

U.Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *Galvanotechnik* **2006**, 3, 676.

## **Neuartiges Primersystem für Eisen und Stahl mit Self-Assembled Monolayers ( SAM ) und leitfähigen Polymeren**

U. Harm, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, and K. Jüttner  
Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.

*Es wird die Bildung von „Self-assembled Monolayers“ (SAM) auf passivierten Stahloberflächen beschrieben. Die dafür synthetisierten organischen Alkyl-Phosphonsäuren enthalten neben einer Phosphonsäure – Ankergruppe verschiedene Thiophen-Kopfgruppen (Mono-, Bi- und Terthiophen). Die SAM-Bildung erfolgt mittels eines kurzen Tauchprozesses in wässrigen Lösungen und wird mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen und elektrochemischen Stromdichte-Potentialkurven nachgewiesen. Die dicht gepackten Bithiophen- und Terthiophen-Kopfgruppen können durch Elektropolymerisation oberhalb eines bestimmten Potentials vernetzt werden, so dass zweidimensionale Schichten aus leitfähigem Polymer entstehen. Diese Schichten könnten als Haftvermittler für organische Beschichtungen und als neuartiges Primersystem für Eisen und Stahl Verwendung finden.*

### **1. Einleitung**

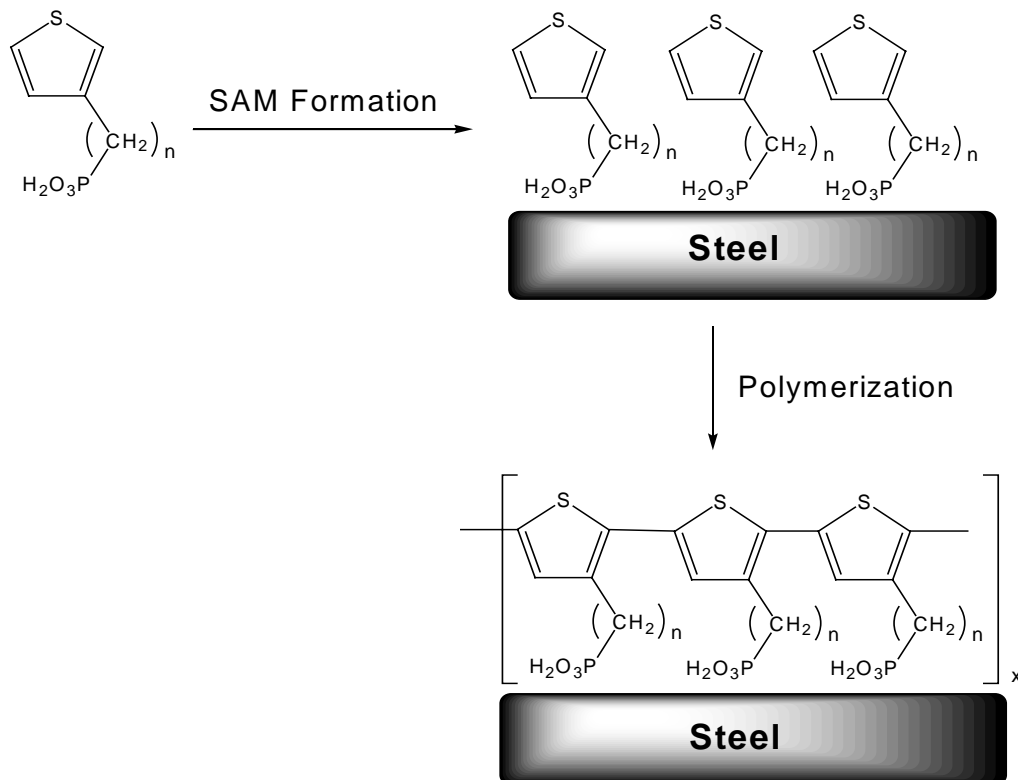
Die Untersuchung von selbstorganisierenden monomolekularen organischen Schichten (Self Assembled Monolayers SAM) auf Metalloberflächen ist in den letzten Jahren verstärkt in das Blickfeld der Oberflächentechnik gerückt. Während die Bildung organischer Schichten mit Schichtdicken im nm – Bereich im allgemeinen sehr kostenintensiv ist, lassen sich unter Anwendung der neuen Methode der Selbstorganisation qualitativ hochwertige monomolekulare Filme äußerst kostengünstig herstellen. Zur Vorbehandlung ( Primer ) von Aluminiumfelgen ist eine SAM – Applikation bereits erfolgreich zur technischen Realisierung gelangt [1].

#### *SAM auf Eisen und Stahl*

Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen ist die Entwicklung eines neuen Primersystems für Eisen und niedriglegierten Stahl, das auf der Methode der Selbstorgani-

sation einer Monoschicht organischer Moleküle auf passivierten Eisenoberflächen basiert. Dafür wurden organischen Moleküle verwendet, die aus einer Kopfgruppe von Thiophenderivaten und einer Phosphonsäure-Ankergruppe bestehen und über einen Alkyl-Spacer miteinander verbunden sind. Durch Eintauchen der passivierten Eisen- bzw. Stahlproben in eine Lösung dieser Moleküle werden kovalente Bindungen zwischen der Phosphonsäuregruppe und dem Metalloxid gebildet, so daß ein fest haftender, dicht gepackter und geordneter Film mit Thiopheneinheiten an der Oberfläche entsteht. Durch anschließende Oxidation kann ein 2-D Netzwerk aus polymerisierten Thiophenringen entstehen.

