

# Ultramikroelektroden – eine neue Dimension der Elektrochemie?

Von Jürgen Heinze

Metallelektroden mit extrem kleinen Dimensionen im  $\mu\text{m}$ -Bereich werden schon seit einiger Zeit für voltammetrische und polarographische Messungen genutzt. Sie wurden ursprünglich zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in Geweben und Gewebeflüssigkeiten entwickelt und daher vorzugsweise in der biologischen und medizinischen Forschung eingesetzt.<sup>[1]</sup> Die Elektrochemiker schenken der Ultramikroelektrode zunächst wenig Beachtung, wohl in dem Glauben, daß sich zwar mit abnehmender Elektrodenfläche der Strom verringere und damit gegebenenfalls Meßprobleme entstehen, daß aber, abgesehen von Second-Order-Effekten, keine signifikanten Unterschiede zwischen den Eigenschaften von großen und kleinen Elektroden existieren. Erst durch die Arbeiten von M. Fleischmann et al. (Southampton) wurde zu Beginn der achtziger Jahre endgültig klar, daß die Verkleinerung der Elektrodenfläche nicht nur quantitative Veränderungen bewirkt, sondern auch ungewöhnliche qualitative Effekte nach sich zieht. Bereits 1981 berichtete R. M. Wightman in einer ersten umfassenden Übersicht über die besonderen Eigenschaften und Perspektiven von mikrovoltammetrischen Elektroden<sup>[2]</sup>. Das inzwischen stark angewachsene Interesse an Ultramikroelektroden resultiert vor allem daraus, daß sich mit ihnen auf der Basis altbekannter Meßprinzipien, wie sie durch die Voltammetrie oder die Chronoamperometrie gegeben sind, ganz neuartige Möglichkeiten zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen und Elektronentransferprozessen eröffnen.

Welche neuen Eigenschaften sind es nun, die diesen Elektrodentyp so attraktiv machen? Generell spricht man von Ultramikroelektroden, wenn in der Zeitskala des Experimentes die Ausdehnung der an sich schon kleinen Diffusionsschicht „größer“ wird als die charakteristische Dimension der Elektrode. Bei einer sphärischen Elektrode ist ein solches Merkmal ihr Radius oder Durchmesser, bei einer Bandedrode die Breite und bei der häufig eingesetzten Scheibenelektrode wiederum der Radius. An stromdurchflossenen Elektroden mit charakteristischen Dimensionen unterhalb  $20\ \mu\text{m}$  entwickeln sich innerhalb von wenigen Sekunden relativ große Diffusionsschichten. Das ursprünglich planare Diffusionsfeld wandelt sich um in ein (hemi)zylindrisches oder ein (hemi)sphärisches Diffusionsfeld (siehe Abb. 1 unten). Als Konsequenz ergibt sich einerseits, daß in der Zeit- und Flächeneinheit wesentlich mehr elektroaktive Teilchen die Elektrode erreichen als im Falle einer rein planaren Diffusion. Andererseits bedingt das in einem vorgegebenen Raumwinkel anwachsende Volumen, daß der Teilchenfluß in und aus Raumvolumenelementen mit fortschreiten der Zeit stationär wird. Der Massentransportkoeffizient  $m$ , der ein Maß für die Transportgeschwindigkeit der Teilchen in der stationären Diffusionsschicht ist, wächst in einem sphärischen Feld umgekehrt proportional zum Elektrodenradius ( $m = Dr^{-1}$  [ $\text{cm s}^{-1}$ ],  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $r$  = Elektrodenradius); die Diffusionsgeschwindigkeit kann folglich bei extrem kleinen Elektroden außergewöhnlich groß werden.

