text{s}$ in grober Näherung als Signale der Frequenz $f=1/T=5$ kHz, wird ersichtlich, dass in diesem Frequenzbereich die Impedanzsenkung aufgrund der Beschichtung deutlich weniger ausgeprägt war (siehe Abb. 5.42). Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie und der Pulstests waren jedoch ohnehin nur bedingt vergleichbar, da die Amplitude der Potentialantworten bei den Pulstests mit bis zu 1 V deutlich größer war als die Messamplitude von 50 mV bei der Impedanzspektroskopie. Die für die mikrorauen Platinelektroden ermittelte CIC lag im selben Bereich wie die von Elektroden, die aus einem anderen Elektrolyten mit mikrorauem Platin beschichtet wurden ($565 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [Whalen *et al.*, 2006]. Zur Bestimmung des letzteren Werts wurden allerdings größere Elektroden ($d=600 \mu\text{m}$), eine größere Pulsbreite ($T=2$ ms) und ein kleineres Potentialfenster verwendet.

Für die CIC von PEDOT/PSS-Elektroden wurde ein Wert von $658 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestimmt, was einer Steigerung um den Faktor ~ 10 im Vergleich zu den unbeschichteten Platinelektroden entsprach. In der Literatur wurde für PEDOT/PSS eine CIC von $2300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ angegeben [Cui & Zhou, 2007], wobei allerdings breitere Pulse ($T=1$ ms) und kleinere Elektroden ($d=100 \mu\text{m}$) verwendet wurden.

Der Vergleich der erzielten Ergebnisse für PEDOT/PSS mit der Literatur deutete darauf hin, dass die Verwendung von breiteren Pulsen zu einer Steigerung der CIC führte. Um dies zu untersuchen, wurden für Elektroden aus gesputtertem Platin Pulstests bei verschiedenen Pulsbreiten durchgeführt. Es zeigte sich, dass die CIC tatsächlich mit zunehmender Pulsbreite anstieg (siehe Abb. 5.46). Dieses Ergebnis fand sich auch in der Literatur wieder [Cogan, 2008]. Eine Erklärung hierfür war, dass für längere Pulse auch langsamere elektrochemische Reaktionen zur Ladungsübertragung genutzt werden können. Das Ergebnis legte nahe, dass bei der Nennung von Zahlenwerten für die CIC immer zusätzlich angegeben werden sollte, welche Stimulationspulsform zu deren Bestimmung verwendet wurde.

Durch die Wahl eines geeigneten Stimulationspulses kann die maximal reversibel übertragbare Ladung also möglicherweise noch gesteigert werden. Für die Stimulation von Nervengewebe werden häufig biphasische, ladungskompensierte Pulse eingesetzt, welche nach ihrem Erfinder auch als Lilly-Pulse bezeichnet werden [Donaldson & Donaldson, 1986]. Aus diesem Grund wurde diese Pulsform auch in dieser Arbeit zur Bestimmung der CIC verwendet. Da mit einem solchen Signal in vielen Fällen jedoch nicht der gesamte reversible Potentialbereich genutzt werden kann (siehe z.B. Abb. 5.45), besteht die Möglichkeit, das Stimulationssignal mit einer Gleichspannung (Bias-Spannung) zu überlagern [Cogan *et al.*, 2006a]. Auf diese Weise wird es möglich, den Potentialverlauf an der Elektrode zu positiveren oder negativeren Werten zu verschieben. Verwendet man beispielsweise für Elektroden aus mikrorauem Platin oder aus PEDOT/PSS eine positive Bias-Spannung, wird der Verlauf des Elektrodenpotentials während des Stimulationspulses (siehe Abb. 5.40) hin zu positiveren Werten verschoben. Auf diese Weise kann gegebenenfalls mehr Ladung als die oben bestimmte CIC reversibel übertragen werden, bevor die untere reversible Potentialgrenze überschritten wird. Im Idealfall kann dann die Bias-Spannung so eingestellt werden, dass der reversible Potentialbereich sowohl in anodischer als auch in kathodischer Richtung vollständig ausgenutzt werden kann.

Darüber hinaus wurde vorgeschlagen, anstelle der üblicherweise verwendeten ladungskompensierten biphasischen Stimulationspulse Signale zu verwenden, welche nicht ladungskompensiert

sind [Merrill *et al.*, 2005]. Bei dieser Überlegung wird davon ausgegangen, dass während des negativen Pulses nur ein Teil der Ladung zur kapazitiven Aufladung der Doppelschicht verwendet wird, während die restliche Ladung in Form von Faradayschen Prozessen übertragen wird. Durch das Umkehren der Stromrichtung ist daher auch nur ein Teil der Ladung des positiven Pulses erforderlich, um das Potential wieder auf den Wert vor dem Puls zu bringen. Dies hat zur Folge, dass sich das Zwischenpulspotential ausgehend vom Gleichgewichtspotential der Elektrode (*open circuit potential*) so lange zu größeren Werten hin verschiebt, bis die Faradayschen Reaktionen im anodischen und im kathodischen Bereich den gleichen Umfang haben (siehe Abb. 6.1). Wird dagegen ein nicht ladungskompensiertes Signal verwendet, bei dem während des anodischen Pulses nur soviel Ladung übertragen wird, dass das Potential gerade wieder den Wert des Gleichgewichtspotentials erreicht, können die anodischen Faradayschen Reaktionen im Vergleich zum ladungskompensierten Fall reduziert werden.

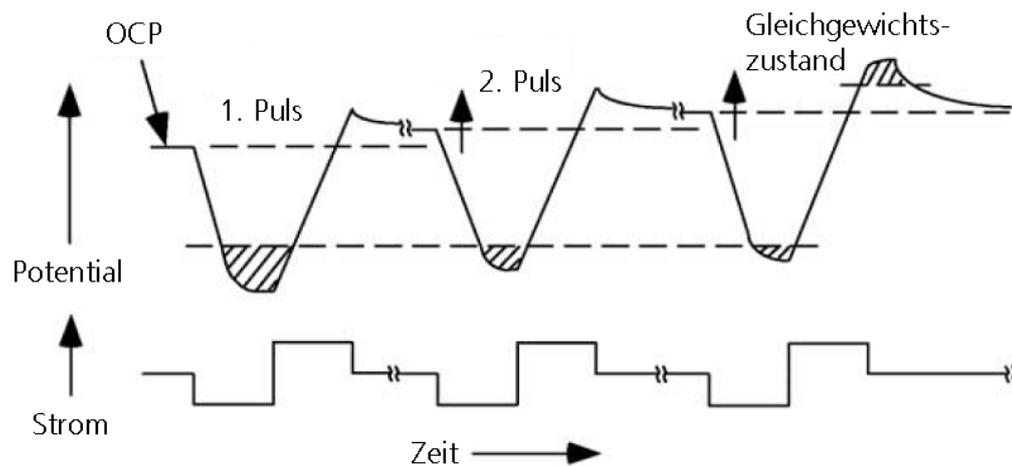


Abb. 6.1: Verlauf des Elektrodenpotentials bei der Verwendung von biphasischen, ladungskompensierten Stimulationspulsen [Merrill *et al.*, 2005]. Die schraffierten Flächen entsprechen der Ladung, die in Form von Faradayschen Reaktionen übertragen wird. Das Zwischenpulspotential verschiebt sich vom *open circuit potential* (OCP) zu größeren Werten.

Die oben aufgeführten Beispiele zeigen, dass durch Modifikation der Pulsform die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) einer Elektrode unter Umständen noch gesteigert werden kann. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit jedoch auf der Untersuchung verschiedener Elektrodenmaterialien lag, wurden an dieser Stelle keine weitergehenden Experimente mit verschiedenen Stimulationspulsformen durchgeführt.

6.5.2 Abschätzung der effektiven Oberfläche von Platinelektroden

Um die effektive Oberfläche von Elektroden aus mikrorauem Platin mit Hilfe des im Kapitel 4.3.1.2 beschriebenen Verfahrens abzuschätzen, wurden zunächst Messungen mit unbeschichteten Elektroden aus gesputtertem Platin durchgeführt, um einen geeigneten Wert für die untere Grenze des reversiblen Potentialbereichs zu ermitteln. Diese Grenze wurde zuvor bereits auf $-0,6$ V vs. Ag/AgCl festgesetzt (siehe Kapitel 5.1.2), allerdings stellte dieser Wert lediglich eine Abschätzung zur sicheren Seite hin dar. Um die für die Abschätzung der effektiven Oberfläche notwendige vollständige Bedeckung der Elektrode mit einer Monoschicht aus adsorbiertem Wasserstoff zu erzielen, war jedoch eine möglichst exakte Bestimmung des Umkehrpotentials erforderlich. Durch die Messungen mit den unbeschichteten Elektroden, deren effektive Oberfläche bekannt war, konnte das Verfahren also so kalibriert werden, dass die abgeschätzte effektive Oberfläche mit der tatsächlichen Oberfläche möglichst gut übereinstimmte. Hierbei wurde ein Umkehrpotential von $-0,8$ V vs. Ag/AgCl festgelegt. Durch dieses Ergebnis zeigte sich auch, dass der zuvor ermittelte Wert

für die untere reversible Potentialgrenze von $-0,6$ V vs. Ag/AgCl tatsächlich eine Abschätzung zur sicheren Seite hin war.

Anschließend wurde die effektive Oberfläche der mit mikrorauem Platin beschichteten Elektroden abgeschätzt und mit derjenigen von unbeschichteten Elektroden verglichen. Dabei ergab sich für die Abschätzung über die adsorbierte Ladung ein Vergrößerungsfaktor von $51,6 \pm 0,7$, für die desorbierte Ladung von $41,3 \pm 2,3$. Da für das gesputterte Platin eine Oberflächenrauheit von 1,4 angenommen wurde [Brummer & Turner, 1977], entsprachen diese Werte einer Oberflächenrauheit des mikrorauen Platins von $72,2 \pm 1,0$ (Adsorption) und $57,8 \pm 3,2$ (Desorption). Der signifikante Unterschied der beiden Werte deutete darauf hin, dass mit diesem Verfahren keine beliebige genaue Abschätzung der effektiven Oberfläche möglich war, und nur ein grober Richtwert gewonnen werden konnte. Der hier bestimmte Wert blieb auch deutlich hinter dem in der Literatur genannten Vergrößerungsfaktor von bis zu 10000 zurück [Ferris, 1974]. Allerdings ist auch fraglich, ob sich ein derart hoher Faktor im vollen Umfang auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode auswirken würde. Eine Diskussion diesbezüglich folgt im Kapitel 6.7.1. Der über die Messungen ermittelte Vergrößerungsfaktor lag in der gleichen Größenordnung wie der Faktor, um den die Impedanz im niederfrequenten Bereich infolge der Beschichtung mit mikrorauem Platin sank (siehe Kapitel 5.3). Für mikrorauere Platinelektroden, die allerdings mit anderen Verfahren hergestellt wurden, wurden mit der gleichen Methode Oberflächenrauheiten von 334 [Elliott *et al.*, 1999] und von 70 [Whalen *et al.*, 2006] ermittelt. Elektroden, die aus einem bleihaltigen Elektrolyten mit mikrorauem Platin beschichtet wurden, wiesen eine Oberflächenrauheit von 200-500 auf, wobei in diesem Fall nicht angegeben wurde, mit welchem Verfahren diese Werte bestimmt wurden [Feltham & Spiro, 1971].

6.6 Modellierung von Elektroden über elektrische Ersatzschaltbilder

Zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von Elektroden wurden in der Literatur verschiedene Ersatzschaltbilder vorgeschlagen [Geddes, 1997]. Ein sehr beliebtes Modell ist dabei der im Rahmen dieser Arbeit als vereinfachtes Ersatzschaltbild bezeichnete Ansatz [Kovacs, 1994]. Ein Vorteil dieses Modells ist, dass den drei auftretenden Parametern unmittelbar eine anschauliche physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann (vgl. Kapitel 1.2.3). Die Helmholtz-Kapazität C_H gibt das Ausmaß an Ladung an, welche von der Elektrode durch Umladungen der Grenzfläche reversibel gespeichert oder übertragen werden kann. Mit Hilfe des parallel geschalteten Faraday-Widerstands R_F werden Ladungsdurchtrittsreaktionen an der Grenzfläche modelliert. Diese Reaktionen können reversibel oder irreversibel sein. Der seriell geschaltete Leitungswiderstand R_L setzt sich aus den Ohmschen Widerständen des Elektrolyten (R_S) und der Zuleitungen (R_M) zusammen und ist weitgehend unabhängig vom Elektrodenmaterial an der Grenzfläche.

Mit diesem vereinfachten Modell lassen sich jedoch nicht alle an der Elektrode auftretenden Effekte modellieren. Zur Beschreibung des diffusionsbedingten Massentransports ist die Verwendung eines zusätzlichen Elements, beispielsweise eines Konstantphasenelements erforderlich [Geddes, 1997]. Ein solches Element wird durch die Parameter T und p bestimmt (siehe Gl. 1.20 und Gl. 1.21), wobei der Exponent p den Anteil der resistiven und der kapazitiven Eigenschaften beschreibt. Für den Fall $p=0$ zeigt das Konstantphasenelement rein resistives Verhalten mit dem Ohmschen Widerstand $R=1/T$. Für $p=1$ entspricht das Konstantphasenelement einem Kondensator mit der Kapazität $C=T$. Die beiden weiteren Ersatzschaltbilder, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, gingen aus dem vereinfachten Ersatzschaltbild hervor, indem entweder (für das Randles-Modell) der Faraday-Widerstand R_F oder (für das Geddes-Baker-Modell) die Helmholtz-Kapazität C_H durch ein solches Konstantphasenelement ersetzt wurde. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung zur Anpassung der Messdaten an die Modelle diskutiert. Für die Untersuchungen wurden Elektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauem Platin und PEDOT/PSS ausgewählt, da diese Materialien sich zum einen in den vorangegangenen Versuchen als besonders geeignet für Stimulations- und Ableitelektroden erwiesen hatten, und zum anderen auf diese Weise

auch die Eignung der Modelle zur Modellierung unterschiedlicher Effekte wie einer mikrorauen Oberfläche und der Ladungsübertragung an Grenzflächen aus leitfähigen Polymeren untersucht werden konnte.

6.6.1 Modellierung von Elektroden aus im linearen Bereich

Aus den Ergebnissen der Modellierung von Cuffelektroden im linearen Bereich (siehe Kapitel 5.6.1) ergab sich, dass die Beschichtung der Elektroden jeweils zu einer deutlichen Erhöhung der Grenzflächenkapazität führte. Grund hierfür war vermutlich die Vergrößerung der effektiven Elektrodenoberfläche (siehe auch Kapitel 5.6.2). Der Faktor von ~ 100 , um den die Kapazität zunahm, lag damit in einer ähnlichen Größenordnung wie der Faktor der Impedanzsenkung für die jeweiligen Materialien (siehe Kapitel 6.3 und 6.4). Der Faktor der Oberflächenvergrößerung durch die Beschichtung mit mikrorauem Platin war auf 40-50 geschätzt worden und lag damit etwas niedriger. Dies könnte auf Ungenauigkeiten bei der Abschätzung der Oberfläche zurückzuführen sein (siehe Kapitel 6.5.2).

Bei der Betrachtung des Faraday-Widerstands im vereinfachten Ersatzschaltbild fiel auf, dass R_F durch die Beschichtung mit mikrorauem Platin deutlich stärker abnahm als durch die Beschichtung mit PEDOT/PSS. Da die absolute Impedanz der Elektroden im gleichen Bereich lag (siehe Abb. 5.42), deutete dies darauf hin, dass für die PEDOT/PSS-Elektroden im Vergleich zu den mikrorauen Platinelektroden ein verstärkter kapazitiver Anteil an der Ladungsübertragung zu erwarten war. Dies zeigte sich nicht nur an den Werten der Helmholtz-Kapazität, sondern auch bei der Betrachtung der zyklischen Voltammogramme (siehe Kapitel 5.3 und 5.4), die für PEDOT/PSS einen deutlich rechteckigeren, auf kapazitives Verhalten hinweisenden Verlauf zeigten. Für die Anwendung zur Stimulation kann aus diesem Resultat geschlossen werden, dass durch den verringerten Anteil Faradayscher Reaktionen Vorteile für die PEDOT/PSS-Elektroden zu erwarten sein könnten. Für genauere Aufschlüsse ist jedoch eine Untersuchung des nichtlinearen Arbeitsbereichs bei der Stimulation erforderlich (siehe Kapitel 6.6.3).

Der Leitungswiderstand R_L veränderte sich erwartungsgemäß (siehe Kapitel 1.2.4.3) nur geringfügig. Die leichte Abnahme für mikroraueres Platin könnte auf eine durch die Beschichtung hervorgerufene verringerte Absenkung h (siehe Abb. 1.9) verursacht worden sein. Für die Zunahme für PEDOT/PSS ist vermutlich der zusätzliche Widerstand innerhalb der Polymerschicht verantwortlich.