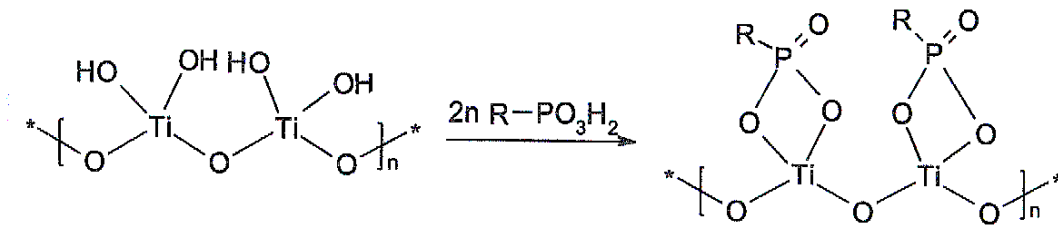
Abb. 1 zeigt schematisch die SAM-Bildung und Vernetzung der Thiophenderivate durch Polymerisation.



**Abb. 1:** Schema des neuen Primersystems für Eisen und niedriglegierten Stahl

In zahlreichen Untersuchungen an oxidischen Oberflächen von Eisen, Titan, Zink und Aluminium ( jedoch nicht auf  $\text{SiO}_2$  ) konnte bereits die Ausbildung stabiler Bindungen zwischen Phosphonsäure-Ankergruppen und den Passivschichten dieser

Metalle nachgewiesen werden. Dabei wurden auch korrosionsinhibierende Wirkungen beobachtet [2-8]. An  $\text{TiO}_2$  Oberflächen wurde die Struktur dieser Phosphonat-Monoschichten bereits näher untersucht [9-10]. Danach kommt es zur Ausbildung der in Abb. 2 gezeigten Strukturen mit kovalenten Bindungen. Ähnliche Strukturen sind auch für passiviertes Eisen anzunehmen [2, 16].



**Abb.2 :** Anbindung von Phosphonsäuren an eine  $\text{TiO}_2$  – Oberfläche, R = Alkyl-Spacer mit Kopfgruppe

### Elektropolymerisation von SAM - Kopfgruppen

Die Elektropolymerisation von SAM – Kopfgruppen auf Gold wurde erstmals von Willicut und McCarley [11] sowie von Mekhalif et. al. [12] beschrieben. Willicut und McCarley untersuchten SAM's von  $\omega$ -(N-pyrrolyl)-alkanthiolen auf Gold und konnten mittels Cyclovoltammetrie die Elektropolymerisation der Pyrrol-Kopfgruppen nachweisen.

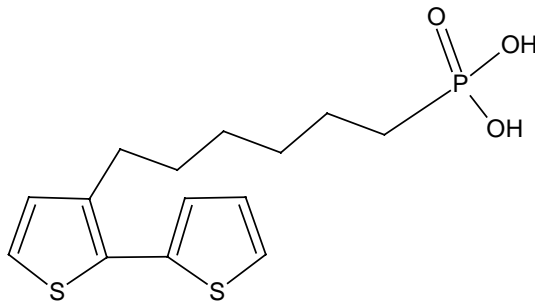
Von Adler et al. [2] wurden SAM-Untersuchungen an Aluminium und Eisen mit Thiophenalkylphosphonsäuren (z.B. Thiophenhexanphosphonsäure THPS; Strukturen s. Abb. 3 ) durchgeführt, die das Ziel hatten, eine verbesserte Haftung organischer Beschichtungen aus leitfähigen Polymeren ( Thiophenderivate ) zu erreichen. In diesen Arbeiten wurde die Polymerisation der Kopfgruppen nicht untersucht.

## 2. Experimentelle Ergebnisse

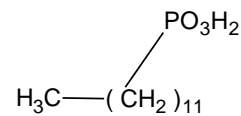
Über erste erfolgreiche Ergebnisse der SAM – Bildung von Phosphonsäuren ( BTHPS und DPS ; Strukturen siehe Abb. 3 ) auf passiviertem Eisen ( Armco – Eisen nach Passivierung mit 10%  $\text{HNO}_3$  ) mit anschließender Elektropolymerisation der Bithiophen – Kopfgruppen ( BTHPS ) wurde bereits in einer früheren Veröffentlichung berichtet [17]. Hier sind auch Einzelheiten zur Synthese der Bithiophenhexanphosphonsäure ( BTHPS ) und der Dodecylphosphonsäure ( DPS, siehe Abb. 3 ) zu finden.

Im Folgenden werden neuere Ergebnisse an unlegiertem Stahl ( St 37 ) beschrieben. Für diese Untersuchungen wurden weitere Phosphonsäuren ( TTHPS und NPHPS, siehe Abb. 3 ) synthetisiert und ihre Anwendbarkeit zur Herstellung von SAM getestet. Weiterhin wurden auch andere Passivierungsmethoden erprobt.