In der praktischen Anwendung bedeutet dies, daß bei Ultramikroelektroden trotz absolut abnehmender Ströme die Stromdichten gegenüber einer konventionellen großflächigen Elektrode um viele Größenordnungen ansteigen, wodurch sich das Verhältnis zwischen faradayschem und kapazitivem Strom drastisch verbessert und sich interessante analytische Anwendungen eröffnen, Stromdichten bis zu  $70\ \text{A cm}^{-2}$  wurden berichtet. Des weiteren beobachtet man, abweichend von der klassischen Cyclovoltammetrie (CV), die Bildung stationärer Stromspannungskurven analog den Polarogrammen, wie man sie bei der Hg-Tropfenelektrode oder der rotierenden Elektrode kennt (Abb. 1 rechts). Theoretische Untersuchungen belegen, daß der Übergang vom Transienten- zum Stationärzustand durch einen Parameter  $\sigma = (Da^{-1}r^{-2})^{1/2}$  beschrieben werden kann, wobei  $a = vnF(RT)^{-1}$  die normierte Vorschubgeschwindigkeit im CV-Experiment ist. Bei  $\sigma = 0$  ist der Grenzfall der normalen planaren Diffusion ( $r \rightarrow \infty$ ) mit dem typischen Transientenvoltammogramm gegeben (Abb. 1 links oben), während sich ab  $\sigma > 1$  der Stationärzustand ausbildet (Abb. 1 rechts oben). Große  $\sigma$ -Werte, die üblicherweise auf kleinen

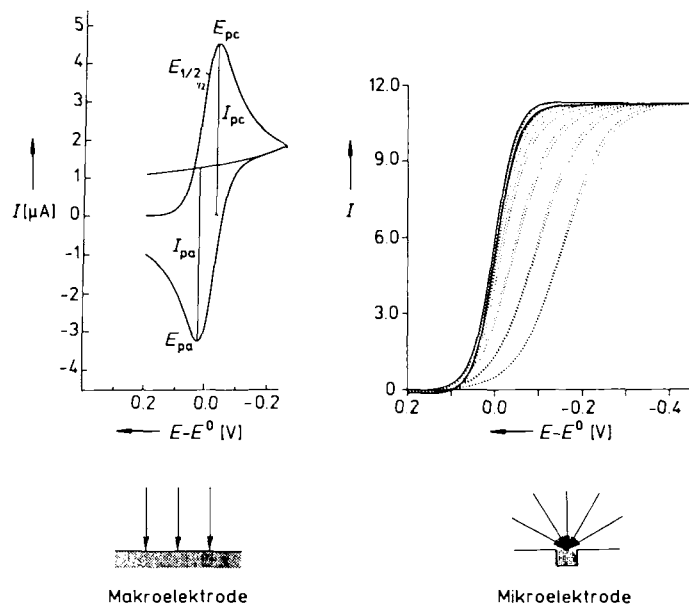


Abb. 1. Links: konventionelles Cyclovoltammogramm bei Messungen mit Makroelektroden ( $\sigma = 0$ , planares Diffusionsfeld); rechts: Steady-State-Cyclovoltammogramme für eine sphärische Ultramikroelektrode ( $\sigma = 11.1$ ,  $D = 1 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$ ,  $r = 0.5\ \mu\text{m}$ , (hemi)sphärisches Diffusionsfeld);  $k_0^0$ : (—)  $> 100$ , (---) 1.1, 0.35, 0.11, 0.035, 0.011, 0.0035, 0.0011  $\text{cm s}^{-1}$ . Bei  $k_0^0 > 100\ \text{cm s}^{-1}$  und einem Massentransportkoeffizienten von  $m = 0.2\ \text{cm s}^{-1}$  verläuft der Elektrodenprozeß diffusionskontrolliert (Nernstscher Fall). Für  $k_0^0 \leq 0.2\ \text{cm s}^{-1}$  wird die Reaktion kinetisch kontrolliert, und die Steady-State-Voltammogramme verschieben sich bei gleichzeitiger kleiner Formänderung auf der Potentialachse. Aus der Potentialverschiebung der Kurven läßt sich mit Hilfe der Theorie [11]  $k_0^0$  bestimmen.