Bei den Platinelektroden gelang die beste Anpassung an die Messdaten mit dem Geddes-Baker-Modell (siehe Tab. 5.5). Auch in der Literatur wird dieses Modell häufig zur Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von Platinelektroden verwendet [Blum, 2007; Franks *et al.*, 2005; Mailley *et al.*, 2004; Norlin *et al.*, 2002; Richardot & Adams, 2002; Schüttler, 2007; Whalen *et al.*, 2006]. In der Tab. 6.6 und der Tab. 6.7 wurden die in dieser Arbeit ermittelten Parameter für Elektroden aus gesputtertem Platin und aus mikrorauem Platin mit den in der Literatur genannten Werten verglichen.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte stimmten gut mit den Literaturwerten überein. In den Tabellen war jedoch zu erkennen, dass die Literaturwerte für die einzelnen Parameter teilweise eine sehr große Streuung aufwiesen. Insbesondere die Werte für R_F unterschieden sich sehr stark und wichen um bis zu 3 Größenordnungen voneinander ab. Ein möglicher Grund hierfür waren die unterschiedlichen bei der Messung verwendeten Parameter, die eine Vergleichbarkeit erschwerten. Die Unterschiede für das mikrorauere Platin könnten außerdem durch die unterschiedlichen Herstellungsverfahren der Schichten verursacht worden sein. Für den Leitungswiderstand R_L war ebenfalls eine Streuung zu beobachten, welche aber weniger stark ausgeprägt war als für R_F . In diesem Fall wurden die Abweichungen möglicherweise durch Unterschiede in der Elektrodengeometrie und der Aufbau- und Verbindungstechnik verursacht (siehe Kapitel 1.2.4.3).

Tab. 6.6: Vergleich der über die Ausgleichsrechnung ermittelten Parameter des Geddes-Baker-Modells für Elektroden aus gesputtertem Platin mit Literaturwerten (umgerechnet auf eine Elektrodenfläche von 1 cm^2).

Quelle	$R_L / \Omega\text{-cm}$	$T / \text{s}^{p-1} \cdot \text{nF/cm}^2$	p	$R_F / \text{k}\Omega\text{-cm}^2$	$A / \mu\text{m}^2$	Bemerkungen
Eigene Versuche	43,89	69,55	0,925	80,76	70686	untere Frequenzgrenze 0,1 Hz
[Blum, 2007]	26,59	42,44	1 (VES)	0,495	706,86	VES, untere Frequenzgrenze 0,5 Hz
[Franks <i>et al.</i> , 2005]	28	63,1	0,92	448	10^8	untere Frequenzgrenze 0,001 Hz
[Mailley <i>et al.</i> , 2004]	–	96,02	0,82	35,2	$8 \cdot 10^7$	untere Frequenzgrenze 0,01 Hz
[Norlin <i>et al.</i> , 2002]	–	158,61	0,9	220	–	untere Frequenzgrenze 0,005 Hz
[Richardot & Adams, 2002]	~17	~36	~0,9	~170	$1,3 \cdot 10^8$	Messung bei 0,01 Hz
[Schüttler, 2007]	5,23	124,26	0,92	10,6	441786	Messung bis 1 Hz
[Whalen <i>et al.</i> , 2006]	–	~150	0,89	–	10^8	untere Frequenzgrenze 0,1 Hz

Tab. 6.7: Vergleich der über die Ausgleichsrechnung ermittelten Parameter des Geddes-Baker-Modells für Elektroden aus mikrorauem Platin mit Literaturwerten (umgerechnet auf eine Elektrodenfläche von 1 cm^2).

Quelle	$R_L / \Omega\text{-cm}$	$T / \text{s}^{p-1} \cdot \text{nF/cm}^2$	p	$R_F / \text{k}\Omega\text{-cm}^2$	$A / \mu\text{m}^2$	Bemerkungen
Eigene Versuche	43,76	6190	0,867	23,77	70686	untere Frequenzgrenze 0,1 mHz
[Blum, 2007]	26,59	1132	1 (VES)	0,212	706,86	VES, untere Frequenzgrenze 0,5 Hz
[Franks <i>et al.</i> , 2005]	30,7	3630	0,91	51,1	10^8	untere Frequenzgrenze 0,001 Hz
[Franks <i>et al.</i> , 2005]	22,14	1778	0,86	24,3	900	untere Frequenzgrenze 0,001 Hz
[Norlin <i>et al.</i> , 2002]	–	36869	0,81	3,3	–	untere Frequenzgrenze 0,005 Hz
[Schüttler, 2007]	5,07	6465	0,86	0,212	441786	Messung bis 1 Hz
[Whalen <i>et al.</i> , 2006]	–	~50000	0,76	–	10^8	untere Frequenzgrenze 0,1 Hz

Der Exponent p des Konstantphasenelements lag fast durchgängig bei Werten zwischen 0,8 und 0,9. Hier war eine relativ gute Übereinstimmung der verschiedenen Literaturwerte gegeben. Größere Abweichungen traten jedoch für den Parameter T auf. Während die Werte für das ebene Platin lediglich innerhalb eines Bereichs von $35\text{-}170 \text{ s}^{p-1} \text{ nF/cm}^2$ variierten, wurden für das mikrorauere Platin Unterschiede um einen Faktor von bis zu 50 beobachtet. Die Abweichungen der Werte für

das ebene Platin könnten durch unterschiedliche Herstellungsverfahren (z.B. Sputtern, Verwendung von Platinfolie) verursacht worden sein. Für das mikrorauhe Platin fielen insbesondere die von Norlin *et al.* sowie Whalen *et al.* ermittelten Werte aus dem Rahmen, welche deutlich größer waren als die weiteren genannten Werte für T. Der Grund hierfür waren vermutlich die sehr dicken Schichten, die in diesen Untersuchungen erzeugt worden waren (18 C/cm^2 übertragene Ladung [Norlin *et al.*, 2002] und $30\text{-}195 \mu\text{m}$ Schichtdicke [Whalen *et al.*, 2006]).

Bei der Modellierung der PEDOT/PSS-Elektroden traten größere Abweichungen zwischen Modell und Messung auf, insbesondere der Realteil der Impedanz konnte mit keinem der verwendeten Ersatzschaltbilder hinreichend genau beschrieben werden. Möglicherweise sind für die Beschreibung der Effekte an der Grenzfläche von Elektroden aus leitfähigen Polymeren andere Modelle und Modellkomponenten geeigneter. In der Literatur werden für solche Elektroden häufig andere Ersatzschaltbilder verwendet, beispielsweise das von Bobacka *et al.* vorgeschlagene und in der Abb. 6.2 gezeigte Modell [Bobacka *et al.*, 2000]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Modell jedoch lediglich in Vorversuchen eingesetzt und aufgrund seiner schlechten Eignung (Pearson-Korrelationskoeffizient $0,2350 \pm 0,3610$ für die Anpassung von $\text{Re}(Z)$ für PEDOT/PSS-Elektroden) nicht näher untersucht. Grund für die schlechten Ergebnisse mit diesem Modell war vermutlich die fehlende Berücksichtigung von Gleichströmen über die Grenzfläche (Faradaysche Reaktionen). Dieser Nachteil des Modells und die daraus resultierenden Abweichungen wurden auch bereits in der Literatur angesprochen [Bobacka *et al.*, 2000].

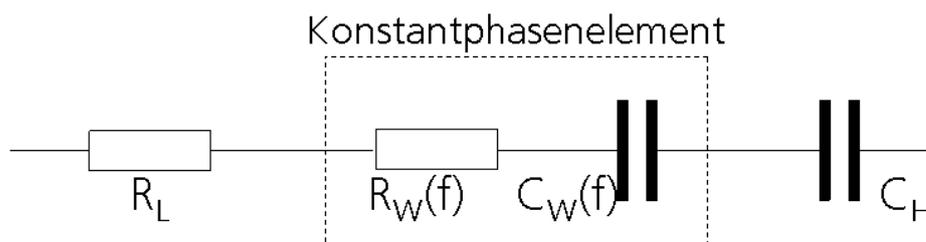


Abb. 6.2: Ersatzschaltbild einer Elektrode aus leitfähigem Polymer [Bobacka *et al.*, 2000]. R_L : Leitungswiderstand; R_W , C_W : Parameter des Konstantphasenelements zur Beschreibung des Diffusionsverhaltens; C_H : Helmholtz-Kapazität.

Ein weiterer in der Literatur diskutierter Ansatz zur Beschreibung von Polymerelektroden berücksichtigt auch die aus der Erzeugung der mikrorauen Oberfläche entstehenden Besonderheiten [Fletcher, 1992]. Dabei wird von einer Struktur ausgegangen, die durch eine große Zahl identischer, nicht miteinander verbundener Poren gekennzeichnet ist. Die Betrachtung kann dann vereinfachend auf eine einzelne Pore reduziert werden (siehe Abb. 6.3).

Die Komponente x (Elektrolytwiderstand) kann in den meisten Fällen durch einen Ohmschen Widerstand beschrieben werden, die Modellierung von y und z ist vom verwendeten Material abhängig. Da in dieser Arbeit jedoch allgemeine Modelle untersucht werden sollten, deren prinzipieller Aufbau nicht vom Material abhängig ist, wurde auf diesen speziellen Fall nicht näher eingegangen.

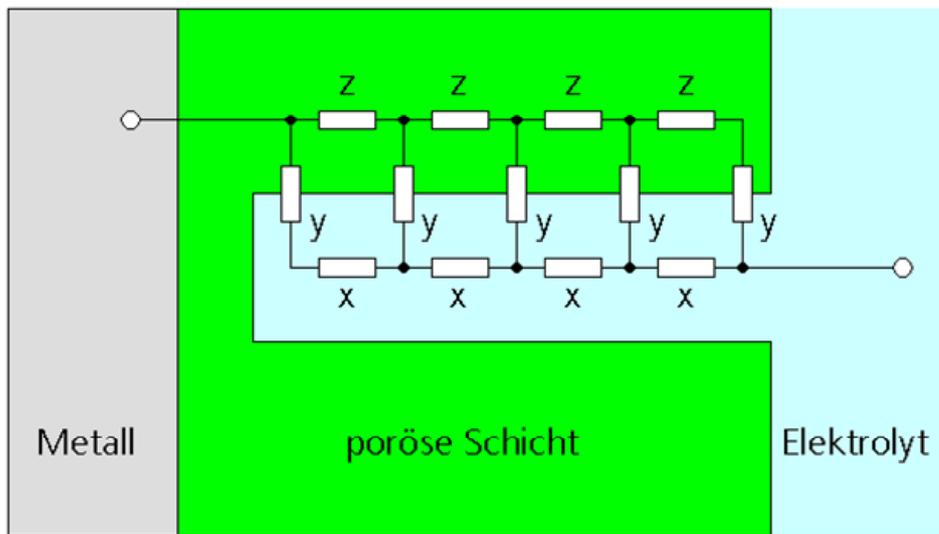


Abb. 6.3: Elektrisches Ersatzschaltbild einer beschichteten porösen Elektrode, zur Vereinfachung der mathematischen Beschreibung wurde die Oberflächenstruktur auf eine einzelne Pore reduziert [Fletcher, 1992]. x: Elektrolytwiderstand, y: Übergangswiderstand, z: Widerstand des Schichtmaterials.

6.6.2 Modellierung von Elektroden unterschiedlicher Größe

Die Modellierung von Platinelektroden mit unterschiedlichen Durchmessern zeigte erwartungsgemäß, dass es für zunehmende Elektrodenflächen zu einer Abnahme der Werte für die resistiven Komponenten (R_L , R_F) und zu einer Erhöhung der Werte für die kapazitiven Komponenten (C_H , T) der Modelle kam. Gemäß den theoretischen Überlegungen (siehe Kapitel 1.2.4.3) war für den Leitungswiderstand näherungsweise eine Abhängigkeit der Form $R_L \sim d^{-1}$ zu erwarten. Diese Beziehung konnte für Elektrodendurchmesser größer als $50 \mu\text{m}$ sehr gut bestätigt werden (siehe Abb. 5.50). Über eine Ausgleichsrechnung wurde dabei ein Proportionalitätsfaktor von $373150 \Omega\mu\text{m}$ ermittelt. Der gemäß der Gl. 1.28 zu erwartende Proportionalitätsfaktor K_{RL} beträgt mit $\rho_E = 72 \Omega\text{cm}$ [Kovacs, 1994]

$$K_{RL} = R_L d = \rho_E \left(\frac{1}{2} + \frac{2h}{\pi d} + 2h_a \right) \approx 360000 \Omega\mu\text{m} \quad \text{Gl. 6.1}$$

wobei für diese Näherung die beiden hinteren Terme der Gleichung vernachlässigt wurden, da diese insbesondere für größere Elektrodendurchmesser deutlich kleinere Werte als der erste Term annehmen. Aufgrund dieser Terme liegt der tatsächliche Wert für K_{RL} gemäß der Formel jedoch etwas höher, so dass insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert zu beobachten war.

Für die Beziehung zwischen dem Elektrodendurchmesser und der Helmholtz-Kapazität konnte die aufgrund der theoretischen Überlegungen (siehe Kapitel 1.2.2) erwartete Abhängigkeit der Form $C_H \sim d^2$ in sehr guter Näherung gezeigt werden. Sichtbare Abweichungen von der Ausgleichskurve waren nur für sehr kleine Elektroden zu beobachten (siehe Abb. 5.51), wobei diese vermutlich durch die zunehmende Messgenauigkeit verursacht wurden. Aus den Messdaten wurde ein Proportionalitätsfaktor von $K_{CH} = 0,000457 \text{ nF}/\mu\text{m}^2$ ermittelt. Zum Vergleich wurde der Wert zusätzlich über die Gl. 1.12 berechnet, wobei als Plattenabstand die Debye-Länge $L_D = 7,75 \text{ \AA}$ gewählt wurde, um den Einfluss der diffusen Schicht zu berücksichtigen. Mit $\epsilon_r = 78,54$ ergab sich damit

$$K_{CH} = \frac{C_H}{d^2} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \pi}{L_D} \approx 0,0028 \text{ nF}/\mu\text{m}^2 \quad \text{Gl. 6.2}$$

Dieser Wert ist um einen Faktor von ~6 größer als der gemessene Wert. Grund hierfür ist neben den vorgenommenen Näherungen möglicherweise auch eine zu hohe Ansetzung von ϵ_r , da dieser Wert im Bereich der kompakten Helmholtz-Schicht offenbar auch deutlich niedriger liegen kann [Kovacs, 1994].

Für die Flächenabhängigkeit des Faraday-Widerstands sollte sich theoretisch eine Beziehung der Form $R_f \sim d^{-2}$ ergeben. Der tatsächlich gemessene Verlauf der Kurve war jedoch etwas flacher. Aufgrund der relativ großen Standardabweichungen, vor allem für die kleineren der untersuchten Elektroden, konnte allerdings nicht mit Bestimmtheit gesagt werden, ob dieser flachere Verlauf durch ein physikalisches Phänomen verursacht wurde. Um dies zu klären, wären zusätzliche Messungen auch im Bereich noch größerer Elektroden erforderlich. Der aus der Messung bestimmte Proportionalitätsfaktor $K_{RF}=1885638 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}^2$ liegt deutlich höher als der aus der Gl. 1.24 mit $z=1$ und $j_0=7,94 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ [Kovacs, 1994] bestimmte Faktor

$$K_{RFO} = R_{FO} d^2 = \frac{RT}{zFj_0\pi} = 1010 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}^2 \quad \text{Gl. 6.3}$$

und der in der Literatur genannte Wert von $K_{RFO}=964 \text{ M}\Omega/\mu\text{m}^2$ [Mayer *et al.*, 1992]. Allerdings hatte sich schon in der Tab. 6.6 gezeigt, dass die Bandbreite der über die Modellierung bestimmten Werte für R_f sehr groß war. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte lagen dabei etwa in der Mitte des in der Literatur genannten Spektrums.

Der Vergleich der Pearson-Korrelationskoeffizienten zeigte, dass die Anpassung mit zunehmender Elektrodenfläche genauer wurde, was auch auf die höhere Messgenauigkeit für größere Elektroden zurückzuführen war. Für die größten der untersuchten Elektroden konnte mit allen drei Modellen ein durchschnittlicher Korrelationskoeffizient von über 0,99 erzielt werden. Die besten Ergebnisse wurden wie bereits im Kapitel 5.6.1 für das Geddes-Baker-Modell erzielt.