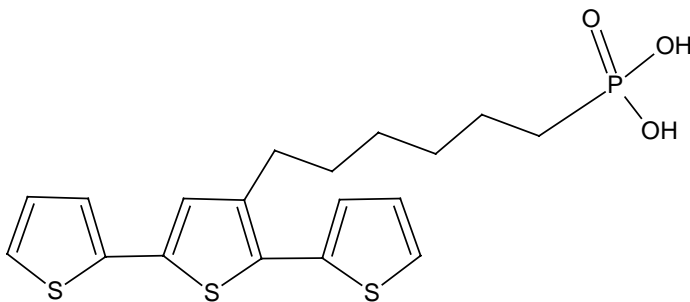
Eine detaillierte Beschreibung der Synthesen von Terthiophenhexanphosphonsäure ( TTHPS ) und N-Pyrrolhexanphosphonsäure ( NPHPS) ist an anderer Stelle geplant.



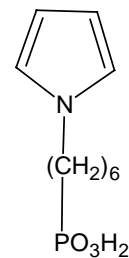
**Bithiophenhexanphosphonsäure ( BTHPS )**



**Dodecylphosphonsäure ( DPS )**



**Terthiophenhexanphosphonsäure ( TTHPS )**



**N-Pyrrolhexanphosphonsäure ( NPHPS )**

**Abb. 3 :** Strukturen der synthetisierten Phosphonsäuren zur Herstellung von SAMs auf passiviertem Eisen und Stahl.

## 2.1 Passivierungsmethoden für Stahl ( St 37 )

Zur Passivierung des St 37 wurden die folgenden Methoden verwendet, die einfach und erfolgversprechend für eine SAM-Bildung sind:

- I. Wie bei Armco-Eisen läuft auch die Passivierung von St 37 mit 10% HNO<sub>3</sub> ( 4 Minuten bei 30<sup>0</sup> C im Ultraschallbad ) erfolgreich ab. Dabei entsteht eine graue feinporöse Oberfläche, die anschließend mit Wasser oder Ethanol gereinigt wird, um evtl. vorhandene geringe Kohlenstoff-Ablagerungen zu entfernen. Aufgrund des relativ hohen Verbrauches an 10% HNO<sub>3</sub> und der sich bildenden nitrosen Gase, ist diese Methode nur für kleinere Proben oder Bleche geeignet. An den so hergestellten Passivschichten konnte eine erfolgreiche SAM-Bildung und anschließende Elektropolymerisation der Bithiophen bzw. Terthiophen – Kopfgruppen erreicht werden (siehe unten).
  
- II. Als eine weitere sehr aussichtsreiche Methode der Passivierung erwies sich eine Behandlung mit verdünnter Phosphorsäure unter Bildung einer dünnen Eisenphosphatschicht. Dafür bietet sich das kommerziell erhältliche „Wischphosphatiermittel“ *Surtec 608* (<http://www.surtec.com/IndexProdukte.html>) an, das im Wesentlichen aus ca. 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und verschiedenen Netzmitteln ( Alkohole, nichtionische Tenside ) besteht. Nach „Wischen“ der Stahloberfläche und Entfernen der überstehenden Lösung mit einem saugfähigen Papier bildet sich an der Oberfläche innerhalb von ca. 3 h an Luft eine dünne stabile Deckschicht aus Eisen (III)-phosphat. Die so hergestellte Passivschicht ist chemisch und elektrochemisch stabil und ermöglicht eine problemlose SAM – Bildung. Diese einfache und kostengünstige Methode eignet sich auch für großtechnische Anwendungen.
  
- III. Die elektrochemische Passivierung des Stahls durch anodische Polarisation in 0.1 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> stellt eine weitere geeignete Methode dar. Dabei wurden die Proben in einer 3-Elektrodenmeßzelle zwischen 0 und +800 mV vs NHE mit 2 mVs<sup>-1</sup> Vorschubgeschwindigkeit anodisch polarisiert. Es entsteht eine dünne stabile Passivschicht von 10-20 nm Dicke, die ebenfalls für die SAM -Bildung gut eignet ist.

Bei allen Versuchen wurde die Stahloberfläche vor der Passivierung mit SiC–Papier der Körnungen 500 und 1000 geschliffen, mit Wasser gespült und mit Ethanol oder Aceton entfettet. Nach der Passivierung wurden die Oberflächen vor Beginn der SAM-Bildung nochmals mit Wasser und Methanol gespült und im Luftstrom getrock-

net.