Elektrodenradien beruhen, implizieren hohe Transportkoeffizienten  $m$  und damit auch hohe Stromdichten. Da mit abnehmendem Elektrodenradius die Transportgeschwindigkeit der elektroaktiven Teilchen in der Diffusionsschicht steigt, wird dieser Prozeß bei sehr kleinen Elektroden so schnell wie oder schneller als der heterogene Ladungstransfer, d. h. es

[\*] Prof. Dr. J. Heinze  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Alberstraße 21, W-7800 Freiburg

tritt ein Wechsel vom diffusionskontrollierten zum kinetisch kontrollierten Prozeß ein. Die resultierenden stationären Stromspannungskurven verschieben sich und verändern ihre Form gegenüber dem diffusionskontrollierten Fall, der thermodynamisches (Nernstsches) Gleichgewicht an der Elektrode anzeigt (Abb. 1). Ultramikroelektroden sind daher ein sehr elegantes neues Instrument zur Bestimmung von kinetischen Parametern für schnelle Durchtrittsreaktionen. In gleicher Weise lassen sich aber auch kinetische Daten für schnelle homogene chemische Prozesse ermitteln, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß der Diffusionsgrenzstrom aufgrund der übertragenen Elektronenzahl von der homogenen Kinetik abhängig ist, z. B. bei Dreistufenprozessen elektrochemisch, chemisch, elektrochemisch (ECE), nicht aber bei EC-Prozessen<sup>[3]</sup>.

Die ungewöhnlich kleinen Ströme von Ultramikroelektroden im nA- und pA-Bereich bewirken, daß selbst bei hohen Elektrolytwiderständen, wie sie in nahezu elektrolytfreien oder in schlecht leitenden Medien, z. B. in Benzol, im Festkörper oder in der Gasphase, gegeben sind, weitgehend verzerrungsfreie Stromspannungssignale gemessen werden können. Damit lassen sich erstmals elektrochemische Daten unter ähnlichen Bedingungen gewinnen, wie sie in der Spektroskopie gebräuchlich sind<sup>[4]</sup>. In der Cyclovoltammetrie erlaubt der geringe *IR*-Einfluß stromdurchflossener Mikroelektroden außerdem die Anwendung extrem hoher Spannungsvorschubgeschwindigkeiten. Während in Standardexperimenten mit Normalelektroden Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0.05 Vs<sup>-1</sup> und 0.2 Vs<sup>-1</sup> die Regel sind, erreicht man mit der neuen Technik Werte oberhalb von 1 000 000 Vs<sup>-1</sup><sup>[5]</sup>. Dies bedeutet, daß im voltammetrischen Experiment Geschwindigkeitskonstanten elektronentransferinduzierter chemischer Reaktionen bis zu 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> (1. Ordnung) oder 10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (2. Ordnung) sowie heterogene Standardgeschwindigkeitskonstanten bis ca. 1 cm s<sup>-1</sup> gemessen werden können. Hierbei ist die Fast-Sweep-Cyclovoltammetrie als Alternative zur Steady-State-Voltammetrie anzusehen, wobei ersterer für mechanistische Untersuchungen der Vorzug zu geben ist.

Neben den neuen methodischen Aspekten, die Ultramikroelektroden bieten, ist natürlich ihre Größe ein weiteres Argument für ihren Einsatz. In der Neurophysiologie werden sie für voltammetrische in-vivo-Messungen in einzelnen Zellen verwendet und in der Lithographie dienen sie zur Erzeugung von Mikrostrukturen im nm-Bereich. Weitere Anwendungen ergeben sich in der elektrochemischen Rastertunnelmikroskopie und in der Sensorik<sup>[6]</sup>.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß die spezifischen Qualitäten von Ultramikroelektroden sich ausschließlich mit abnehmenden Elektrodenradien verbessern. Dennoch konnte die volle Skala der Möglichkeiten bislang nicht genutzt werden. Dies lag vor allem daran, daß in der Vergangenheit abgeschirmte Elektroden nur bis zu Radien von 5 µm kommerziell zugänglich waren und kleinere Elektroden mit Radien bis zu 0.1 µm weltweit ausschließlich von wenigen Spezialisten in kleiner Stückzahl produziert wurden.