6.6.3 Modellierung von Elektroden im nichtlinearen Bereich

Bei der Anpassung der Modellparameter an Impedanzdaten, die bei variabler Spannungsamplitude gemessen worden waren, zeigte sich für die meisten Parameter eine Abhängigkeit von der Amplitude der Messspannung (siehe Abb. 5.54). Ähnlich wie in der Abb. 1.8 kam es für große Signalamplituden zu einem Anstieg der Grenzflächenkapazität (abgesehen von den PEDOT/PSS-Elektroden) sowie einem Sinken des Faraday-Widerstands. Dieses Ergebnis wurde qualitativ auch in der Literatur für verschiedene andere Materialien beobachtet [Mayer *et al.*, 1992; McAdams & Jossinet, 1994; Ragheb & Geddes, 1990; Onaral & Schwan, 1982]. Die physikalische Ursache hierfür war zum einen eine Verringerung der Dicke der Helmholtz-Schicht, zum anderen eine Zunahme der Faradayschen Prozesse an der Grenzfläche aufgrund der steigenden elektrischen Anziehungskräfte [Bolz, 1995a]. Darüber hinaus zeigte sich bereits bei der theoretischen Beschreibung der Helmholtz-Kapazität eine Abhängigkeit von der anliegenden Spannung, durch die ebenfalls der Anstieg der kapazitiven Parameter begründet werden konnte (siehe Gl. 1.8 und Gl. 1.12). Für die PEDOT/PSS-Elektroden nahm die Kapazität dagegen mit zunehmender Spannung ab. Grund hierfür war vermutlich die abnehmende Leitfähigkeit des Polymers bei Spannungen außerhalb des reversiblen Bereichs aufgrund der einsetzenden Überoxidation [Zykwinska *et al.*, 2005].

Neben der Verringerung von R_f deutete auch das Sinken des Parameters p darauf hin, dass die Grenzfläche für größere Signalamplituden einen stärkeren resistiven Charakter hatte als für kleine Amplituden. Dies ließ sich mit der Zunahme der Faradayschen Reaktionen begründen, welche mit zunehmender Signalamplitude eine immer größere Rolle spielten. Der Leitungswider-

stand R_L war dagegen weitgehend unabhängig von der angelegten Spannung. Die Zunahme für PEDOT/PSS wurde auch hier vermutlich durch die Überoxidation der Polymerschicht verursacht.

Beim Vergleich der Anpassungsgüte für die verschiedenen Modelle erwies sich auch für die Untersuchungen im nichtlinearen Bereich das Geddes-Baker-Modell als das am besten geeignete Modell. Allerdings nahm auch hier die Qualität der Anpassung für große Amplituden ab. Grund hierfür ist unter anderem, dass für sehr große Spannungsamplituden der reversible Potentialbereich verlassen wird und somit im zunehmendem Maße weitere, irreversible Reaktionen wie die Hydrolyse zum Ladungstransport an der Grenzfläche beitragen. Zur Berücksichtigung dieser Phänomene müssten zusätzliche Modellkomponenten integriert werden. Da dieser Potentialbereich jedoch ohnehin nicht für die Anwendung der Elektroden genutzt wird, wurde hier von diesbezüglichen Überlegungen abgesehen.

Ein weiterer Ansatz zur Untersuchung des linearen und nichtlinearen Verhaltens von Elektroden ist die Bestimmung der jeweiligen Modellparameter für stromgesteuerte Impedanzmessungen in Abhängigkeit von der Stromdichte [Ragheb & Geddes, 1990; McAdams & Jossinet, 2000]. Mit solchen Messungen könnte beispielsweise auch der Effekt der Oberflächenvergrößerung auf die Linearitätsgrenze (siehe Kapitel 1.2.4.2) sichtbar gemacht werden. Es ist zu erwarten, dass für die Materialien mit vergrößerter effektiver Oberfläche die Linearitätsgrenze der auf die geometrische Oberfläche bezogenen Stromdichte zu höheren Werten hin verschoben ist (vgl. auch Kapitel 5.5.1).

6.7 Ausblick

In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich die elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode durch eine geeignete Materialwahl positiv beeinflussen ließen. Insbesondere die Beschichtung mit mikrorauen Materialien und die damit verbundene Vergrößerung der effektiven Oberfläche brachte eine deutliche Reduktion der Elektrodenübergangsimpedanz sowie eine signifikante Erhöhung der maximal reversibel speicherbaren Ladung (CSC) und der maximal reversibel übertragbaren Ladung (CIC) mit sich. Als in elektrochemischer Hinsicht besonders geeignete Materialien erwiesen sich galvanisch abgeschiedenes mikroraueres Platin (siehe Kapitel 6.3) sowie über Elektropolymerisation hergestelltes PEDOT/PSS (siehe Kapitel 6.4). Im Folgenden wird ein Ausblick auf einige Aspekte gegeben, die im Rahmen von weiteren Untersuchungen innerhalb des interessanten und zukunftssträchtigen Gebiets der Elektrodenmaterialien erforscht werden könnten. Zunächst werden theoretische Überlegungen hinsichtlich der Grenzen der Oberflächenvergrößerung durch mikrorauere Strukturen angestellt. Im Anschluss wird auf die mechanische Stabilität der Elektrodenmaterialien eingegangen. Ein weiterer wichtiger Aspekt sind Strategien zur Erhöhung der Biokompatibilität von implantierbaren Mikroelektroden.

6.7.1 Grenzen der Oberflächenvergrößerung

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, kann die effektive Oberfläche einer Elektrode durch die Erzeugung einer mikrorauen, fraktalen Oberflächenstruktur deutlich vergrößert werden, wodurch sich die elektrochemischen Eigenschaften (Übergangsimpedanz, reversibel übertragbare Ladung) signifikant verbessern. Im Folgenden wird auf einer theoretischen Ebene untersucht, bis zu welchem Grad sich eine derartige fraktale Struktur noch auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirkt.

- **Mikrorauere Elektroden**

Eine glatte Elektrode (siehe Abb. 6.4A) mit der geometrischen Oberfläche A_0 wird mit N_1 Halbkugeln mit dem Radius r_1 bedeckt (siehe Abb. 6.4B). Dabei wird idealisierend davon ausgegan-

gen, dass die gesamte Oberfläche bedeckt ist und keine Zwischenräume zwischen den Halbkugeln offen bleiben. Da jede Halbkugel dann eine Fläche der Größe πr_1^2 bedeckt, kann unter dieser Voraussetzung die Zahl der Halbkugeln mit der Formel

$$N_1 = \frac{A_0}{\pi r_1^2} \quad \text{Gl. 6.4}$$

berechnet werden. Für die effektive Oberfläche A_1 der Elektrode ergibt sich dann:

$$A_1 = N_1 \cdot \frac{1}{2} A_{\text{Kugeloberfläche}} = \frac{A_0}{\pi r_1^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4\pi r_1^2 = 2A_0 \quad \text{Gl. 6.5}$$

Unabhängig vom Kugelradius wird also die effektive Oberfläche um den Faktor 2 vergrößert [Bolz et al., 1995b].

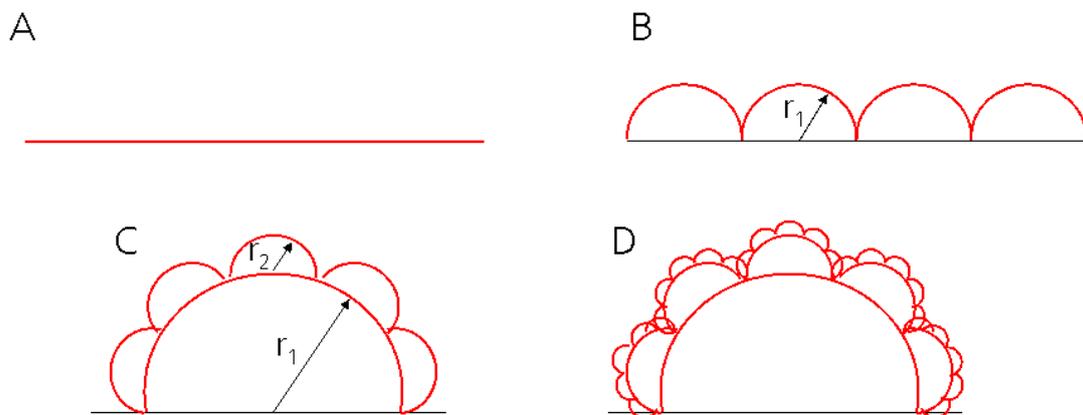


Abb. 6.4: Skizzierung der fraktalen Oberflächenbeschichtung einer Elektrode. Auf eine planare, unbeschichtete Elektrode (A) wird eine Schicht in Form mehrerer Halbkugeln abgeschieden (B). Auf jede dieser Halbkugeln werden dann weitere, kleinere Halbkugeln gebracht (C). Dieser Schritt wird mit immer kleineren Halbkugeln wiederholt (D).

Im nächsten Schritt wird nun jede der Halbkugeln durch eine weitere Schicht von Halbkugeln mit einem kleineren Radius r_2 bedeckt (siehe Abb. 6.4C). Hierbei wird davon ausgegangen, dass erneut die gesamte Oberfläche der größeren Halbkugeln durch kleinere Halbkugeln abgedeckt ist. Außerdem wird vernachlässigt, dass die Oberfläche der größeren Halbkugeln gekrümmt ist. Unter diesen Voraussetzungen gilt für die Gesamtzahl N_2 der kleineren Halbkugeln:

$$N_2 = \frac{A_1}{\pi r_2^2} \quad \text{Gl. 6.6}$$

Die gesamte effektive Oberfläche A_2 beträgt dann

$$A_2 = N_2 \cdot \frac{1}{2} A_{\text{Kugeloberfläche}} = \frac{A_1}{\pi r_2^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4\pi r_2^2 = 2A_1 = 4A_0 \quad \text{Gl. 6.7}$$

Setzt man nun weitere Lagen jeweils noch kleinerer Halbkugeln auf die Struktur (siehe Abb. 6.4D), kommt es durch jede Schicht zu einer weiteren Verdoppelung der Oberfläche. Allgemein ergibt sich also nach n Schritten eine effektive Oberfläche von

$$A_n = 2^n \cdot A_0 \quad \text{Gl. 6.8}$$

Rein theoretisch könnte also die effektive Oberfläche durch eine solche fraktale Struktur bis ins Unendliche gesteigert werden. Durch die endliche Dicke der Doppelschicht an der Grenzfläche

(siehe Kapitel 1.2) ist allerdings zu erwarten, dass sich die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode nur bis zu einer bestimmten Grenze durch die immer kleiner werdenden Strukturen beeinflussen lassen. Sobald die charakteristische Länge der Oberflächenstruktur (im oben betrachteten Fall der Radius der Halbkugeln) im Bereich der Dicke der Helmholtz-Doppelschicht oder der Debye-Länge (siehe Gl. 1.5) liegt, hat eine weitere Fraktalisierung der Oberfläche keinen wesentlichen Einfluss mehr auf die Elektrodeneigenschaften, da noch kleinere Strukturen vollständig innerhalb der Doppelschicht liegen.

Um eine möglichst vielstufige Iteration zu erreichen, bevor der Radius der Halbkugeln die Größenordnung der Debye-Länge erreicht, sollte das Verhältnis r_{n+1}/r_n relativ groß gewählt werden. Je größer das Verhältnis der Radien ist, desto größer sind jedoch auch die real zu erwartenden Oberflächenverluste gegenüber dem idealisierten Fall aufgrund der unvollständigen Bedeckung und der Krümmung der Oberflächen sowie der Überschneidung benachbarter Halbkugeln (in der Abb. 6.4D zu erkennen).

Im Folgenden wird für das Verhältnis der Radien ein Wert von $r_{n+1}/r_n=1/3$ gewählt. Um eine Vergrößerung der effektiven Oberfläche um den Faktor 2^n zu erreichen, muss also gemäß dem oben beschriebenen Modell die charakteristische Länge der Oberflächenstruktur um den Faktor 3^n verkleinert werden. Mit $r_{n,\max}=L_D$ ergibt sich unter dieser Voraussetzung die maximale Anzahl der Halbkugelschichten gemäß der folgenden Formel:

$$n_{,\max} = \log_3\left(\frac{r_1}{r_{n,\max}}\right) = \log_3\left(\frac{r_1}{L_D}\right) \quad \text{Gl. 6.9}$$

Die Oberfläche vergrößert sich dann um den Faktor

$$\frac{A_{n,\max}}{A_0} = \frac{A_1}{A_0} \cdot 2^{n_{,\max}} = 2 \cdot \left(\frac{r_1}{L_D}\right)^{\log_3 2} \quad \text{Gl. 6.10}$$

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polyimid-Mikroelektroden besitzen Elektrodenkontakte, die sich in einer Vertiefung der Höhe $5 \mu\text{m}$ befinden (siehe Kapitel 1.2.4.3). Der maximale Halbkugelradius r_1 sollte also ebenfalls in dieser Größenordnung liegen. Da die Beschichtung eine Gesamtdicke von

$$d = \sum_{i=1}^n r_i = r_1 \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2}\right)^{i-1} = 2r_1 \cdot \left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^n\right) < 2r_1 \quad \text{Gl. 6.11}$$

aufweist, wird für die Abschätzung im Folgenden ein Wert von $r_1=2,5 \mu\text{m}$ angenommen. Damit gilt $d < 5 \mu\text{m}$, und die fraktale Schicht liegt vollständig innerhalb der Vertiefung. Mit $L_D=7,75 \text{ \AA}$ für physiologische Kochsalzlösung (siehe Kapitel 1.2.1) ergibt sich dann aus der Gl. 6.10 ein Wert von

$$\frac{A_{n,\max}}{A_0} \approx 327 \quad \text{Gl. 6.12}$$

Dies bedeutet, dass unter den oben getroffenen Annahmen eine Oberflächenvergrößerung nur bis zu einem Faktor von 327 eine Auswirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode hat. Gemäß diesem Modell ist also z.B. eine Senkung der Impedanz um einen größeren Faktor nur durch den Effekt der Oberflächenvergrößerung nicht möglich.

- **Poröse Elektroden**

Ähnliche Überlegungen lassen sich für poröse Elektroden anstellen. Ein beliebtes Modell zur Beschreibung der fraktalen Struktur poröser Materialien ist der sogenannte Menger-Schwamm, der erstmals im Jahre 1926 von Karl Menger beschrieben wurde [Rothschild, 1991]. Die Ausgangsstruk-

tur ist ein Würfel, der zunächst in 27 kleinere Würfel zerteilt wird. Anschließend werden die 6 Würfel in der Mitte jeder Seitenfläche sowie der Würfel im Inneren entfernt, so dass nur 20 der 27 Teilwürfel übrig bleiben. Dieser Schritt wird dann iterativ wiederholt (siehe Abb. 6.5). Dabei konvergiert das Volumen des Schwamms gegen Null, während seine Oberfläche gegen unendlich strebt. Die Oberfläche A_n eines Menger-Schwamms der Kantenlänge a_0 nach n Iterationsschritten kann gemäß der folgenden Formel berechnet werden [Feleki *et al.*, 2002]:

$$A_n = 2 \cdot \left(\frac{20}{9}\right)^n \left[1 - \left(\frac{2}{5}\right)^n\right] \cdot a_0^2 + 6 \cdot \left(\frac{8}{9}\right)^n \cdot a_0^2 \quad \text{Gl. 6.13}$$

In dieser Gleichung beschreibt der erste Summand die mit wachsendem n zunehmende Oberfläche im Inneren des Schwamms. Der zweite Summand dient zur Berücksichtigung der 6 Außenflächen, deren Fläche für zunehmendes n gegen Null geht.

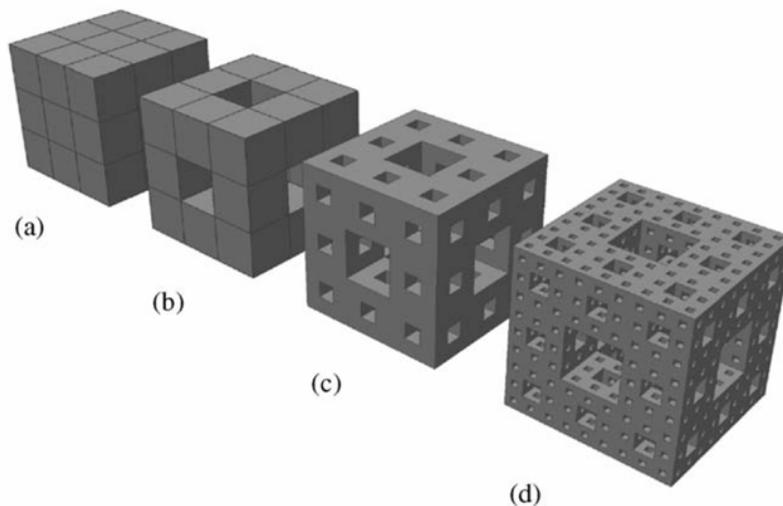


Abb. 6.5: Menger-Schwämme verschiedener Iterationsstufen; a) 0. Stufe, b) 1. Stufe, c) 2. Stufe, d) 3. Stufe. Bei jedem Iterationsschritt werden die bestehenden Würfel in 27 kleinere Würfel zerlegt und jeweils die 6 Würfel in der Mitte der Seitenflächen sowie der zentrale Würfel entfernt [Kirihara *et al.*, 2006].