## 2.2 SAM – Bildung auf passiviertem Stahl (St 37)

Wie bei den früheren Untersuchungen mit Armco-Eisen [17] wurden die für die SAM-Bildung hergestellten Phosphonsäuren (s. Abb. 3) je nach Löslichkeit in einem Wasser–Ethanol Gemisch mit 10 – 70 % Ethanolanteil gelöst ( $10^{-3}$  M). Die SAM – Bildung erfolgte dann durch einminütiges Tauchen der Stahlproben bei  $40^{\circ}$  C. Nach dem Tauchen wurde die Stahloberfläche mit Wasser und Methanol abgespült und im Luftstrom (bzw.  $N_2$ ) getrocknet. Vor den eigentlichen Untersuchungen zur Charakterisierung der gebildeten SAM-Schichten wurden die Proben noch 3 – 5 Tage staubfrei an der Luft gelagert, um eine optimale Ausrichtung und Orientierung der SAM – Kopfgruppen zu erreichen. Zur Charakterisierung wurden Kontaktwinkelmessungen und elektrochemische Polarisationskurven unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

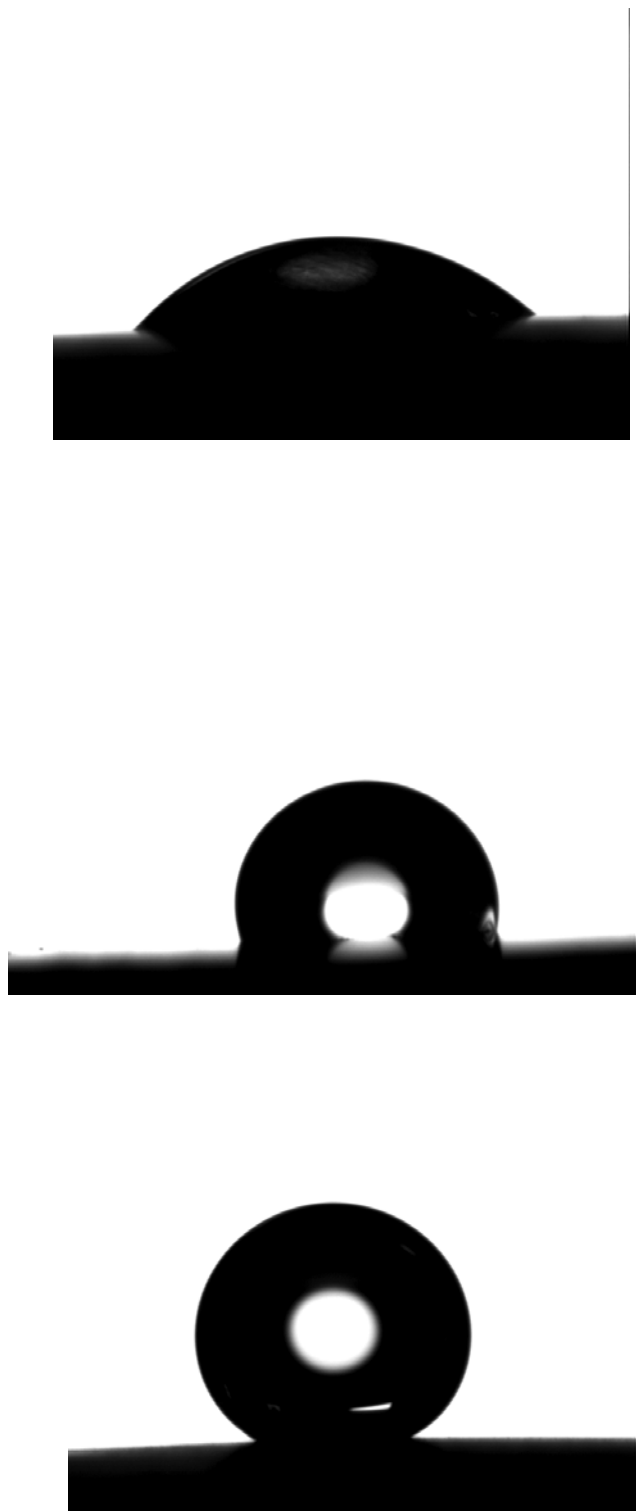
## 2.3 Kontaktwinkelmessungen

Als einfache und schnelle Methode zum Nachweis einer erfolgreichen SAM-Bildung eignet sich die Kontaktwinkelmessung, bei der ein Wassertropfen ( 2 – 8  $\mu$ l ) unter definierten Bedingungen auf die Oberfläche aufgebracht wird. Die Messung des Kontaktwinkels erfolgte softwareunterstützt mit einer Videokamera (Gerät OCA 15 plus der Firma dataphysics).

Der von der Grenzflächenenergie abhängige Kontaktwinkel wird sowohl von der chemischen Struktur der verwendeten Phosphonsäuren ( Kopfgruppen) als auch von der Oberflächenrauigkeit ( Passivierungsmethode ) bestimmt. Große Kontaktwinkel ( stark hydrophobe Oberflächen ) im Bereich von  $120^{\circ}$  –  $150^{\circ}$  wurden bei hydrophoben Kopfgruppen und starker Oberflächenrauigkeit gefunden. In allen anderen Fällen wurden kleinere Kontaktwinkel gemessen.

Bei Verwendung von SAM-Molekülen ohne polare Kopfgruppe, lagen die gemessenen Kontaktwinkel über  $90^\circ$  und damit deutlich über den Werten der reinen Stahloberfläche ( ca.  $50^\circ$  ) bzw. der passivierten Stahloberfläche (  $10^\circ - 75^\circ$  je nach Passivierungsmethode ).

Abbildung 4 zeigt einige typische Kontaktwinkelmessungen auf St 37 nach Wischphosphatierung vor und nach der SAM-Bildung.