Eine Arbeitsgruppe am California Institute of Technology unter Leitung von N. S. Lewis hat nun bei der weiteren Miniaturisierung von Mikroelektroden offensichtlich einen Durchbruch erzielt<sup>[7]</sup>. Es gelang ihnen, Ultramikroelektroden, die Autoren sprechen von Nanoden, bis zu Radien von

1 nm (= 10 Å) herzustellen. Das Verfahren besteht aus zwei Schritten: Zunächst wurden Pt-Drähte mit einem Durchmesser von 0.5 mm elektrochemisch geätzt und dann mit einer genau vorgegebenen Geschwindigkeit durch eine Glasmelze gezogen, in der eine Temperatur zwischen 1250 und 1370 °C bis auf 10 °C genau eingestellt wurde. Durch das Ziehverfahren wurde die angeätzte Pt-Spitze ausgezogen und gleichzeitig mit Glas bedeckt. Von 200 hergestellten Elektroden hatten 50% Radien unter 0.1 µm, und bei 10% wurden sogar Werte zwischen 1 und 10 nm erreicht. Bei einem Radius von 1 nm wird die Platinoberfläche dann nur noch von ca. 40 Pt-Atomen gebildet.

Die extrem kleinen Oberflächen solcher „Scheiben“-Elektroden bedingen, daß sich innerhalb von wenigen µ-Sekunden ein (hemi)sphärisches Diffusionsfeld ausbildet, in dem die Transportkoeffizienten *m* der Diffusion bis zu 100 cm s<sup>-1</sup> betragen können. Damit eröffnet sich erstmals die Möglichkeit, aus der Verschiebung und Formänderung von Steady-State-Voltammogrammen (vgl. Abb. 1) heterogene Durchtrittsgeschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, deren Werte um Größenordnungen oberhalb 1 cm s<sup>-1</sup> liegen. Und in der Tat konnten die Autoren für eine Reihe von Redoxpaaren, z. B. [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> (H<sub>2</sub>O, 0.5 M KCl) und Ferrocen (Fc<sup>0/+</sup>) (CH<sub>3</sub>CN, 0.3 M *n*Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>), bei Messungen mit Nanoden (*r* = 1–2 nm) *k*<sub>s</sub><sup>0</sup>-Werte von 79 ± 44 cm s<sup>-1</sup> bzw. 220 ± 120 cm s<sup>-1</sup> bestimmen. Für die Reduktion von Methylviologen (MV<sup>2+/•+</sup>) wurden mit Nanoden (= 2.2 nm) sogar voll reversible Steady-State-Kurven erhalten. Dies beweist, daß trotz der hohen Transportgeschwindigkeiten die Gesamtelektrodenreaktion weiterhin diffusionskontrolliert verläuft und daß an der Elektrode Nernstsches Gleichgewicht bestehen muß. Die Abschätzung für die heterogene Geschwindigkeitskonstante ergab dabei einen Mindestwert oberhalb von 170 ± 80 cm s<sup>-1</sup>. Derartig hohe Standardgeschwindigkeitskonstanten wurden noch nie gemessen. Der Vergleich dieser Werte mit den Vorhersagen der Elektronentransfertheorie von Marcus<sup>[7]</sup> zeigt überraschend gute Übereinstimmungen. Messungen von heterogenen Geschwindigkeitskonstanten mit klassischen elektrochemischen Methoden hatten bislang meist deutlich niedrigere Werte geliefert, die Zweifel an der Zuverlässigkeit der theoretischen Vorhersage aufkommen ließen. Offensichtlich verhindern die hohen Transportgeschwindigkeiten die Bildung von passivierenden Filmen, die reproduzierbare Messungen von heterogenen Geschwindigkeitskonstanten erheblich erschweren und natürlich je nach Dicke der Passivierungsschicht zu niedrige Werte ergeben.