Die Porengröße a_n als charakteristische Länge der Struktur nach n Iterationsschritten beträgt

$$a_n = a_0 \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^n \quad \text{Gl. 6.14}$$

Geht man nun wieder davon aus, dass eine Verfeinerung der Porenstruktur nur so lange einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften hat, bis $a_n = L_D$ gilt, erhält man analog zum Halbkugel-Modell:

$$n_{\text{max}} = \log_3 \left(\frac{a_0}{L_D}\right) \quad \text{Gl. 6.15}$$

Durch Einsetzen in die Gl. 6.13 ergibt sich dann

$$A_{n_{\text{max}}} = 2 \cdot \left(\frac{20}{9}\right)^{\log_3 \left(\frac{a_0}{L_D}\right)} \left[1 - \left(\frac{2}{5}\right)^{\log_3 \left(\frac{a_0}{L_D}\right)}\right] \cdot a_0^2 + 6 \cdot \left(\frac{8}{9}\right)^{\log_3 \left(\frac{a_0}{L_D}\right)} \cdot a_0^2 \quad \text{Gl. 6.16}$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten abgesenkten Mikroelektroden könnte im Extremfall die gesamte Vertiefung mit porösem Material gefüllt werden. In diesem Fall gilt $a_0=5\ \mu\text{m}$, und aus der Gl. 6.16 folgt mit $L_D=7,75\ \text{\AA}$:

$$\frac{A_{n,\text{max}}}{a_0^2} \approx 1177 \quad \text{Gl. 6.17}$$

Durch die Verwendung einer dreidimensionalen porösen Struktur können also gemäß dem hier beschriebenen Modell die elektrochemischen Eigenschaften durch eine Vergrößerung der effektiven Oberfläche um maximal drei Größenordnungen verbessert werden. In diesem Zusammenhang muss außerdem berücksichtigt werden, dass bei sehr kleinen Poren die Ionenbewegung im Inneren des Schwamms diffusionslimitiert ist. Dadurch liegt der zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften nutzbare Faktor insbesondere für höhere Frequenzen noch niedriger.

Zum Abschluss der Überlegungen soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die oben beschriebenen Grenzen der praktisch nutzbaren Elektrodenoberfläche je nach Herstellungsverfahren auch für die Erzeugung fraktaler Strukturen gelten können. So können durch Verfahren wie die galvanische Abscheidung oder die Elektropolymerisation (siehe Kapitel 4.2) keine beliebig feinen Oberflächenstrukturen erzeugt werden, da die Auflösung auch hierbei durch die Debye-Länge begrenzt ist.

6.7.2 Untersuchung der mechanischen Stabilität

Eine ausreichende mechanische Stabilität ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz eines Elektrodenmaterials besonders für die Langzeitanwendung, beispielsweise in implantierbaren Elektroden. Löst sich bei einer beschichteten Elektrode die Schicht vom Substratmaterial ab, verschlechtern sich zum einen die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode bis hin zum Ausgangszustand der unbeschichteten Elektrode. Zum anderen kann insbesondere bei implantierten Elektroden eine Schichtablösung *in vivo* eine Schädigung des Gewebes durch das Eindringen von Mikropartikeln des abgelösten Elektrodenmaterials zur Folge haben [Chen *et al.*, 2007]. Aus diesem Grund ist es hinsichtlich der Bewertung eines Elektrodenmaterials von Bedeutung, eine geeignete Methode zu finden, um dessen mechanische Stabilität abschätzen zu können.

Die mechanische Stabilität einer Schicht auf einem Substrat setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, der Adhäsion (Haftung des Materials auf dem Substrat) und der Kohäsion (innere Festigkeit der Schicht) [Bouzakis *et al.*, 2004]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Adhäsion und Kohäsion der Elektrodenbeschichtungen über eine definierte mechanische Belastung im Ultraschallbad beurteilt. Durch die elektrochemische Charakterisierung von Elektroden vor und nach einer zeitlich definierten Beanspruchung war ein qualitativer Vergleich verschiedener Materialien und Beschichtungsparameter hinsichtlich der mechanischen Stabilität möglich. So konnte eine graduelle Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften auf ungenügende Kohäsion innerhalb der Schicht (Ablösung einzelner Partikel und Teile) hindeuten. Mangelhafte Adhäsion zeigte sich in einem Abreißen der gesamten Schicht.

Mit der verwendeten Methode konnten Schichten mit ungenügender Haftung wie beispielsweise Polypyrrol/PSS (siehe Kapitel 5.4.3) erfolgreich identifiziert werden, und es konnte gezeigt werden, dass Schichten aus mikrorauem Platin und PEDOT/PSS der Belastung durch den Ultraschall im Wesentlichen standhielten. Als negativ war allerdings zu bewerten, dass es sich um ein zerstörendes Prüfverfahren handelte. Ein weiterer Nachteil dieser Methode war, dass die hochfrequente Belastung durch Mikrobewegungen nur bedingt vergleichbar mit realen mechanischen Beanspruchungen war, wie sie etwa während der Implantation einer Elektrode oder auch im implantierten Zustand (z.B. Scherkräfte durch Muskelbewegungen) auftreten. Aus diesen Gründen wäre es vorteilhaft, weitere Verfahren zu entwickeln, um die mechanische Stabilität von Elektrodenbeschichtungen auch quantitativ beurteilen zu können.

Eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung der Adhäsion einer Schicht ist der Schältest, bei dem eine Schicht mit konstanter Geschwindigkeit vom Substrat abgezogen wird und der Verlauf der hierfür erforderlichen Kraft gemessen wird [Mittal, 1995]. Für die Untersuchung mikrorauer Beschichtungen war dieses Verfahren allerdings nicht geeignet, da die entstehenden Schichten in der Regel porös sind, so dass ein definiertes Abziehen einer zusammenhängenden Schicht nicht möglich ist. Die Adhäsion von Schichten kann auch mit Hilfe von zerstörungsfreien Prüfverfahren wie dem thermischen Schocktest oder dem auf den adhäsionsabhängigen Reflexionseigenschaften an der Grenzfläche basierenden Ultraschalltest untersucht werden [Kana ni, 2004]. Zur Beurteilung der Kohäsion wurden Methoden wie die Ritzhärteprüfung oder auch Biegetests vorgeschlagen [Erickson *et al.*, 1998]. Zur Anwendung solcher Verfahren für Mikroelektroden sind jedoch speziell an die Elektrodengeometrie angepasste Versuchsaufbauten erforderlich.

6.7.3 Strategien zur Verbesserung der Biokompatibilität von Elektroden

Der Einsatz von implantierbaren Mikroelektroden als Bestandteil einer Neuroprothese zur Unterstützung, zur Überbrückung oder zum Ersatz einer verlorengegangenen neuronalen oder muskulären Funktion ist immer mit einer Schädigung des Gewebes verbunden. Zum einen kommt es bei der Implantation selbst zu einer Verletzung des umliegenden Gewebes, wodurch ein Wundheilungsprozess vom Immunsystem ausgelöst wird [Landis, 1994]. Zum anderen ruft auch der langfristige Einsatz eines Implantats Fremdkörperreaktionen des Immunsystems hervor, wobei Makrophagen in Fremdkörperriesenzellen umgewandelt werden, die eine Einkapselung des Implantats in eine Schicht aus Bindegewebe verursachen. Für Cuffelektroden wurde in Untersuchungen eine Dicke dieser Bindegewebsschicht von bis zu 700 μm beobachtet [Grill & Mortimer, 2000]. Durch Relativbewegungen zwischen Elektrode und Gewebe kann diese Fremdkörperreaktion noch verstärkt werden [Kim *et al.*, 2004c]. Im zentralen Nervensystem kommt es anstelle der Entstehung einer Bindegewebsschicht zu einer vermehrten Bildung von Gliazellen (Gliose), die das Implantat vom neuronalen Gewebe separieren [Biran *et al.*, 2005]. Diese mangelhafte Biokompatibilität der implantierten Systeme ist eine der Hauptursachen für das Versagen von Neuroprothesen in der chronischen Anwendung [Polikov *et al.*, 2005]. Der Grund hierfür ist der durch die Einkapselung verursachte vergrößerte Abstand zwischen Elektrode und Zielgewebe, der eine Übertragung von Signalen signifikant erschwert. So können beispielsweise Aktionspotentiale im zentralen Nervensystem nur bis zu einem Abstand von 50-100 μm von einer Elektrode registriert werden [Henze *et al.*, 2000].

Es wurden verschiedene Ansätze vorgeschlagen, um die Fremdkörperreaktion des Immunsystems bei der Implantation und dem Einsatz von Neuroprothesen zu reduzieren. Ein Ansatz zur Verringerung der Gewebeschädigung bei der Implantation einer nadelförmigen Elektrode beruht auf der Verwendung einer sehr langsamen Geschwindigkeit beim Eindringen in das Gewebe. Wenn die Geschwindigkeit so gering gewählt wird, dass sie unterhalb der Umordnungsgeschwindigkeit des Zytoskeletts der die Elektrode umgebenden Zellen liegt (langsamer als 300 $\mu\text{m}/\text{h}$), können sich die Zellen um die Elektrode herum bewegen, ohne zerstört zu werden [Koch *et al.*, 2009]. Die Erzeugung einer solchen Geschwindigkeit ist beispielsweise über die Verwendung eines biodegradierbaren Polymers oder auch durch die Anwendung von Federkräften möglich [Koch & Poppendieck, 2008]. Für diesen Ansatz ist zwar eine Verletzung des Gewebes zum Einbringen des Systems erforderlich, allerdings kann das Gewebetrauma an der Zielposition der einzelnen Elektrodenkontakte reduziert werden.

Darüber hinaus wurden auch materialwissenschaftliche Vorgehensweisen erprobt, um die Immunreaktion zu unterdrücken oder zu reduzieren [Polikov *et al.*, 2005]. Unter anderem wurden Elektroden in unterschiedlichen Größen und Formen sowie mit verschiedenen Oberflächentexturen untersucht. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass eine poröse Elektrodenoberfläche (Porengröße 25-150 μm) das Einwachsen von Gewebe so sehr begünstigte, dass die Dicke der Bindegewebsschicht um eine Größenordnung niedriger war als bei Verwendung einer glatten Elektrode [Beard *et al.*, 1992]. Allerdings existieren auch Studien, in denen nur ein geringer Einfluss von

Geometrieparametern auf die Biokompatibilität der Elektroden beobachtet wurde [Ignatius *et al.*, 1998; Szarowski *et al.*, 2003]. Daher wurden auch weitere Ansätze untersucht, die sich auf die Molekular- und Zellbiologie der Immunantwort konzentrieren. Hierfür bietet sich die Beschichtung von Elektroden mit bioaktiven Molekülen an [Stieglitz, 2007].

Verschiedene Ansätze zur biologischen Modifikation von Elektroden wurden bereits in der Literatur untersucht [Ito, 1999]. Beispielsweise können Proteine wie Heparin oder Fibrinogen [Asplund *et al.*, 2008] oder auch verschiedene Polypeptide [Cui *et al.*, 2003c] auf die Elektrodenoberflächen gebracht werden. Diese Moleküle enthalten Signalstoffe, welche die Adhäsion und das Anwachsen von Neuronen begünstigen. In dieser Arbeit konnte mit Heparin ein solches Biomolekül in Elektrodenbeschichtungen aus PEDOT integriert werden (siehe Kapitel 5.4.2.3). Darüber hinaus können bioaktive Oberflächen genutzt werden, um das Wachstum von Bindegewebs- oder Gliazellen zu beeinflussen [Kam *et al.*, 2002]. Allerdings wurden die meisten dieser Untersuchungen lediglich *in vitro* mit Zelllinien durchgeführt, und ein hinsichtlich der Modifikation von Neuroelektroden optimales Material konnte bislang noch nicht identifiziert werden [Polikov *et al.*, 2005]. Weitere Ansätze sind die Integration von Nervenwachstumsfaktoren in Elektrodenbeschichtungen [Kim *et al.*, 2007] sowie die Unterdrückung der Immunantwort durch die Freisetzung von Medikamenten, beispielsweise aus einem biodegradierbaren Polymer [Yoon *et al.*, 2003].

Ein relativ neuer Ansatz zur Optimierung der biologischen Eigenschaften von Elektroden ist die Besiedlung von Neuroelektroden mit Stammzellen. Hierfür bieten sich insbesondere neurale Stammzellen an, für die in mehreren Studien gezeigt wurde, dass sie sowohl die Heilung und Regeneration von Neuronen fördern als auch die Fremdkörperreaktion des Immunsystems reduzieren können [Ourednik *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2003; Heine *et al.*, 2004]. Die Ursache dieser Effekte wird sowohl in der Fähigkeit der Zellen zur Ausschüttung verschiedener Nervennährstoffe (sogeannter neurotropher Faktoren) als auch in der Degradierung von Molekülen, welche das axonale Wachstum hemmen, gesehen. Darüber hinaus wurde auch beobachtet, dass neurale Stammzellen durch das Aufrechterhalten ihres undifferenzierten Zustands eine neuroprotektive Immunfunktion aufweisen [Pluchino *et al.*, 2005].

Erste *in vivo*-Untersuchungen mit stammzellbeschichteten Proben im Hirngewebe von Ratten zeigten nach einem Zeitraum von 1-7 Tagen eine Zunahme der Neuronendichte in unmittelbarer Nähe des Implantats verglichen mit unmodifizierten Proben [Purcell *et al.*, 2009]. Nach 6-12 Wochen waren die Ergebnisse für die mit Stammzellen modifizierten Proben jedoch schlechter als für die Kontrollgruppe. Die Autoren führen dies auf die Degradation der Alginatematrix, in die die Zellen eingebettet waren, sowie auf die begrenzte Überlebensfähigkeit der Stammzellen zurück. Die Ergebnisse zeigen jedoch das Potential der Modifizierung von Elektroden mit Stammzellen im Hinblick auf eine Verbesserung der Biokompatibilität. Neben einer Optimierung des Probedesigns sind zur näheren Beleuchtung der Vorgänge in Zukunft jedoch auch Untersuchungen mit funktionsfähigen Elektroden erforderlich. Da die Autoren lediglich parylenbeschichtete SiO₂-Träger als Substratmaterial für die Zellen verwendet haben, ist die Frage der Übertragbarkeit der Methoden und Ergebnisse auf Implantate mit aktiven Elektroden aus Materialien wie Platin oder PEDOT bislang ungeklärt.

Im Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien erscheinen insbesondere Schichten aus leitfähigen Polymeren wie PEDOT sehr gut geeignet für die Integration von Biomolekülen und Zellen [Guimard *et al.*, 2007; Polikov *et al.*, 2005]. Aufgrund seiner Oberflächenstruktur kann möglicherweise auch mit Elektroden aus mikrorauem Platin eine Reduktion der Immunantwort im Vergleich zu unbeschichteten Elektroden aus gesputtertem Platin erreicht werden. Um dies näher zu untersuchen, sind zusätzlich *in vitro*- und *in vivo*-Untersuchungen mit den in dieser Arbeit optimierten Elektrodenmaterialien erforderlich.

7 Zusammenfassung

Elektroden werden in der Biomedizinischen Technik häufig zur Stimulation von Nerven- oder Muskelgewebe sowie zur Ableitung bioelektrischer Signale verwendet. Sie dienen dabei als Schnittstelle und wandeln den Elektronenstrom des technischen Systems in den auf Ionen als Ladungsträgern basierenden Strom des biologischen Systems, und umgekehrt.

Die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials und ihre Geometrie sind von großer Wichtigkeit für einen erfolgreichen Einsatz einer Elektrode. Insbesondere bei sehr kleinen Elektrodenflächen können unzureichende elektrische und elektrochemische Eigenschaften bei der Stimulation in Elektrodenkorrosion und Schädigung des umgebenden Gewebes resultieren. Bei der Ableitung kann die Folge des Einsatzes ungeeigneter Elektrodenmaterialien eine schlechte oder verzerrte Signalqualität sein. Insbesondere muss das Elektrodenmaterial so gewählt werden, dass eine ausreichende Körperverträglichkeit und Langzeitstabilität gewährleistet ist. Zytotoxische, allergene oder kanzerogene Wirkungen dürfen keinesfalls auftreten.