**Abb. 4 :** Kontaktwinkelmessung an Stahl ( St 37 ) mit Wischphosphatierung (a) ohne SAM, (b) mit TTHPS-SAM und (c) DPS-SAM.

Die folgende Tabelle zeigt in einer Übersicht die gemessenen Kontaktwinkel auf St 37 unter Verwendung verschiedener Passivierungsmethoden ( vgl. 2.1 ) und die



entsprechenden Werte nach der SAM – Bildung ( Tauchprozess ) mit DPS bzw. TTHPS .

Angegeben sind die jeweiligen Mittelwerte aus 4 – 8 Messungen. Die Streuung der Messwerte um den Mittelwert lag unter  $10^0$ .

Tabelle 1: *Kontaktwinkel an passiviertem Stahl St 37 in Abhängigkeit von der Passivierungsmethode und der SAM-Bildung mit DPS oder TTHPS.*

	<b>Passivierter St 37 ( ohne SAM )</b>	<b>DPS – SAM</b>	<b>TTHPS – SAM</b>
Passivierung mit 10% HNO <sub>3</sub>	10 - 20 <sup>0</sup>	135.7 <sup>0</sup>	140.5 <sup>0</sup>
Passivierung mit ca. 10 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ( Surtec 608 )	40.7 <sup>0</sup>	142.1 <sup>0</sup>	107.3 <sup>0</sup>
Elektrochemische Passivierung in 0.1 M Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	72.5 <sup>0</sup>	113.6 <sup>0</sup>	

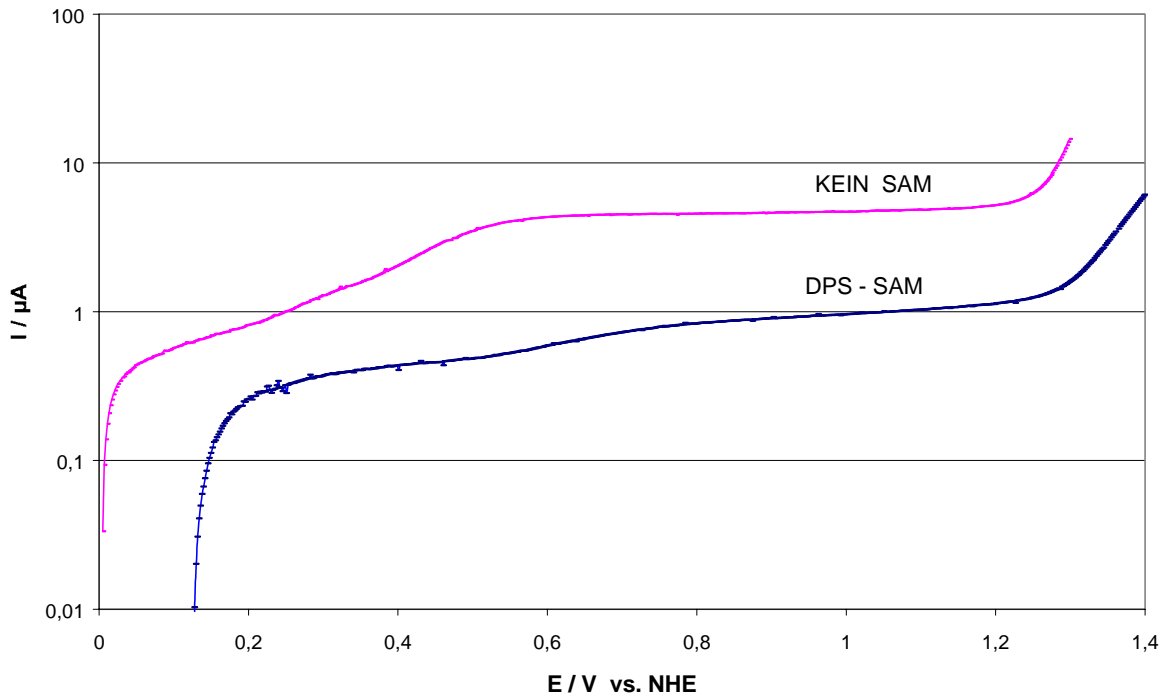
## 2.4 Anodische Strom-Spannungs Kurven

Zur elektrochemischen Charakterisierung der gebildeten SAM – Schichten wurden Strom-Spannungs Kurven an passivierten Stahlproben mit der rotierenden Scheibenelektrode in einer elektrochemischen Messzelle mit einer Platin-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl – Bezugselektrode aufgenommen. Abb. 5 zeigt zwei Polarisationskurven, die mit und ohne SAM im Passivbereich an wischphosphatiertem Stahl gemessen wurden. Die Passivstromdichte wird durch die SAM-Bildung (DPS) um den Faktor 5-7 verringert. Offenbar wird durch die organische Monoschicht die chemische Auflösung der Passivschicht stark gehemmt, so dass die anodische Stromdichte für das Nachwachsen der Passivschicht deutlich abnimmt.