Die Autoren haben sich mit mehreren Argumenten gegen Einwände und Kritik gewappnet. Die Vermutung, daß bei einer 1 nm-Elektrode bereits Quanten- oder Doppelschichteffekte sowie Migrationseinflüsse zu den beobachteten Signalen führen, wird damit widerlegt, daß bei den sehr schnellen Redoxreaktionen unabhängig von der Elektrodengröße immer Nernstsches Verhalten beobachtet wird, wohingegen bei langsamem Elektronentransfer erwartungsgemäß bereits bei „größeren“ Elektroden (1 nm ≤ *r* ≤ 5 nm) kinetische Wellen erhalten werden. Auch die Annahme, daß sich bei der Herstellung der Elektroden mehrere untereinander verbundene Domänen mit metallischen Oberflächen bilden, kann nicht zutreffen, da dann die Elektrodenradien in den einzelnen Domänen noch kleiner als 1 nm sein müßten. Schließlich wird, wie immer bei neuen Methoden, die gute

Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Meßverfahren angeführt. Dennoch dürfte die Meßtechnik, über die in der Publikation nur indirekt Informationen erhältlich sind, nicht ohne Probleme sein. Besonders kritisch sind bei kleinen Strömen (ca. 1–2 pA) Brumm- und Rauscheinflüsse, die sich auf keinen Fall mit Standardmeßanordnungen eliminieren lassen. Und schließlich ist die Theorie der Diffusion an diesen Elektroden kompliziert und nur für einfache Redoxvorgänge ohne Komplikationen durch homogene Reaktionen ausgearbeitet. Aber die Entwicklung leistungsfähiger numerischer Methoden<sup>[9]</sup> verheißt auch hier Abhilfe, so daß einer routinemäßigen Anwendung dieser neuen Dimension der Elektrochemie keine prinzipiellen Hindernisse mehr im Wege stehen dürften<sup>[10]</sup>.

- [1] Y. H. Lee, G. T. Tsao, *Adv. Biochem. Eng.* 13 (1979) 36–86.
- [2] R. M. Wightman, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1125 A.
- [3] M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 97; M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, *ibid.* 177 (1984) 115.
- [4] A. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.* 168 (1984) 299.
- [5] C. P. Andrieux, P. Hapiot, J.-M. Saveant, *Electroanalysis* 2 (1990) 183.
- [6] P. A. Broderick, *Electroanalysis* 2 (1990) 241; D. H. Craston, S. W. Lin, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 785; P. Lustenberger, H. Rohrer, R. Christoph, H. Siegenthaler, *J. Electroanal. Chem.* 243 (1988) 225.
- [7] R. M. Penner, M. J. Herben, T. L. Longin, N. S. Lewis, *Science* 250 (1990) 1118.
- [8] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 853.
- [9] J. Heinze, M. Störzbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 1043.
- [10] R. M. Wightman, *Electroanal. Chem.* 15 (1989) 267–353.
- [11] A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.* 245 (1988) 71.

## VCH-Register-Bibliothek



Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PCs lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

## Die "Angewandte" elektronisch im Griff

Sie können das Jahresregister der "Angewandten Chemie" jetzt auch auf Disketten im 5 1/4-Zoll- und 3 1/2-Zoll-Format bestellen.

Es sind jährliche up-dates vorgesehen. Ihr Disketten-Register wird immer umfangreicher, ohne daß der Suchaufwand zunimmt.

Preis 1991: DM 34,- plus Versandkosten.  
Lieferbar ab Februar 1991.

Richten Sie Ihre Bestellung bitte an:

VCH  
Software und Datenbanken  
Postfach 101161  
D-6940 Weinheim  
Telefon 06201/602-271