Das Ziel dieser Arbeit war die Schaffung einer wissenschaftlichen und umfassenden Vergleichsstudie verschiedener Elektrodenmaterialien, die auch neue Materialien wie intrinsisch leitfähige Polymere berücksichtigt. Es wurden standardisierte Verfahren zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien geschaffen, wodurch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die einzelnen untersuchten Materialien möglich wurde. Insbesondere wurden die Einflussgrößen bei der Herstellung der verschiedenen Materialien berücksichtigt und eine systematische Untersuchung und Optimierung dieser Größen durchgeführt.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden standardisierte Testmethoden etabliert und zur Bewertung der Materialien eingesetzt. Zur elektrochemischen Charakterisierung von Elektroden unter normierten Bedingungen wurde dabei eine Kombination aus zyklischer Voltammetrie und Impedanzspektroskopie eingesetzt. Bei der zyklischen Voltammetrie wurden insgesamt 5 Zyklen zwischen $-0,6\text{ V}$ und $+0,9\text{ V}$ vs. Ag/AgCl (reversibler Potentialbereich von Platin) mit einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von $0,1\text{ V/s}$ durchgeführt. Im Anschluss hieran wurden die Elektroden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie mit einer Messamplitude von 50 mV im Frequenzbereich von $0,1\text{ Hz}$ - 100 kHz vermessen. Diese standardisierten Parameter wurden über eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Elektroden so gewählt, dass sie nicht nur eine effiziente Charakterisierung ermöglichten, sondern auch konform zu den in der Medizintechnik zu erwartenden Signaleigenschaften waren.

Unter Verwendung des entwickelten standardisierten Verfahrens wurde ein breites Spektrum verschiedener Materialien im Hinblick auf die Eignung für Elektroden zur Stimulation und Ableitung untersucht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden hierbei vier Gruppen definiert, denen die einzelnen Materialien zugeordnet wurden:

- Metalle (Platin, Gold, Iridium, Silber)
- Mikrorauhe Metalle und Metallverbindungen (mikrorauhes Platin, mikrorauhes Gold, Magnetit, Iridiumoxid, Silber/Silberchlorid)
- Intrinsisch leitfähige Polymere (Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT), Polypyrrol)
- Gefüllte Polymere (Kohlenstoffpaste, Silberpaste, medizintechnisch zugelassene Silikone mit leitfähigem Füllanteil aus Silber, antimondotiertem Zinnoxid (Minatec) oder Kohlenstoff)

Elektroden aus den genannten Materialien wurden über ein einheitliches Verfahren auf einer Trägerstruktur erzeugt, um die Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten. Die aktive Elektrodenfläche wurde dabei auf 1 cm^2 normiert. Im Rahmen der Untersuchungen wurden alle Materialien über einen Zeitraum von 7 Tagen kontinuierlich charakterisiert, um auch Hinweise auf die Langzeitstabilität zu erhalten. Basierend auf den Ergebnissen der Messungen wurde ein Katalog erstellt, in dem die Eignung der verschiedenen Materialien im Hinblick auf die zuvor erarbeiteten relevanten Kriterien zusammengefasst wurden. Dieser Katalog kann als Grundlage bei der Auswahl eines geeigneten Elektrodenmaterials genutzt werden.

Sowohl im Hinblick auf die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften als auch auf die Prozessierbarkeit bei der Herstellung von Mikroelektroden erwiesen sich bei den Untersuchungen das mikrorauere Platin sowie die intrinsisch leitfähigen Polymere als besonders gut geeignet. Diese Materialien wurden daher für weitergehende Versuche ausgewählt, um den jeweiligen Herstellungsprozess zu optimieren. Hierbei wurde auch die mechanische Stabilität der Beschichtungen untersucht. Darüber hinaus wurde eine optische Charakterisierung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops, eines Lichtmikroskops sowie eines Laserprofilometers durchgeführt.

Der Prozess zur Herstellung von Elektroden aus mikrorauem Platin basierte auf einer galvanischen Abscheidung aus einer Hexachloroplatinsäure-Lösung. Es wurden zwei Varianten des Elektrolyten (bleihaltig und bleifrei) sowie verschiedene elektrische Parameter bei der Galvanisierung untersucht. Bei den Experimenten ergaben sich für den bleifreien Elektrolyten etwas bessere Resultate als für den bleihaltigen Elektrolyten. Für die bleifreie Variante des Prozesses waren außerdem auch hinsichtlich der Biokompatibilität weniger Probleme zu erwarten. Die besten elektrochemischen Eigenschaften konnten für Schichten erzielt werden, welche galvanostatisch bei 10 mA/cm^2 oder potentiostatisch bei $-0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ erzeugt wurden, wobei eine abgeschiedene Materialmenge entsprechend einer übertragenen Ladung von 1 C/cm^2 ausreichte. Untersuchungen hinsichtlich der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Elektrodengeometrien zeigten, dass bei der potentiostatischen Abscheidung eine geringere Flächenabhängigkeit der optimalen Parameter zu erwarten war. Als Ergebnis konnte somit festgehalten werden, dass die Beschichtung von Elektroden mit mikrorauem Platin idealerweise potentiostatisch bei $-0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ unter Verwendung des bleifreien Elektrolyten bis zu einer übertragenen Ladung von 1 C/cm^2 vorgenommen werden sollte.

Analoge Versuchsreihen wurden außerdem mit Elektroden aus intrinsisch leitfähigen Polymeren durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) als auch Polypyrrol untersucht, wobei als zur Erzeugung der Leitfähigkeit erforderliches Gegenanion hauptsächlich Polystyrolsulfonat (PSS) eingesetzt wurde. Die Polymerschichten wurden über Elektropolymerisation sowie über Tauchbeschichtung auf Metallsubstrate abgeschieden. Darüber hinaus wurden verschiedene Varianten der Abscheidung (Ersetzen von PSS durch ein Biomolekül (Heparin), Integration eines Tensids (Polyoxyethylen₁₀-oleylether) in die Schichten) untersucht. Die besten Resultate ergaben sich für Schichten aus PEDOT/PSS, welche über Elektropolymerisation bei $+0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ bis zu einer übertragenen Ladung von $0,1 \text{ C/cm}^2$ erzeugt wurden.

Anschließend wurden weitere Elektroden aus mikrorauem Platin und aus PEDOT/PSS unter Verwendung der zuvor ermittelten optimalen Herstellungsparameter aufgebaut. Diese Elektroden wurden mittels weitergehender Verfahren charakterisiert und mit unbeschichteten Elektroden aus gesputtertem Platin verglichen. Zu diesem Zweck wurde ein Messplatz aufgebaut, mit dem Elektroden durch Stimulationspulse variabler Amplitude und Pulsbreite belastet werden konnten. Hierdurch konnte mit der maximal reversibel übertragbaren Ladung (CIC) ein weiterer wichtiger Parameter zur Beurteilung der Elektroden ermittelt werden. Es zeigte sich, dass die CIC durch die Beschichtung mit mikrorauem Platin von $64 \mu\text{C/cm}^2$ auf $524 \mu\text{C/cm}^2$ gesteigert werden konnte. Der erzielte Wert für PEDOT/PSS lag mit $658 \mu\text{C/cm}^2$ sogar noch etwas höher. Für die praktische Anwendung kommt der CIC eine besondere Bedeutung zu, da sich aus diesem Wert die maximale Stromstärke berechnen lässt, welche auf eine Elektrode aufgeprägt werden darf, ohne dass der reversible Potentialbereich verlassen wird und es zu einer deutlichen Zunahme von irreversiblen

Faradayschen Reaktionen und damit zu Korrosion und Gewebeschädigung kommt. Im Rahmen der Untersuchungen wurde außerdem aus dem Strom-Spannungsdiagramm der zyklischen Voltammetrie der Faktor abgeschätzt, um den sich die effektive Oberfläche der Elektroden durch die Beschichtung mit mikrorauem Platin vergrößert hatte.

Schließlich wurden verschiedene Ersatzschaltbilder aus der Literatur ausgewählt, um deren Eignung zur modellhaften Beschreibung des elektrochemischen Verhaltens von Elektrodenmaterialien zu untersuchen. Eines der untersuchten Schaltbilder war eine RC-Parallelschaltung mit einem zusätzlichen in Reihe geschalteten Widerstand. Dieses Ersatzschaltbild berücksichtigt sowohl die kapazitiven als auch die resistiven Effekte an der Grenzfläche und ermöglicht eine einfache physikalische Interpretation der einzelnen Parameter. Darüber hinaus wurden zwei weitere Modelle untersucht, bei denen jeweils eine der beiden Komponenten der RC-Parallelschaltung durch ein Konstantphasenelement ersetzt wurde, mit dem auch diffusionsgesteuerte Effekte an der Grenzfläche modelliert werden können. Die Modelle wurden dabei an Elektroden aus gesputtertem Platin, mikrorauem Platin und PEDOT/PSS getestet, um die Flexibilität der Modelle über die Verwendung von drei verschiedenen Materialgruppen zu erproben. Außerdem konnte auf diese Weise der Effekt der Beschichtung von den beiden in dieser Arbeit optimierten Materialien im Vergleich zu einem Referenzmaterial verdeutlicht werden. Bei den Untersuchungen wurden die jeweiligen Parameter der verschiedenen Modelle über eine Ausgleichsrechnung an die Messdaten der Impedanzspektroskopie angepasst. Außerdem wurden Elektroden mit verschiedenen Durchmessern untersucht, um den Zusammenhang zwischen den Modellparametern und dem Elektrodendurchmesser mit den auf theoretischen Überlegungen basierenden rechnerischen Beziehungen überprüfen zu können. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung. Es wurden außerdem Impedanzmessungen bei höheren Spannungsamplituden durchgeführt, wobei sich insbesondere zeigte, dass es mit ansteigender Spannung zu einer deutlichen Zunahme der Faradayschen Reaktionen an der Grenzfläche kam.

Die Beurteilung der Güte der Anpassung an die Messdaten mit den verschiedenen Modellen wurde über die Berechnung der jeweiligen Pearson-Korrelationskoeffizienten vorgenommen. Als das am besten geeignete Modell zur Beschreibung von Elektroden erwies sich das Geddes-Baker-Modell, dessen Ersatzschaltbild aus der Parallelschaltung eines Konstantphasenelements mit einem Widerstand aufgebaut ist, der zusätzlich ein Widerstand in Reihe geschaltet ist. Für dieses Modell konnten in den meisten Fällen Korrelationskoeffizienten oberhalb von 0,98 erreicht werden. Über die Modellierung der elektrochemischen Eigenschaften einer Elektrode anhand von Parametern eines geeigneten Modells ist zum einen eine vereinfachte, aber dennoch umfassende Beschreibung basierend auf wenigen Kenngrößen möglich, zum anderen können hierdurch beispielsweise auch Impedanzdaten für sehr kleine Frequenzen berechnet und damit der Zeitaufwand für die Charakterisierung deutlich reduziert werden.

Die Ergebnisse der Arbeit wurden umfassend diskutiert und mit dem aktuellen Stand der Technik verglichen. In diesem Zusammenhang wurden auch Ansätze für zukünftige Forschungsarbeiten aufgezeigt, wobei die Verbesserung der Biokompatibilität über eine Modulation der Immunantwort des Körpers als Reaktion auf die Implantation einer Elektrode ein möglicher Fokus ist.

In dieser Arbeit wurde erstmals ein umfassender Vergleich verschiedenster Elektrodenmaterialien anhand eines standardisierten Verfahrens durchgeführt. Darüber hinaus wurde das Herstellungsverfahren für Elektroden aus mikrorauem Platin und PEDOT/PSS systematisch optimiert. Es wurden anwendungsrelevante Kenngrößen wie die Elektrodenübergangsimpedanz und die maximal reversibel übertragbare Ladung (CIC) für verschiedene Materialien zusammengestellt, welche ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der Entwicklung von Elektroden für eine spezifische Anwendung sind. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und die darauf basierenden Empfehlungen und Richtlinien zur Herstellung von optimierten Elektroden sind ein wichtiger Schritt in Richtung des Ziels einer idealen Stimulations- und Ableitelektrode.

8 Referenzen

Grundlage der vorliegenden Arbeit sind die nachfolgenden Veröffentlichungen:

Abe, Y.; Tomuro, R.; Sano, M.: „Highly Efficient Direct Current Electrodeposition of Single-Walled Carbon Nanotubes in Anhydrous Solvents“. *Advanced Materials* 17, 2192-2194 (2005).

Ajayan, P.M.; Zhou, O.Z.: „Applications of Carbon Nanotubes“. In „Carbon Nanotubes“ (Hrsg.: Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P.), Springer, New York, S. 381-425 (2001).

Anuar, K.; Murali, S.; Fariz, A.; Ekramul, H.N.M.M.: „Conducting Polymer/Clay Composites: Preparation and Characterization“. *Materials Science* 10, 255-258 (2004).

Ardizzone, S.; Carugati, A.; Trassati, S.: „Properties of Thermally Prepared Iridium Dioxide Electrodes“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 126, 287-292 (1981).

Ask, P.; Öberg, P.Å.; Ödman, S.; Tenland, T.; Skogh, M.: „ECG electrodes. A study of electrical and mechanical long-term properties“. *Acta Anaesthesiologica Scandinavica* 23, 189-206 (1979).

Asplund, M.; von Holst, H.; Inganäs, O.: „Composite biomolecule/PEDOT materials for neural electrodes“. *Biointerphases* 3, 83-93 (2008).

Axisa, F.; Schmitt, P.M.; Gehin, C.; Delhomme, G.; McAdams, E.; Dittmar, A.: „Flexible Technologies and Smart Clothing for Citizen Medicine, Home Healthcare, and Disease Prevention“. *IE-EE Transactions on Information Technology in Biomedicine* 9, 325-336 (2005).

Bard, A.J.; Faulkner, L.R.: „Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications“. John Wiley & Sons, New York (1980).

Barisci, J.N.; Murray, P.; Small, C.J.; Wallace, G.G.: „Studies of the Preparation and Analytical Application of Polypyrrole-Coated Microelectrodes for Determination of Aluminum“. *Electroanalysis* 8, 330-335 (1996).

Beard, R.B.; Hung, B.N.; Schmukler, R.: „Biocompatibility Considerations at Stimulating Electrode Interfaces“. *Annals of Biomedical Engineering* 20, 395-410 (1992).

Beebe, X.; Rose, T.L.: „Charge Injection Limits of Activated Iridium Oxide Electrodes with 0.2 ms Pulses in Bicarbonate Buffered Saline“. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 35, 494-495 (1988).

Beutel, H.; Stieglitz, T.; Meyer, J.-U.: „Microflex: A New Technique for Hybrid Integration for Microsystems“. *Proceedings of the 11th Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*, 306-311 (1998)

Biallozor, S.; Kupniewska, A; Jasulajtene, V.: „Properties of electrodes modified with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Pt particles – Part I“. *Bulletin of Electrochemistry* 20, 231-236 (2004).

Biran, R.; Martin, D.C., Tresco, P.A.: „Neuronal cell loss accompanies the brain tissue response to chronically implanted silicon microelectrode arrays“. *Experimental Neurology* 195, 115-126 (2005).

Bizzotto, D.: „Interfacial Electrochemistry“. *Unterlagen zur Vorlesung „Chemistry 517“, Chemistry Department, University of British Columbia“* (2002).

- Blum, R.A.: „An Electronic System for Extracellular Neural Stimulation and Recording“. Dissertation am Georgia Institute of Technology (2007).
- Bobacka, J.; Lewenstam, A.; Ivaska, A.: „Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 489, 17-27 (2000).
- Bockris, J.O'M.; Devanathan, M.A.V.; Müller, K.: „On the Structure of Charged Interfaces“. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* 274, 55-79 (1963).
- Bolz, A.; Rebling, H.; Schaldach, M.: „Grenzflächenaspekte bei der Entwicklung von Stimulations-elektroden“. *Biomedizinische Technik* 36, Ergänzungsband, 181-182 (1991).
- Bolz, A.: „Die Bedeutung der Phasengrenze zwischen alloplastischen Festkörpern und biologischen Geweben für die Elektrostimulation“. Fachverlag Schiele und Schön, Berlin (1995a).
- Bolz, A.; Fröhlich, R.; Schmidt, K.; Schaldach, M.: „Effect of smooth, porous and fractal surface structure on the properties of an interface“. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 6, 844-848 (1995b).
- Bolz, A.; Urbaszek, W.: „Technik in der Kardiologie“. Springer, Berlin, Heidelberg (2002).
- Bott, D.C.: „Structural Basis for Semiconducting and Metallic Polymers“. In „Handbook of Conducting Polymers Vol. 2“ (Hrsg.: Skotheim, T.A.), Marcel Dekker Inc., New York, S. 1191-1232 (1986).
- Bouzakis, K.-D.; Asimakopoulos, A.; Michailidis, N.; Kompogiannis, S.; Maliaris, G.; Giannopoulos, G.; Pavlidou, E.; Erkens, G.: „The inclined impact test, an efficient method to characterize coatings' cohesion and adhesion properties“. *Thin Solid Films* 469-470, 254-262 (2004).
- Brédas, J.L.: „Electronic Structure of Highly Conducting Polymers“. In „Handbook of Conducting Polymers Vol. 2“ (Hrsg.: Skotheim, T.A.), Marcel Dekker Inc., New York, S. 859-913 (1986).
- Bruice, P.Y.: „Organic Chemistry“. 4. Auflage, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey (2004).
- Brummer, S.B.; Turner, M.J.: „Electrical Stimulation with Pt Electrodes: I – A Method for Determination of ‚Real‘ Electrode Areas“, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 24, 436-439 (1977).
- Brun Del Re, R.; Batkin, I.: „Enhanced Pickup-Electrode“. Patent-Nr. WO02065905 (2002).
- Burtscher, L.: „Electrical and mechanical properties of carbon nanotubes“. Forschungsbericht, Heriot-Watt-Universität Edinburgh (2005).
- Cameron, T.: „Safety and efficacy of spinal cord stimulation for the treatment of chronic pain: a 20 year literature review“. *Journal of Neurosurgery* 100, 254-267 (2004).
- Campbell, P.K.; Jones, K.E.; Huber, R.J.; Horch, K.W.; Normann, R.A.: „A silicon-based, three-dimensional neural interface: manufacturing processes for an intracortical electrode array“. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 38, 758-768 (1991).
- Catrysse, M.; Puers, R.; Hertleer, C.; Van Langenhove, L.; van Egmond, H.; Matthys, D.: „Towards the integration of textile sensors in a wireless monitoring suit“. *Sensors and Actuators A* 114, 302-311 (2004).