Ein ähnliches Verhalten wird bei SAM-Bildung mit Terthiophenhexanphosphonsäure (TTHPS) beobachtet. Bei Verwendung von kommerziell erhältlicher Nitrilo-Tris-methanphosphonsäure (NTMPS; ohne Abbildung) konnte hingegen keine Inhibierung der Eisenauflösung beobachtet werden. Dies könnte mit der geringeren Kettenlänge

des Spacers und einer möglicherweise geringeren Packungsdichte der Monoschicht erklärt werden.

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch mit den beiden anderen Passivierungsmethoden (vgl. 2.1) erhalten.

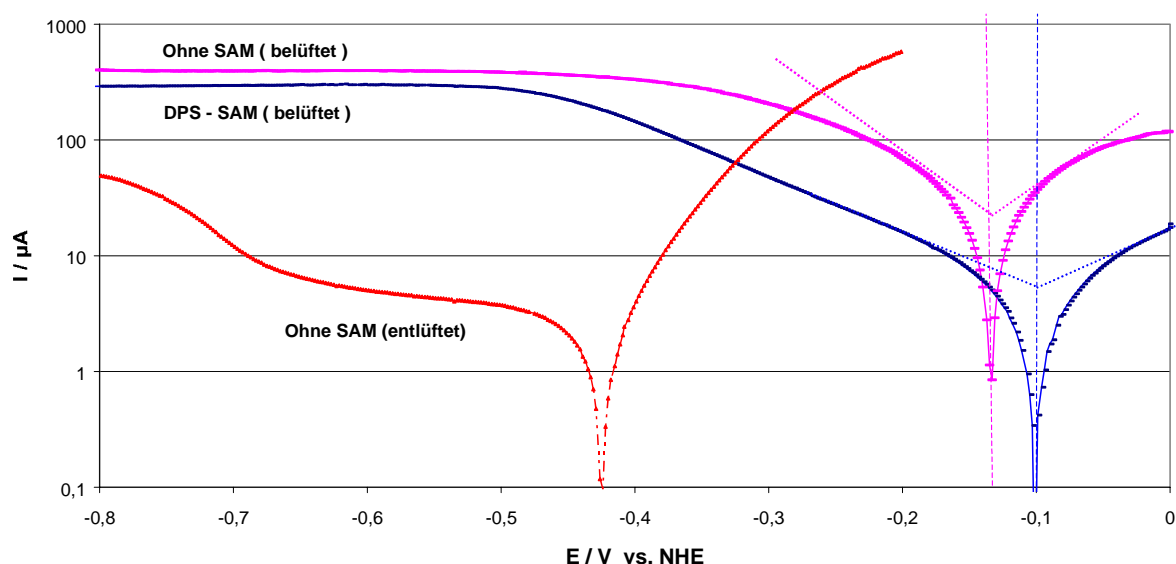


**Abb. 5 :** Anodische Stromdichte-Potential Kurven von St 37 mit und ohne DPS – SAM, rotierende Scheibenelektrode ( $A = 0.35 \text{ cm}^2$ ), Wischphosphatierung, belüftete  $0.1 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$  Lösung,  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Rotation  $500 \text{ U / Min}$ .

## 2.5 Kathodische Strom – Spannungs Kurven

Um die Wirkung von SAM auf die Korrosionsstromdichte des Stahls (St 37) zu untersuchen, wurden Strom-Spannungs Kurven in der Umgebung des Korrosionspotentials in belüfteter Lösung gemessen. Abb. 6. zeigt die Polarisationskurven in halblogarithmischer Darstellung,  $\log |I|$  vs  $E$ . Man erkennt, dass sowohl der anodische als auch der kathodische Teil der Strom-Spannungskurven im durchtrittskontrollierten Tafelbereich durch die SAM-Bildung (DPS) stark verändert wird. Die Korrosionsstromdichte sinkt um den Faktor 7 ab. Das Korrosionspotential ändert sich dabei nur geringfügig und auch der in belüfteter Lösung auftretende rotationsabhängige kathodische Diffusionsgrenzstrom der Sauerstoffreduktion wird nur wenig beeinflusst. In

entlüfteter Lösung sinkt der kathodische Ast der Strom-Spannungskurve stark ab und das Korrosionspotential wird um mehrere hundert Millivolt in Richtung negativer Potentiale verschoben. Ähnliches Verhalten wurde auch für die SAM-Bildung mit TTHPS gefunden.



**Abb. 6** : Kathodische Polarisationskurven von *St 37* mit und ohne DPS – SAM in  $0.1 \text{ M NaClO}_4$  (belüftet und unbelüftet), rotierende Scheibenelektrode ( $A = 0.35 \text{ cm}^2$ ), Wischphosphatierung,  $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ , Rotation  $2000 \text{ U / Min}$ .