- Chang, J.H.; Park, J.; Pak, Y.K.; Pak, J.J.: „Fitting Improvement Using a New Electrical Circuit Model for the Electrode-Electrolyte Interface“. Proceedings of the 3rd International IEEE EMBS Conference on Neural Engineering, 572-574 (2007).
- Chapman, D.L.: „A contribution to the theory of electrocapillarity“. Philosophical Magazine 25, 475-481 (1913).
- Chen, Z.; Meng, H.; Xing, G.; Chen, C.; Zhao, Y.: „Toxicological and biological effects of nanomaterials“. International Journal of Nanotechnology 4, 179-196 (2007).
- Choi, J.H.; Lee, M.; Kim, J.-H.; Shin, H.-S.: „A Flexible Multichannel Electrode for Mouse Brain and its Application to Mouse EEG“. Proceedings of the NFSI-ICFBI 2007, 230-231 (2007).
- Clarke, T.C.; Scott, J.C.; Street, G.B.: „Magic Angle Spinning NMR of Conducting Polymers“. IBM Journal of Research and Development 27, 313-320 (1983).
- Cogan, S.F.: „Microelectrode coatings for neural stimulation and recording“. Proceedings of the 25th Annual International Conference of the IEEE EMBS, 3798-3801 (2003).
- Cogan, S.F.; Plante, T.D.; Ehrlich, J.: „Sputtered iridium oxide films (SIROFs) for low-impedance neural stimulation and recording electrodes“. Proceedings of the 26th Annual International Conference of the IEEE EMBS, 4153-4156 (2004).
- Cogan, S.F.; Troyk, P.R.; Ehrlich, J.; Plante, T.D.: „In Vitro Comparison of the Charge-Injection Limits of Activated Iridium Oxide (AIROF) and Platinum-Iridium Microelectrodes“. IEEE Transactions on Biomedical Engineering 52, 1612-1614 (2005).
- Cogan, S.F.; Troyk, P.R.; Ehrlich, J.; Plante, T.D.; Detlefsen, D.E.: „Potential-Biased, Asymmetric Waveforms for Charge-Injection With Activated Iridium Oxide (AIROF) Neural Stimulation Electrodes“. IEEE Transactions on Biomedical Engineering 53, 327-332 (2006a).
- Cogan, S.F.: „In vivo and in vitro difference in the charge-injection and electrochemical properties of iridium oxide electrodes“. Proceedings of the 28th Annual International Conference of the IEEE EMBS, 882-885 (2006b).
- Cogan, S.F.: „Neural Stimulation and Recording Electrodes“. Annual Review of Biomedical Engineering 10, 275-309 (2008).
- Cooper, R.; Osselton, J.W.; Shaw, J.C.: „Elektroenzephalographie – Technik und Methoden“. 3. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York (1984).
- Cooper, J.C.; Hämmerle, M.; Schuhmann, W.; Schmidt, H.L.: „Selectivity of conducting polymer electrodes and their application in flow injection analysis of amino acids“. Biosensors and Bioelectronics 8, 65-74 (1993).
- Cui, X.; Hetke, J.F.; Wiler, J.A.; Anderson, D.J.; Martin, D.C.: „Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PSS on multichannel neural probes“. Sensors and Actuators A 93, 8-18 (2001a).
- Cui, X.; Lee, V.A.; Raphael, Y.; Wiler, J.A.; Hetke, J.F.; Anderson, D.J.; Martin, D.C.: „Surface modification of neural recording electrodes with conducting polymer/biomolecule blends“. Journal of Biomedical Materials Research 56, 261-272 (2001b).
- Cui, X.; Martin, D.C.: „Fuzzy gold electrodes for lowering impedance and improving adhesion with electrodeposited conducting polymer films“. Sensors and Actuators A 103, 384-394 (2003a).

- Cui, X.; Martin, D.C.: „Electrochemical deposition and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on neural microelectrode arrays“. *Sensors and Actuators B* 89, 92-102 (2003b).
- Cui, X.; Wiler, J.; Dzaman, M.; Altschuler, R.A.; Martin, D.C.: „In vivo studies of polypyrrole/peptide coated neural probes“. *Biomaterials* 24, 777-787 (2003c).
- Cui, X.T.; Zhou, D.D.: „Poly (3-4-Ethylenedioxythiophene) for Chronic Neural Stimulation“. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering* 15, 502-508 (2007).
- Daikhin, L.I.; Kornyshev, A.A.; Urbakh, M.: „Double-layer capacitance on a rough metal surface“. *Physical Review E* 53, 6192-6199 (1996).
- De Rossi, D.; Carpi, F.; Lorussi, F.; Mazzoldi, A.; Paradiso, R.; Scilingo, E.P.; Tognetti, A.: „Electroactive Fabrics and Wearable Biomonitoring Devices“. *AUTEX Research Journal* 3, 180-185 (2003).
- Diaz, A.F.; Castillo, J.I.; Logan, J.A.; Lee, W.Y.: „Electrochemistry of conducting polypyrrole films“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 129, 115-132 (1981).
- Diaz, A.F.; Bargon, J.: „Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers“. In „Handbook of Conducting Polymers Vol. 1“ (Hrsg.: Skotheim, T.A.), Marcel Dekker Inc., New York, S. 81-115 (1986).
- Donaldson, N.; Donaldson, P.E.K.: „When are actively balanced biphasic („Lilly“) stimulating pulses necessary in a neurological prosthesis? I. Historical background; Pt resting potential; Q studies“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 24, 41-49 (1986).
- Donaldson, P.E.K.: „Aspects of silicone rubber as an encapsulant for neurological prostheses – Part 1: Osmosis“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 29, 34-39 (1991).
- Dong, H.; Li, C.-M.; Zhang, Y.-F.; Cao, X.-D.; Gan, Y.: „Screen-printed microfluidic device for electrochemical immunoassay“. *Lab on a Chip* 7, 1752-1758 (2007).
- Du, C.; Pan, N.: „High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition“. *Nanotechnology* 17, 5314-5318 (2006).
- Elliott, C.M.; Kopelove, A.B.; Albery, W.J.; Chen, Z.: „Nonaqueous Electrochemistry of Polypyrrole/Polystyrenesulfonate Composite Films: Voltammetric, Coulometric, EPR, and Ac Impedance Studies“. *Journal of Physical Chemistry* 95, 1743-1747 (1991).
- Elliott, J.M.; Attard, G.S.; Bartlett, P.N.; Coleman, N.R.B.; Merckel, D.A.S.; Owen, J.R.: „Nanostructured Platinum (H₂-ePt) Films: Effects of Electrodeposition Conditions on Film Properties“. *Chemistry of Materials* 11, 3602-3609 (1999).
- Elliott, J.M.; Owen, J.R.: „Electrochemical impedance characterisation of a nanostructured (mesoporous) platinum film“. *Physical Chemistry, Chemical Physics* 2, 5653-5659 (2000).
- Ellis, J.R.: „Commercial Applications of Intrinsically Conducting Polymers“. In „Handbook of Conducting Polymers Vol. 1“ (Hrsg.: Skotheim, T.A.), Marcel Dekker Inc., New York, S. 489-499 (1986).
- Ende, D.; Mangold, K.-M.: „Impedanzspektroskopie“. *Chemie in unserer Zeit* 27, 134-140 (1993).
- Erickson, L.C.; Westergård, R.; Wiklund, U.; Axén, N.; Hawthorne, H.M.; Hogmark, S.: „Cohesion in plasma-sprayed coatings – a comparison between evaluation methods“. *Wear* 214, 30-37 (1998).

- Feleki, Z.; Keller, B.; Magyari, E.: „Incommensurability effects on the specific surface area of nanoporous bodies“. *Chemical Physics Letters* 353, 396-399 (2002).
- Feltham, A.M.; Spiro, M.: „Platinized Platinum Electrodes“. *Chemical Reviews* 71, 177-193 (1971).
- Ferris, C.D.: „Introduction to Bioelectrodes“. Plenum Press, New York, London (1974).
- Fletcher, S.: „An electrical model circuit that reproduces the behaviour of conducting polymer electrodes in electrolyte solutions“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 337, 127-145 (1992).
- Fletcher, S.: „Contribution to the Theory of Conducting-polymer Electrodes in Electrolyte Solutions“. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89, 311-320 (1993).
- Franks, W.; Schenker, I.; Schmutz, P.; Hierlemann, A.: „Impedance Characterization and Modeling of Electrodes for Biomedical Applications“. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 52, 1295-1302 (2005).
- Fricke, H.: „The theory of electrolytic polarization“. *Philosophical Magazine* 14, 310-318 (1932).
- Garner, B.; Georgevich, A.; Hodgson, A.J.; Liu, L.; Wallace, G.G.: „Polypyrrole-heparin composites as stimulus-responsive substrates for endothelial cell growth“. *Journal of Biomedical Materials Research* 44, 121-129 (1999).
- Geddes, L.A.; Baker, L.E.; Moore, A.G.: „Optimum Electrolytic Chloriding of Silver Electrodes“. *Medical & Biological Engineering* 7, 49-56 (1969).
- Geddes, L.A.; Da Costa, C.P.; Wise, G.: „The Impedance of Stainless-Steel Electrodes“. *Medical & Biological Engineering* 9, 511-521 (1971).
- Geddes, L.A.: „Historical Evolution of Circuit Models for the Electrode-Electrolyte Interface“. *Annals of Biomedical Engineering* 26, 1-14 (1997).
- Geddes, L.A., Roeder, R.: „Measurement of the Direct-Current (Faradic) Resistance of the Electrode-Electrolyte Interface for Commonly Used Electrode Materials“. *Annals of Biomedical Engineering* 29, 181-186 (2001).
- Geddes, L.A.; Roeder, R.: „Criteria for the selection of materials for implanted electrodes“. *Annals of Biomedical Engineering* 31, 879-890 (2003).
- George, P.M.; Lyckman, A.W.; LaVan, D.A.; Hegde, A.; Leung, Y.; Avasare, R.; Testa, C.; Alexander, P.M.; Langer, R.; Sur, M.: „Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics“. *Biomaterials* 26, 3511-3519 (2005).
- Glikson, M.; Hayes, D.L.: „Cardiac Pacing – A Review“. *Medical Clinics of North America* 85, 369-421 (2001).
- Godin, D.T.; Parker, P.A.; Scott, R.N.: „Noise characteristics of stainless-steel surface electrodes“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 29, 585-590 (1991).
- Gottesfeld, S.; McIntyre, J.D.E.: „Electrochromism in Anodic Iridium Oxide Films“. *Journal of the Electrochemical Society* 126, 742-750 (1979).
- Gouy, M.: „Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte“. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 9, 457-468 (1910).

- Grahame, D.C.: „The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity“. *Chemical Reviews* 41, 441-501 (1947).
- Grill, W.M.; Mortimer, J.T.: „Neural and connective tissue response to long-term implantation of multiple contact nerve cuff electrodes“. *Journal of Biomedical Materials Research* 50, 215-226 (2000).
- Griss, P.; Enoksson, P.; Tolvanen-Laakso, H.K.; Meriläinen, P.; Ollmar, S.; Stemme, G.: „Micro-machined Electrodes for Biopotential Measurements“. *Journal of Microelectromechanical Systems* 10, 10-16 (2001).
- Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J.R.: „Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its Derivatives: Past, Present, and Future“. *Advanced Materials* 12, 481-494 (2000).
- Grubbs, D.S.; Worley, D.S.: „New technique for reducing the impedance of silver-silver chloride electrodes“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 21, 232-234 (1983).
- Gruetzmann, A.; Hansen, S.; Müller, J.: „Novel dry electrodes for ECG monitoring“. *Physiological Measurement* 28, 1375-1390 (2007).
- Guenther, E.; Troger, B.; Schlosshauer, B.; Zrenner, E.: „Long-term survival of retinal cell cultures on retinal implant materials“. *Vision Research* 39, 3988-3994 (1999).
- Guimard, N.K.; Gomez, N.; Schmidt, C.E.: „Conducting polymers in biomedical engineering“. *Progress in Polymer Science* 32, 876-921 (2007).
- Hanna, S.; Leising, G.; Beutl, M.; Haase, A.; Reitzer, R.: „Nanotechnology in PCB Fabrication“. *OnBoard Technology* November 2003, 14-18 (2003).
- Harland, C.J.; Clark, T.D.; Prance, R.J.: „Electric potential probes – new directions in the remote sensing of the human body“. *Measurement Science & Technology* 13, 163-169 (2002).
- Hauf, G.: „Elektrisch leitfähige Kunststoffe“. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 23, 157-161 (1992).
- Heine, W.; Conant, K.; Griffin, J.W.; Höke, A.: „Transplanted neural stem cells promote axonal regeneration through chronically denervated peripheral nerves“. *Experimental Neurology* 189, 231-240 (2004).
- Helmholtz, H.: „Studien über elektrische Grenzschichten“. *Annalen der Physik und Chemie* 7, 337-382 (1879).
- Henze, D.A.; Borhegyi, Z.; Csicsvari, J.; Mamiya, A.; Harris, K.D.; Buzsáki, G.: „Intracellular Features Predicted by Extracellular Recordings in the Hippocampus In Vivo“. *Journal of Neurophysiology* 84, 390-400 (2000).
- Hering, E.; Martin, R.; Stohrer, M.: „Atom- und Kernphysik“. In „Physik für Ingenieure“, 4. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf (1992).
- Herold, M.; Gmeiner, J.; Rieß, W.; Schworer, M.: „Tailoring of the electrical and optical properties of poly(p-phenylene vinylene)“. *Synthetic Metals* 76, 109-112 (1996).
- Heywang, G.; Jonas, F.; Heinze, J.; Dietrich, M.: „Polythiophenes, process for their preparation and their use“. Patent-Nr. DE3843412 (1990).

- Hill, J.W.; Petrucci, R.H.: „General Chemistry: An Integrated Approach“. 3. Auflage, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey (2001).
- Hoffmann, K.-P.; Dehm, J. (Hrsg.): „Mikrosysteme in der Medizin – Studie zum Anwendungsfeld Neuroprothetik“. VDE, Frankfurt (2005a).
- Hoffmann, K.-P.; Ruff, R.: „Development of a measurement device to characterise surface electrodes for a 24-7 monitoring“. *Biomedizinische Technik* 50 (Ergänzungsband 1), 437-438 (2005b).
- Hoffmann, K.-P.; Koch, K.P.; Dörge, T.; Micera, S.: „New technologies in manufacturing of different implantable microelectrodes as an interface to the peripheral nervous system“, *Proceedings of the 1st IEEE/RAS-EMBS International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics*, 414-419 (2006).
- Hoffmann, K.-P.: „Biosignale erfassen und verarbeiten“. In „*Medizintechnik*“ (Hrsg.: Kramme, R.), 3. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, S. 617-638 (2007a).
- Hoffmann, K.-P.; Carrozza, M.C.; Micera, S.; Koch, K.P.; Yoshida, K.; Ruff, R.: „Die fühlende Handprothese – ein Projekt mit Zukunft“. *Orthopädie-Technik* 8/07, 564-570 (2007b).
- Hoffmann, K.-P.; Ruff, R.: „Flexible dry surface electrodes for ECG long-term monitoring“. *Proceedings of the 29th Annual International Conference of the IEEE EMBS*, 5739-5742 (2007c).
- Hoffmann, K.-P.; Poppendieck, W.: „New Aspects in Hand Prosthetics“. *mstnews* 04/08, 16-18 (2008).
- Hofmann, S.; Kleinsorge, B.; Ducati, C.; Ferrari, A.C.; Robertson, J.: „Low-temperature plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes“. *Diamond and Related Materials* 13, 1171-1176 (2004).
- Hsueh, C.C.; Brajter-Toth, A.: „Electrochemical Preparation and Analytical Applications of Ultrathin Overoxidized Polypyrrole Films“. *Analytical Chemistry* 66, 2458-2464 (1994).
- Hvims, H.; Rønsberg, H.: „Polymer Bonding“. In „*The Nordic Electronics Packaging Guideline*“, Kapitel C, <http://www.extra.ivf.se/ngl> (2002).
- Ignatius, M.J.; Sawhney, N.; Gupta, A.; Thibadeau, B.M.; Monteiro, O.R.; Brown, L.G.: „Bioactive surface coatings for nanoscale instruments: Effects on CNS neurons“. *Journal of Biomedical Materials Research* 40, 264-274 (1998).
- Iijima, S.: „Helical microtubules of graphitic carbon“. *Nature* 354, 56-58 (1991).
- Ilic, B.; Czapski, D.; Neuzil, P.; Stanczyk, T.; Blough, J.; Maclay, G.J.: „Preparation and characterization of platinum black electrodes“. *Journal of Materials Science* 35, 3447-3457 (2000).
- Ishijima, M.: „Cardiopulmonary monitoring by textile electrodes without subject-awareness of being monitored“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 35, 685-690 (1997).
- Ito, Y.: „Surface micropatterning to regulate cell functions“. *Biomaterials* 20, 2333-2342 (1999).
- Ivorra, A.; Gómez, R.; Noguera, N.; Villa, R.; Sola, A.; Palacios, L.; Hotter, G.; Aguiló, J.: „Minimally invasive silicon probe for electrical impedance measurements in small animals“. *Biosensors and Bioelectronics* 19, 391-399 (2003).

- Janders, M.; Egert, U.; Stelzle, M.; Nisch, W.: „Novel thin-film titanium nitride micro-electrodes with excellent charge transfer capability for cell stimulation and sensing applications“. Proceedings of the 18th Annual International Conference of the IEEE EMBS, 1191-1193 (1996).
- Janssen, F.J.J.; van Ijzendoorn, L.J.; Schoo, H.F.M.; Sturm, J.M.; Andersson, G.G.; Denier van der Gon, A.W.; Brongersma, H.H.; de Voigt, M.J.A.: „Degradation effects in poly para-phenylene vinylene derivatives due to controlled oxygen exposure“. *Synthetic Metals* 131, 167-174 (2002).
- Jarrett, M.E.; Mowatt, G.; Glazener, C.M.; Fraser, C.; Nicholls, R.J.; Grant, A.M.; Kamm, M.A.: „Systematic review of sacral nerve stimulation for faecal incontinence and constipation“. *British Journal of Surgery* 91, 1559-1569 (2004).
- Jayashree, R.S.; Spendelow, J.S.; Yeom, J.; Rastogi, C.; Shannon, M.A.; Kenis, P.J.A.: „Characterization and application of electrodeposited Pt, Pt/Pd, and Pd catalyst structures for direct formic acid micro fuel cells“. *Electrochimica Acta* 50, 4674-4682 (2005).
- Jin, S.; Cong, S.; Xue, G.; Xiong, H.; Mansdorf, B.; Cheng, S.Z.D.: „Anisotropic Polythiophene Films with High Conductivity and Good Mechanical Properties via a New Electrochemical Synthesis“. *Advanced Materials* 14, 1492-1496 (2002).
- Kam, L.; Shain, W.; Turner, J.N.; Bizios, R.: „Selective adhesion of astrocytes to surfaces modified with immobilized peptides“. *Biomaterials* 23, 511-515 (2002).
- Kanani, N.: „Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice“. Elsevier, Amsterdam, S. 240-242 (2004).
- Karabulut, H.: „Angewandte Thiophenderivate: Schichtprozesse und Einsatz in elektronischen Bauteilen“. Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2004).
- Kelliher, E.M.; Rose, T.L.: „Charge Utilization in Anodic Rhodium Oxide Films Pulsed in Carbonate-Buffered Saline“. *Journal of the Electrochemical Society* 136, 1765-1768 (1989).
- Kim, H.; Subramanian, N.P.; Popov, B.N.: „Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition“. *Journal of Power Sources* 138, 14-24 (2004a).
- Kim, K.K.; Lim, Y.K.; Park, K.S.: „The Electrically Non-contacting ECG Measurement on the Toilet Seat Using the Capacitively-coupled Insulated Electrodes“. Proceedings of the 26th Annual International Conference of the IEEE EMBS, 2375-2478 (2004b).
- Kim, Y.-T.; Hitchcock, R.W.; Bridge, M.J.; Tresco, P.A.: „Chronic response of adult rat brain tissue to implants anchored to the skull“. *Biomaterials* 25, 2229-2237 (2004c).
- Kim, D.-H.; Richardson-Burns, S.M.; Hendricks, J.L.; Sequera, C.; Martin, D.C.: „Effect of Immobilized Nerve Growth Factor on Conductive Polymers: Electrical Properties and Cellular Response“. *Advanced Functional Materials* 17, 79-86 (2007).
- Kipke, D.R.; Vetter, R.J.; Williams, J.C.; Hetke, J.F.: „Silicon-Substrate Intracortical Microelectrode Arrays for Long-Term Recording of Neuronal Spike Activity in Cerebral Cortex“. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering* 11, 151-155 (2003).
- Kirchner, V.: „Elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen“. Dissertation im Fachbereich Chemie, Biologie, Pharmazie der Freien Universität Berlin (2002).

- Kirihara, S.; Takeda, M.W.; Sakoda, K.; Honda, K.; Miyamoto, Y.: „Strong localization of microwave in photonic fractals with Menger-sponge structure“. *Journal of the European Ceramic Society* 26, 1861-1864 (2006).
- Kirstein, T.; Lawrence, M.; Tröster, G.: „Functional Electrical Stimulation (FES) with Smart Textile Electrodes“. *Proceedings of the Wearable Systems of e-Health Workshop, Pisa* (2003).
- Kmecko, T.; Hughes, G.; Cauller, L.; Lee, J.-B.; Romero-Ortega, M.: „Nanocomposites for Neural Interfaces“. *Materials Research Society Symposium Proceedings 926E, 0926-CC04-06* (2006).
- Koch, K.P.; Ramachandran, A.; Poppendieck, W.; Feili, D.; Hoffmann, K.-P.: „Polymer-Based Implantable Electrodes: State of the Art and Future Prospects“. *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 926* (2006).
- Koch, K.P.; Poppendieck, W.: „Gewebeschonendes Instrument zur Stimulation und/oder Ableitung von bioelektrischen Signalen“. *Patent-Nr. DE102007020377A1* (2008).
- Koch, K.P.; Poppendieck, W.; Thielecke, H.: „Vorrichtung zum langsamen Durchdringen einer biologischen Barriere oder eines biologischen Gewebes mit einem spitzen Objekt“. *Patent-Nr. DE102007020376B4* (2009).
- Kortüm, G.: „Lehrbuch der Elektrochemie“. 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1966).
- Köster, O.; Schuhmann, W.; Vogt, H.; Mokwa, W.: „Quality control of ultra-microelectrode arrays using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electrochemical microscopy“. *Sensors and Actuators B* 76, 573-581 (2001).
- Kovacs, G.T.A.: „Introduction to the Theory, Design, and Modeling of Thin-Film Microelectrodes for Neural Interfaces“. In „Enabling Technologies for Cultured Neural Networks“ (Hrsg.: Stenger, D.A.; McKenna, T.M.), Academic Press, San Diego, S. 121-165 (1994).
- Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E.: „C₆₀: Buckminsterfullerene“. *Nature* 318, 162-163 (1985).
- Kvarnström, C.; Ivaska, A.: „An electrochemical study of poly(paraphenylene) in conductive polymer bilayer electrodes“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421, 67-78 (1997).
- Landis, D.M.D.: „The Early Reactions of Non-Neuronal Cells to Brain Injury“. *Annual Review of Neuroscience* 17, 133-151 (1994).
- Lang, U.; Reichen, M.; Dual, J.: „Fabrication of a tensile test for polymer micromechanics“. *Microelectronic Engineering* 83, 1182-1184 (2006).
- Łapkowski, M.; Pron, A.: „Electrochemical oxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) – ‚in situ‘ conductivity and spectroscopic investigations“. *Synthetic Metals* 110, 79-83 (2000).
- Loeb, G.E.; Walker, A.E.; Uematsu, S.; Königsmark, B.W.: „Histological Reaction to Various Conductive and Dielectric Films Chronically Implanted in the Subdural Space“. *Journal of Biomedical Materials Research* 11, 195-210 (1977).
- Lovell, N.H.; Hallum, L.E.; Chen, S.; Dokos, S.; Byrnes-Preston, P.; Green, R.; Poole-Warren, L.; Lehmann, T.; Suaning, G.J.: „Advances in Retinal Neuroprosthetics“. In „Handbook of Neural Engineering“ (Hrsg.: Akay, M.), IEEE Press, Piscataway, S. 337-356 (2007).

- Lu, P.; Jones, L.L.; Snyder, E.Y.; Tuszynski, M.H.: „Neural stem cells constitutively secrete neurotrophic factors and promote extensive host axonal growth after spinal cord injury“. *Experimental Neurology* 181, 115-129 (2003).
- Ludwig, K.A.; Uran, J.D.; Yang, J.; Martin, D.C.; Kipke, D.R.: „Chronic neural recordings using silicon microelectrode arrays electrochemically deposited with a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) film“. *Journal of Neural Engineering* 3, 59-70 (2006).
- Macdonald, J.R. (Hrsg.): „Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems“. John Wiley & Sons, New York (1987).
- Maher, M.P.; Pine, J.; Wright, J.; Tai, Y.-C.: „The neurochip: a new multielectrode device for stimulating and recording from cultured neurons“. *Journal of Neuroscience Methods* 87, 45-56 (1999).
- Mailley, S.; Hyland, M.; Mailley, P.; McLaughlin, J.A.; McAdams, E.T.: „Thin film platinum cuff electrodes for neurostimulation: in vitro approach of safe neurostimulation parameters“. *Bioelectrochemistry* 63, 359-364 (2004).
- Malinauskas, A.: „Chemical deposition of conducting polymers“. *Polymer* 42, 3957-3972 (2001).
- Marrese, C.A.: „Preparation of Strongly Adherent Platinum Black Coatings“. *Analytical Chemistry* 59, 217-218 (1987).
- Mathur, S.; Sivakov, V.; Shen, H.; Barth, S.; Cavelius, C.; Nilsson, A.; Kuhn, P.: „Nanostructured films of iron, tin and titanium oxides by chemical vapor deposition“. *Thin Solid Films* 502, 88-93 (2006).
- Mathur, S.; Barth, S.; Werner, U.; Hernandez-Ramirez, F.; Romano-Rodriguez, A.: „Chemical Vapor Growth of One-dimensional Magnetite Nanostructures“. *Advanced Materials* 20, 1550-1554 (2008).
- Matsukawa, K.; Komine, H.; Tsuchimochi, H.; Murata, J.; Yonezawa, Y.; Kondo, K.; Seki, Y.: „Implantable Microelectrodes with New Electro-Conductive Materials for recording Sympathetic Neural Discharge“. *Japanese Journal of Physiology* 53, 61-64 (2003).
- Mayer, S.; Geddes, L.A.; Bourland, J.D.; Ogborn, L.: „Faradic Resistance of the Electrode/Electrolyte Interface“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 30, 538-542 (1992).
- McAdams, E.T.; Jossinet, J.: „Physical interpretation of Schwan's limit voltage of linearity“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 32, 126-130 (1994).
- McAdams, E.T.; Jossinet, J.: „Nonlinear transient response of electrode-electrolyte interfaces“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 38, 427-432 (2000).
- McCoy, H.N.; Moore, W.C.: „Organic Amalgams: Substances with Metallic Properties Composed in Part of Non-Metallic Elements“. *Journal of the American Chemical Society* 33, 273-274 (1911).
- Meredith, P.; Riesz, J.; Giacomantonio, C.; Subianto, S.; Will, G.; Micolich, A.; Powell, B.: „The Melanins – A Class of Bio-organic Conductor“. *Proceedings of the International Conference on Synthetic Metals, Wollongong* (2004).
- Merrill, D.R.; Bikson, M.; Jefferys, J.G.R.: „Electrical stimulation of excitable tissue: design of efficacious and safe protocols“. *Journal of Neuroscience Methods* 141, 171-198 (2005).

- Meyer, R.D.; Cogan, S.F.; Nguyen, T.H.; Rauh, R.D.: „Electrodeposited Iridium Oxide for Neural Stimulation and Recording Electrodes“. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering* 9, 2-11 (2001).
- Meyer, J.-U.: „Retina implant – a bioMEMS challenge“. *Sensors and Actuators A* 97-98, 1-9 (2002).
- Meyer-Waarden, K.: „Bioelektrische Signale und ihre Ableitverfahren“. Schattauer Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, New York (1985).
- Mittal, K.L. (Hrsg.): „Adhesion Measurement of Films and Coatings“. Brill Academic Publishers, Boston (1995).
- Mortimer, J.T.; Bhadra, N.: „Peripheral Nerve and Muscle Stimulation“. In „Neuroprosthetics: Theory and Practice“ (Hrsg.: Horch, K.W.; Dhillon, G.S.), World Scientific, Hackensack, New Jersey, S. 638-682 (2004).
- Mühlau, G. (Hrsg.): „Neuroelektrodiagnostik. Eine Einführung“. Gustav Fischer Verlag, Jena (1990).
- Navarro, X.; Krüger, T.B.; Lago, N.; Micera, S.; Stieglitz, T.; Dario, P.: „A critical review of interfaces with the peripheral nervous system for the control of neuroprostheses and hybrid bionic systems“. *Journal of the Peripheral Nervous System* 10, 229-258 (2005).
- Newman, J.: „Resistance for Flow of Current to a Disk“. *Journal of the Electrochemical Society* 113, 501-502 (1966).
- Nguyen, P.T.: „Korrosionsschutz von Eisenwerkstoffen durch intrinsisch leitfähige Polymere“. Dissertation an der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden (2003).
- Norlin, A.; Pan, J.; Leygraf, C.: „Investigation of interfacial capacitance of Pt, Ti and TiN coated electrodes by electrochemical impedance spectroscopy“. *Biomolecular Engineering* 19, 67-71 (2002).
- Onaral, B.; Schwan, H.P.: „Linear and nonlinear properties of platinum electrode polarisation. Part 1: frequency dependence at very low frequencies“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 20, 299-306 (1982).
- Ottenbacher, J.; Römer, S.; Kunze, C.; Großmann, U.; Stork, W.: „Integration of a Bluetooth Based ECG System into Clothing“. *Proceedings of the 8th International Symposium on Wearable Computers*, 186-187 (2004).
- Ourednik, J.; Ourednik, V.; Lynch, W.P.; Schachner, M.; Snyder, E.Y.: „Neural stem cells display an inherent mechanism for rescuing dysfunctional neurons“. *Nature Biotechnology* 20, 1103-1110 (2002).
- Paczosa, B.; Blaz, T.; Migdalski, J.; Lewenstam, A.: „Conducting Polymer Films as Model Biological Membranes. Electrochemical and Ion-Exchange Properties of PPy and PEDOT Films Doped with Heparin“. *Polish Journal of Chemistry* 78, 1543-1552 (2004).
- Parashkov, R.; Becker, E.; Ginev, G.; Riedl, T.; Brandes, M.; Johannes, H.-H.; Kowalsky, W.: „Organic vertical-channel transistors structured using excimer laser“. *Applied Physics Letters* 85, 5751-5753 (2004).
- Park, S.M.; Yoo, J.S.: „Electrochemical impedance spectroscopy for better electrochemical measurements“. *Analytical Chemistry* 75, 455A-461A (2003).