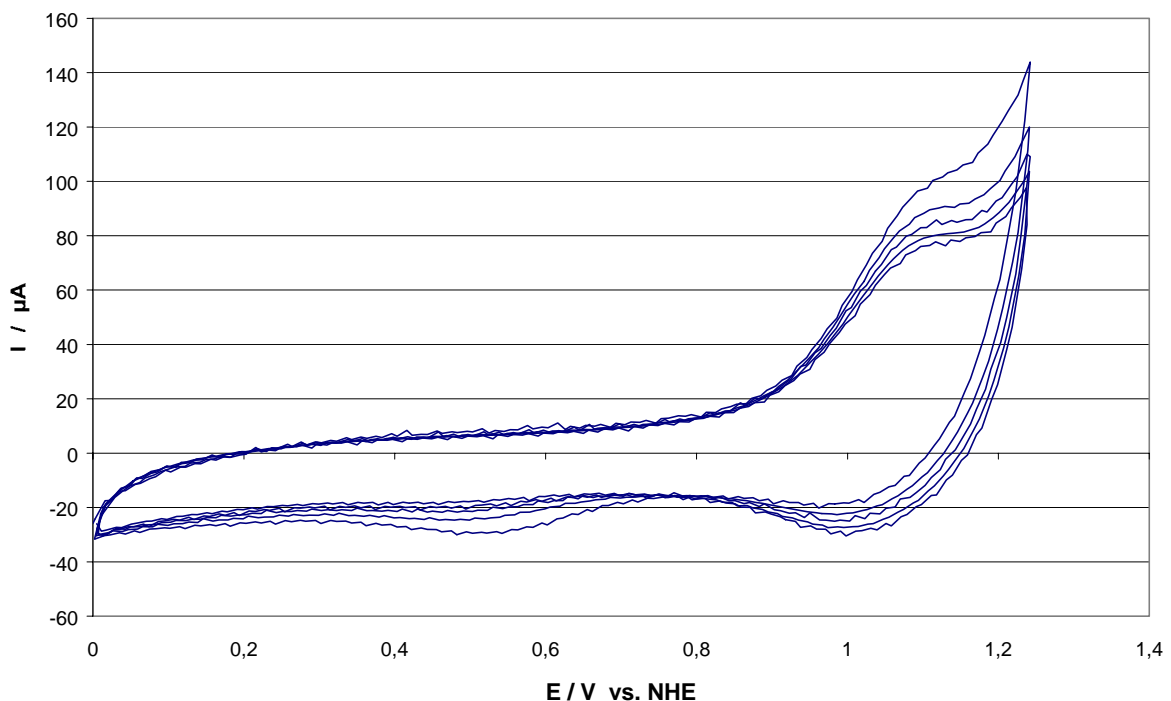
## 2.6 Elektropolymerisation der SAM – Kopfgruppen

Die Polymerisation der Thiophen-Kopfgruppen kann durch chemische oder elektrochemische Oxidation erreicht werden (vgl. Schritt 2 des Schemas in Abb. 1). Dabei werden Radikalkationen gebildet, die zu längeren Ketten (Oligomere) kombinieren. Eine Quervernetzung führt schließlich zur Bildung einer zweidimensionalen Polymer-schicht.

Das Elektrodenpotential, bei dem dieser Prozeß stattfindet, hängt von den chemischen Eigenschaften der Kopfgruppe ab. Die Elektropolymerisation der Bithiophen-Kopfgruppe BTHPS wurde von uns bereits auf Armco-Eisen nachgewiesen [17] und sollte als aufwendigster Verfahrensschritt bei einer Anwendung auf Stahl möglichst vereinfacht und optimiert werden. Die in Abb.3 dargestellten Phosphonsäuren

TTHPS und NPHPS sollten sich bereits bei einem niedrigeren Potential als BTHPS elektropolymerisieren lassen, da die Elektronendichte der Kopfgruppe gegenüber BTHPS erhöht ist (Pyrrol) bzw. eine erhöhte Mesomeriestabilisierung des Radikalkations (TTHPS) vorliegt.

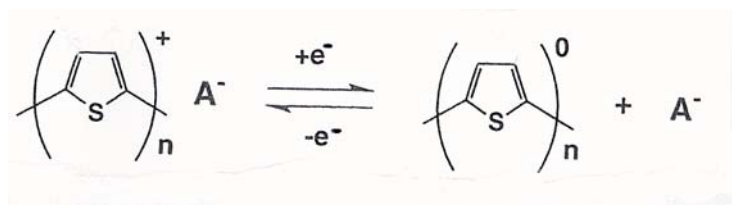
Die Elektropolymerisation wurde nach der SAM-Bildung (s. 2.2) in belüfteter Propylenkarbonat-Lösung mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz potentiodynamisch durchgeführt. In wässrigen Elektrolyten ist eine Polymerisation von Bi- oder Terthiophenderivaten nicht möglich, da das Wasser mit den relativ reaktiven Radikalkationen reagiert. In Abb.7 sind die charakteristischen Voltammogramme für die Elektropolymerisation einer SAM-Schicht mit TTHPS-Kopfgruppe dargestellt. Oberhalb von ca. +900 mV treten die für leitfähige Polymere typischen Oxidations- und Reduktionspeaks auf, die sich nach wenigen Zyklen nicht mehr verändern. Die Elektropolymerisation ist dann weitgehend abgeschlossen und die anodischen und kathodischen Ladungsumsätze sind dann nur noch der Oxidation bzw. Reduktion der zweidimensionalen Polymerschicht zuzuordnen.