- Perlmutter, J.S.; Mink, J.M.: „Deep Brain Stimulation“. *Annual Review of Neuroscience* 29, 229-257 (2006).
- Pickup, P.G.: „Electrochemistry of Electronically Conducting Polymers“. In „Modern Aspects of Electrochemistry 33“ (Hrsg.: White, R.E.; Bockris, J.O.; Conway, B.E.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, S. 549-597 (1999).
- Pietronero, L.: „Ideal conductivity of carbon π polymers and intercalation compounds“. *Synthetic Metals* 8, 225-232 (1983).
- Pluchino, S.; Zanutti, L.; Rossi, B.; Brambilla, E.; Ottoboni, L.; Salani, G.; Martinello, M.; Cattalini, A.; Bergami, A.; Furlan, R.; Comi, G.; Constantin, G.; Martino, G.: „Neurosphere-derived multipotent precursors promote neuroprotection by an immunomodulatory mechanism“. *Nature* 436, 266-271 (2005).
- Polikov, V.S.; Tresco, P.A.; Reichert, W.M.: „Response of brain tissue to chronically implanted neural electrodes“. *Journal of Neuroscience Methods* 148, 1-18 (2005).
- Popkirov, G.S.; Barsoukov, E.; Schindler, R.N.: „Investigation of conducting polymer electrodes by impedance spectroscopy during electropolymerization under galvanostatic conditions“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 425, 209-216 (1997).
- Popovic, M.R.; Curt, A.; Keller, T.; Dietz, V.: „Functional electrical stimulation for grasping and walking: indications and limitations“. *Nature* 39, 403-412 (2001).
- Port, J.: „Biomedizinische Technik I+II“. Vorlesungsskript, Institut für Biomedizinische Technik, Universität Stuttgart (2000).
- Pozio, A.; De Francesco, M.; Cemmi, A.; Cardellini, F.; Giorgi, L.: „Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry“, *Journal of Power Sources* 105, 13-19 (2002).
- Prance, R.J.; Debray, A.; Clark, T.D.; Prance, H.; Nock, M.; Harland, C.J.; Clippingdale, A.J.: „An ultra-low-noise electrical-potential probe for human-body scanning“. *Measurement Science & Technology* 11, 291-297 (2000).
- Purcell, E.K.; Seymour, J.P.; Yandamuri, S.; Kipke, D.R.: „In vivo evaluation of a neural stem cell-seeded prosthesis“. *Journal of Neural Engineering* 6, 026005 Epub (2009).
- Ragheb, T.; Geddes, L.A.: „Electrical properties of metallic electrodes“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 28, 182-186 (1990).
- Randles, J.E.B.: „Kinetics of Rapid Electrode Reactions“. *Discussions of the Faraday Society* 1, 11-19 (1947).
- Ramachandran, A.; Schüttler, M.; Lago, N.; Dörge, T.; Koch, K.P.; Navarro, X.; Hoffmann, K.-P.; Stieglitz, T.: „Design, in vitro and in vivo assessment of a multi-channel sieve electrode with integrated multiplexer“, *Journal of Neural Engineering* 3, 114-124 (2006).
- Rehahn, M.: „Elektrisch leitfähige Kunststoffe – Der Weg zu einer neuen Materialklasse“, *Chemie in unserer Zeit* 37, 18-30 (2003).
- Richardot, A.; McAdams, E.T.: „Harmonic Analysis of Low-Frequency Bioelectrode Behavior“. *IEEE Transactions on Medical Imaging* 21, 604-612 (2002).

- Richardson-Burns, S.M.; Hendricks, J.L.; Foster, B.; Povlich, L.K.; Kim, D.-H.; Martin, D.C. „Polymerization of the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) around living neural cells. *Biomaterials* 28, 1539-1552 (2007).
- Robblee, L.S.; Rose, T.L.: „Electrochemical Guidelines for Selection of Protocols and Electrode Materials for Neural Stimulation“. In „Neural Prostheses“ (Hrsg.: Agnew, W.F.; McCreery, D.B.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, S. 25-66 (1990).
- Rodríguez, F.J.; Ceballos, D.; Schüttler, M.; Valero, A.; Valderrama, E.; Stieglitz, T.; Navarro, X.: „Polyimide cuff electrodes for peripheral nerve stimulation“. *Journal of Neuroscience Methods* 98, 105-118 (2000).
- Roncali, J.: „Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications“. *Chemical Reviews* 92, 711-738 (1992).
- Röschenbleck, B.: „Methode zur Bestimmung der Austauschstromdichte“. *Werkstoffe und Korrosion* 12, 427-429 (1961).
- Rose, T.L.; Kelliher, E.M.; Robblee, L.S.: „Assessment of capacitor electrodes for intracortical neural stimulation“. *Journal of Neuroscience Methods* 12, 181-193 (1985).
- Rose, T.L.; Robblee, L.S.: „Electrical Stimulation with Pt Electrodes: VIII – Electrochemically Safe Charge Injection Limits with 0.2 ms Pulses“, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 37, 1118-1120 (1990).
- Roth, H.-K.; Schrödner, M.: „Applikationsfelder organischer Funktionspolymere, Polymeraktoren und Polymertransistoren“. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik* 34, 254-261 (2003).
- Rothschild, W.G.: „Fractals in Heterogeneous Catalysis“. *Catalysis Reviews* 33, 71-107 (1991).
- Runge, F.F.: „Über einige Produkte der Steinkohlendestillation“. *Annalen der Physik* 31, 65-78 (1834).
- Rutten, W.L.C.: „Selective Electrical Interfaces with the Nervous System“. *Annual Review of Biomedical Engineering* 4, 407-452 (2002).
- Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabourand, G.: „The mechanisms of pyrrole electropolymerization“. *Chemical Society Reviews* 29, 283-293 (2000).
- Saurin, M.; Armes, S.P.: „Study of the chemical polymerization of pyrrole onto printed circuit boards for electroplating applications“. *Journal of Applied Polymer Science* 56, 41-50 (1995).
- Schäffer, J.G.: „Die elektrische Medicin oder die Kraft und Wirkung der Electricität in dem menschlichen Körper und dessen Krankheiten, besonders bey gelähmten Gliedern“. J.L. Montag, Regensburg (1766).
- Schirrer, R.; Thepin, P.; Torres, G.: „Water absorption, swelling, rupture and salt release in salt-silicone rubber compounds“. *Journal of Materials Science* 27, 3424-3434 (1992).
- Schmidt, E.M.; McIntosh, J.S.; Bak, M.J.: „Long-term implants of Parylene-C coated microelectrodes“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 26, 96-101 (1988).
- Schmidt, C.E.; Shastri, V.R.; Vacanti, J.P.; Langer, R.: „Stimulation of neurite outgrowth using an electrically conducting polymer“. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 94, 8948-8953 (1997).

- Schroeder, M.J.; Barr, R.E.: „Quantitative analysis of the electroencephalogram during cranial electrotherapy stimulation“. *Clinical Neurophysiology* 112, 2075-2083 (2001).
- Schüttler, M.; Dörge, T.; Wien, S.L.; Becker, S.; Staiger, A.; Hanauer, M.; Kammer, S.; Stieglitz, T.: „Cytotoxicity of Platinum Black“. *Proceedings of the 10th Annual Conference of the International FES Society*, 343-345 (2005).
- Schüttler, M.: „Electrochemical Properties of Platinum Electrodes *in Vitro*: Comparison of Six Different Surface Qualities“. *Proceedings of the 29th Annual International Conference of the IEEE EMBS*, 186-189 (2007).
- Schwan, H.P.: „Linear and Nonlinear Electrode Polarization and Biological Materials“. *Annals of Biomedical Engineering* 20, 269-288 (1992).
- Searle, A.; Kirkup, L.: „A direct comparison of wet, dry and insulating bioelectric recording electrodes“. *Physiological Measurement* 21, 271-283 (2000).
- Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chwan, K.C.; Heeger, A.J.: „Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x“. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 578-580 (1977).
- Speiser, B.: „Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie“. *Chemie in unserer Zeit* 15, 21-26 (1981a).
- Speiser, B.: „Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie“. *Chemie in unserer Zeit* 15, 62-67 (1981b).
- Squires: „Electricity restored vitality“. *Transactions of the Royal Humane Society* 1, 52 (1775).
- Staiger, A.; Schüttler, M.; Stieglitz, T.: „Impedanzsenkung flexibler Mikroelektroden durch galvanische Abscheidung von ‚Pt-Black‘ und Iridiumoxid“. *Biomedizinische Technik* 46 (Ergänzungsband 1), 500-501 (2001).
- Stern, O.: „Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht“. *Zeitschrift für Elektrochemie* 30, 508-516 (1924).
- Stieglitz, T.; Beutel, H.; Schüttler, M.; Meyer, J.-U.: „Micromachined, Polyimide-Based Devices for Flexible Neural Interfaces“. *Biomedical Microdevices* 2, 283-294 (2000).
- Stieglitz, T.: „Restoration of neurological functions by neuroprosthetic technologies: future prospects and trends towards micro- nano-, and biohybrid systems“. *Acta Neurochirurgica Supplement* 97, 435-442 (2007).
- Street, G.B.: „Polypyrrole – From Powders to Plastics“. In „*Handbook of Conducting Polymers Vol. 1*“ (Hrsg.: Skotheim, T.A.), Marcel Dekker Inc., New York, S. 265-291 (1986).
- Sun, H.H.; Onaral, B.: „A Unified Approach to Represent Metal Electrode Polarization“. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 30, 399-406 (1983).
- Sun, J.; Zhou, S.; Hou, P.; Yang, Y.; Weng, J.; Li, X.; Li, M.: „Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles“. *Journal of Biomedical Materials Research A* 80, 333-341 (2007).
- Sun, C.; Lu, W.; Gao, Y.; Li, J.: „Electrochemiluminescence from Ru(bpy)₃²⁺ immobilized in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate)-poly(vinyl alcohol) composite films“. *Analytica Chimica Acta* 632, 163-167 (2009).

- Suner, S.; Fellows, M.R.; Vargas-Irwin, C.; Nakata, G.K.; Donoghue, J.P.: „Reliability of Signals From a Chronically Implanted, Silicon-Based Electrode Array in Non-Human Primate Primary Motor Cortex“. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering* 13, 524-541 (2005).
- Szamocki, R.; Reculosa, S.; Ravaine, S.; Bartlett, P.N.; Kuhn, A.; Hempelmann, R.: „Tailored Mesostructuring and Biofunctionalization of Gold for Increased Electroactivity“. *Angewandte Chemie International Edition* 45, 1-6 (2006).
- Szarowski, D.H.; Andersen, M.D.; Retterer, S.; Spence, A.J.; Isaacson, M.; Craighead, H.G.; Turner, J.N.; Shain, W.: „Brain responses to micro-machined silicon devices“. *Brain Research* 983, 23-35 (2003).
- Tallgren, P.; Vanhatalo, S.; Kaila, K.; Voipio, J.: „Evaluation of commercially available electrodes and gels for recording of slow EEG potentials“. *Clinical Neurophysiology* 116, 799-806 (2005).
- Tourillon, G.: „Polythiophene and its Derivatives“. In „Handbook of Conducting Polymers Vol. 1“ (Hrsg.: Skotheim, T.A.), Marcel Dekker Inc., New York, S. 293-350 (1986).
- Troyk, P.R.; Detlefsen, D.E.; Cogan, S.F.; Ehrlich, J.; Bak, M.; McCreery, D.B.; Bullara, L.; Schmidt, E.: „Safe charge-injection waveforms for iridium oxide (AIROF) microelectrodes“. *Proceedings of the 26th Annual International Conference of the IEEE EMBS*, 4141-4144 (2004).
- Van Hooren, M.: „Oligomere Modellsysteme elektrisch leitfähiger Copolymere auf Basis von Pyrrol und Thiophen“. Dissertation an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Hannover (1999).
- Waller, A.D.: „A demonstration on man of electromotive changes accompanying the heart's beat“. *Journal of Physiology* 8, 229-234 (1887).
- Wang, K.; Pickering, H.W.; Weil, K.G.: „EQCM studies of the electrodeposition and corrosion of tin-zinc coatings“. *Electrochimica Acta* 46, 3835-3840 (2001).
- Wang, K.; Dai, H.; Fishman, H.A.; Harris, J.S.: „Fabrication of a carbon nanotube protruding electrode array for a retinal prosthesis“. *Proceedings of SPIE* 5718, 22-29 (2005).
- Wang, K.; Fishman, H.A.; Dai, H.; Harris, J.S.: „Neural Stimulation with a Carbon Nanotube Microelectrode Array“. *Nano Letters* 6, 2043-2048 (2006a).
- Wang, G.; Tsai, D.-S.; Huang, Y.-S.; Korotcov, A.; Yeh, W.-C.; Susanti, D.: „Selective growth of IrO₂ nanorods using metalorganic chemical vapor deposition“. *Journal of Materials Chemistry* 16, 780-786 (2006b).
- Warburg, E.: „Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom“. *Annalen der Physik und Chemie* 67, 493-499 (1899).
- Weiland, J.D.; Anderson, D.J.: „Chronic Neural Stimulation with Thin-Film, Iridium Oxide Electrodes“. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 47, 911-918 (2000).
- Weiland, J.D.; Anderson, D.J.; Humayun, M.S.: „In Vitro Electrical Properties for Iridium Oxide Versus Titanium Nitride Stimulating Electrodes“. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 49, 1574-1579 (2002).
- Weinman, J.; Mahler, J.: „An Analysis of Electrical Properties of Metal Electrodes“. *Medical & Biological Engineering & Computing* 2, 299-310 (1964).

- Wendt, H.; Riemenschneider, P.: „Ionenadsorption an Elektroden in wäßrigen und nichtwäßrigen Elektrolyten“. *Chemie-Ingenieur-Technik* 50, 250-258 (1978).
- West, A.C.; Newman, J.: „Current Distributions on Recessed Electrodes“. *Journal of the Electrochemical Society* 138, 1620-1625 (1991).
- Whalen, J.J.III.; Weiland, J.D.; Searson, P.C.: „Electrochemical Deposition of Platinum from Aqueous Ammonium Hexachloroplatinate Solution“. *Journal of the Electrochemical Society* 152, C738-C743 (2005).
- Whalen, J.J.III.; Young, J.; Weiland, J.D.; Searson, P.C.: „Electrochemical Characterization of Charge Injection at Electrodeposited Platinum Electrodes in Phosphate Buffered Saline“. *Journal of the Electrochemical Society* 153, C834-C839 (2006).
- White, R.L.; Gross, T.J.: „An Evaluation of the Resistance to Electrolysis of Metals for Use in Biostimulation Microprobes“. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* 21, 487-490 (1974).
- Wildöer, J.W.G.; Venema, L.C.; Rinzler, A.G.; Smalley, R.E.; Dekker, C.: „Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes“. *Nature* 39, 59-62 (1998).
- Williams, D.F.: „On the mechanisms of biocompatibility“. *Biomaterials* 29, 2941-2953 (2008).
- Wise, K.D.; Anderson, D.J.; Hetke, J.F.; Kipke, D.R.; Najafi, K.: „Wireless Implantable Microsystems: High-Density Electronic Interfaces to the Nervous System“. *Proceedings of the IEEE* 92, 76-97 (2004).
- Wolpaw, J.R.; Birbaumer, N.; McFarland, D.J.; Pfurtscheller, G.; Vaughan, T.M.: „Brain-computer interfaces for communication and control“. *Clinical Neurophysiology* 113, 767-791 (2002).
- Yamanaka, K.: „Anodically electrodeposited iridium oxide films (AIROF) from alkaline solutions for electrochromic display devices“. *Japanese Journal of Applied Physics* 28, 632-637 (1989).
- Yamato, H.; Ohwa, M.; Wernet, W.: „Stability of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for biosensor application“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 397, 163-170 (1995).
- Yang, J.; Martin, D.C.: „Microporous conducting polymers on neural microelectrode arrays – I. Electrochemical deposition“. *Sensors and Actuators B* 101, 133-142 (2004).
- Yang, J.; Kim, D.H.; Hendricks, J.L.; Leach, M.; Northey, R.; Martin, D.C.: „Ordered surfactant-templated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) conducting polymer on microfabricated neural probes“. *Acta Biomaterialia* 1, 125-136 (2005).
- Yang, J.; Martin, D.C.: „Impedance spectroscopy and nanoindentation of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coatings on microfabricated neural prosthetic devices“. *Journal of Materials Research* 21, 1124-1132 (2006).
- Yoo, J.S.; Park, S.M.: „An Electrochemical Impedance Measurement Technique Employing Fourier Transform“. *Analytical Chemistry* 72, 2035-2041 (2000).
- Yoon, J.J.; Kim, J.H.; Park, T.G.: „Dexamethasone-releasing biodegradable polymer scaffolds fabricated by a gas-foaming/salt-leaching method“. *Biomaterials* 24, 2323-2329 (2003).
- Yoshida, K.; Pellinen, D.; Rousche, P.; Kipke, D.: „Development of the thin-film longitudinal intrafascicular electrode“. *Proceedings of the 5th Annual Conference of the International FES Society*, 279-281 (2000).

Zeng, F.G.: „Trends in cochlear implants“. Trends in Amplification 8, 1-34 (2004).

Zhu, D.-H.; Wang, L.; Zhang, Y.-T.: „A Non-contact ECG Measurement System for Pervasive Heart Rate Detection“. Proceedings of the 5th International Conference on Information Technology and Application in Biomedicine, 518-519 (2008).

Zykwinska, A.; Domagala, W.; Pilawa, B.; Łapkowski, M.: „Electrochemical overoxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) – PEDOT studied by means of in situ ESR spectroelectrochemistry. Electrochimica Acta 50, 1625-1633 (2005).