**Abb. 7:** Cyclovoltammogramme ( 5 Cyclen ) an St37 mit TTHPS-SAM in Propylencarbonat + 0,1 M  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$  (belüftet),  $\text{HNO}_3$ -Passivierung,  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ;  $A=0,35 \text{ cm}^2$

Die beobachteten Redoxprozesse sind für leitfähige Polymere charakteristisch. Dabei wird das Polymer von dem leitfähigen oxidierten Zustand in den nicht-leitenden reduzierten Zustand quasi reversibel geschaltet [13-15].

Bei diesem Vorgang findet neben dem Elektronentransfer auch ein Austausch von Anionen zwischen dem Polymer und dem Elektrolyten statt:



Bei entsprechenden Messungen ohne SAM-Bildung treten die Oxidations- und Reduktionspeaks nicht auf.

Die mit der Umladung der Polythiophenschicht verbundenen Ladungsumsätze, die aus dem Flächenintegral der anodischen und kathischen Peaks in Abb.7 ermittelt werden können, liegen in der Größenordnung der für die Umladung einer Monoschicht zu erwartenden Werte, wenn man davon ausgeht, daß nur jeder 3. bis 4. Thiophenring eine positive Ladung trägt. Dies entspricht einem Oxidationsgrad von ca. 30% [13].

Entsprechende Versuche mit NPHPS-Kopfgruppe (vgl. Abb.3) ergaben keinen eindeutigen Hinweis auf eine Polymerisation. Dies könnte eventuell damit erklärt werden, daß der große Abstand zwischen den relativ kleinen Pyrrol-Kopfgruppen eine schnelle Kupplung der Radikalkationen behindert.

### 3. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, dass sich definierte Monoschichten auf passivierten Stahloberflächen (ST 37) durch einen Tauchprozess in wässrigen Alkylphosphonsäurelösungen herstellen lassen. Dabei findet eine Selbstorganisation der Alkylphosphonsäuremoleküle an der Oberfläche statt (Self-Assembled Monolayer). Besitzen diese Moleküle eine polymerisierbare Kopfgruppe (Bithiophen, Terthiophen), so kann unter bestimmten Bedingungen durch Elektropolymerisation eine zweidimensionale Polymerschicht gebildet werden. Dies eröffnet neue Wege zur Entwick-

lung alternativer Primersysteme für Eisen und Stahl mit korrosionsinhibierenden Eigenschaften und verbesserter Haftung für organische Beschichtungen.

## Danksagung

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) für die finanzielle Unterstützung dieses Forschungsvorhabens ( AiF-Vorhaben 13474 N ) aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit.

## Literatur

1. D. Pfaff ( Afotec GmbH ), SAM bewährt sich in der Praxis, *JOT* 1 (2003) 22.
2. H.-J. Adler, E. Jähne, F. Simon, Ergebnisbericht zum Sonderforschungsbe-  
reich 287 / Teilprojekt B1, Institut für Polymerforschung Dresden e.V.  
Im Internet unter <http://www.chm.tu-dresden.de/sfb/b/b1/b1.htm>
3. I. Mäge, E. Jähne, A. Henke, H.-J. Adler, C. Bram, C. Jung, M.Stratmann,  
*Macromol. Symp.* 126 (1997) 7.
4. E. Kalman, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3607.
5. I. Felhösi, Z. Keresztes, E. Kalman, Proc. 2001 Joint International Meeting,  
San Francisco, 2-7 September 2001 ( Abstract Nr. 499 ).
6. a) U. Rammelt, P.T. Nguyen, W. Plieth, Korrosionsschutzeigenschaften  
dünner Polymethylthiophenfilme auf Eisen, GDCh-Monographie 21 (2000)  
275-283 ; ( ISBN : 3-924763-90-9 ) .  
b) U.Rammelt, W. Plieth, P.T. Nguyen, H.-J. Adler, E. Jähne, D. Ferse,  
Verfahren zur Erzeugung von Schichten aus leitfähigem Polymer auf  
Metalloberflächen, Patent DE10040993 A.

7. I. Felhösi, J. Telegdi, K. Papp, E. Kalman, A. Stahl, J. Bogнар, *Macromol. Symp.* 187 (2002) 306.
8. I. Felhösi, J. Telegdi, G. Palinkas, E. Kalman, *Electrochim Acta* 47 (2002) 2335.
9. Michael Wedel, Dissertation, Universität Bremen 2000.
10. Y. Chen, W. Liu, C. Ye, L. Yu, S. Qi, *Materials Research Bull.* 36 (2001) 2605.
11. a) R. J. Willicut, R. L. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10823.  
b) R. J. Willicut, R. L. McCarley, *Adv. Mater.* 7 (1995) 759.
12. Z. Mekhalif, A. Lazarescu, L. Hevesi, J. – J. Pireaux, J. Delhalle, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 545.
13. Richard Schmitz, Dissertation, Universität Utrecht 1999.
14. R.H.J. Schmitz, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1627.
15. C. Ehrenbeck, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 511.
16. K. Aramaki, T. Shimura, *Corrosion Science* 46 (2004) 313.
17. U. Harm, R. Bürgler, W. Fürbeth, K.-M. Mangold, K. Jüttner, *Macromol. Symp.* 187 (2002) 65.