

Elektrochemie mit Ultramikroelektroden

Von Jürgen Heinze*

Professor Herbert Zimmermann zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach den grundlegenden Entwicklungen elektrochemischer Methoden in den fünfziger und sechziger Jahren, die unter anderem die Voltammetrie und Kleinsignaltechniken betrafen, zeichnen sich mit der Entdeckung der ungewöhnlichen Eigenschaften von Ultramikroelektroden wieder neue Perspektiven zur Analyse von Elektrodenprozessen ab. Die bislang wenig beachtete Tatsache, daß an extrem kleinen Elektroden aufgrund veränderter Massentransportbedingungen außerordentlich hohe Stromdichten auftreten, die Ströme selbst aber sehr klein werden, führt zu einer Fülle von elektroanalytischen Anwendungen, die mit konventionellen Elektroden nicht möglich sind. Besonders hervorzuheben sind Experimente in nahezu elektrolytfreien Lösungen, in unpolaren Lösungsmitteln, im Festkörper und sogar in der Gasphase. Die bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten durch die Größe der Elektrode veränderte Meßzeitskala und komplementär hierzu die geringen iR -Effekte bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten ermöglichen zudem die Untersuchung sehr schneller homogener und heterogener Elektrodenprozesse.

1. Einleitung

Elektroden sind Systeme elektrisch leitender, hintereinander geschalteter Phasen, zwischen denen sich elektrochemische Gleichgewichte einstellen können. Zwischen den Phasen findet ein Austausch von Ladungen statt. Die Reaktion an der Phasengrenze wird als Elektrodenreaktion, der Austausch von Ladungsträgern durch die Phasengrenze als Durchtrittsreaktion bezeichnet. In der Regel ist eine Phase elektronenleitend und mindestens eine ionenleitend (Metall- bzw. Halbleiterelektrode); prinzipiell können aber auch zwei ionenleitende Phasen eine Elektrode bilden.

Mit dieser oder ähnlichen Definitionen wird in der Fachliteratur die Elektrode als zentrales Element der Elektrochemie eingeführt. Nahezu alle Erkenntnisse auf diesem Gebiet haben daher direkt oder indirekt mit Elektroden zu tun. In der Grundlagenforschung liefert die Elektrodenkinetik^[1] zusammen mit der elektrochemischen Thermodynamik umfassende, sich ständig erweiternde Theorien über Eigenschaften von Elektroden und über die an und mit ihnen ablaufenden Prozesse. Es überrascht daher, daß der Einfluß der Flächen-größe von Elektroden auf Elektrodenprozesse, abgesehen von der simplen Proportionalität dieser Variable zum gemessenen Stromsignal, nur wenig untersucht wurde^[2].

Zwar war durch die Entwicklung der Polarographie^[3] die relativ kleine sphärische Hg-Tropfelektrode bereits 1922 bekannt, aber theoretische wie auch experimentelle Ergebnisse, die einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen Kugelgröße und elektrochemischen Eigenschaften aufzeigten, wurden zunächst nicht erhalten. 1937 leiteten MacGillavry und Rideal^[4] erstmals eine Strom-Zeit-Gleichung für die stationäre sphärische Elektrode ab, die vorhersagte, daß der zeitliche Verlauf des Diffusionsstroms von der Größe des Radius abhängig sein sollte. Laitinen und Kolthoff konnten allerdings die Gültigkeit dieser Beziehung zwei Jahre später

experimentell nicht verifizieren^[5a]. Die gleichen Autoren berichteten 1941 über voltammetrische Untersuchungen an dünnen Drahtelektroden^[5b]. Die hierbei sich einstellenden stationären Ströme wurden als eine Folge der natürlichen Konvektion angesehen und noch nicht direkt mit der Flächengröße und Geometrie der Elektrode in Beziehung gesetzt. Erst Mitte der sechziger Jahre erkannte man bei Strommessungen an kleinen stationären Scheibenelektroden, daß im Experiment auch bei Ausschluß konvektiver Einflüsse deutliche Abweichungen von der Theorie der planaren Diffusion auftraten. Man interpretierte diese Erscheinungen als aus der Flächengröße resultierende „Kanteneffekte“, die im wesentlichen auf quasi-sphärische Diffusionsanteile zurückzuführen seien^[6]. Etwa zur gleichen Zeit – nahezu fünfundzwanzig Jahre nach der theoretischen Analyse – wurde erstmals experimentell bestätigt, daß das zunächst zeitabhängige Stromsignal des chronoamperometrischen Experimentes bei sphärischen Elektroden je nach Elektrodenradius rasch in einen Stationärwert übergeht^[7]. Obwohl in den nächsten Jahren die Thematik vereinzelt aufgegriffen wurde^[8–17], wurde erst Ende der siebziger Jahre durch die Arbeiten der Southampton Electrochemistry Group unter der Leitung von Fleischmann^[18] endgültig klar, daß die Verkleinerung der Elektrodenfläche nicht nur quantitative Veränderungen bewirkt, sondern ausnahmslos auch ungewöhnliche qualitative Effekte nach sich zieht^[19, 20]. So zeigte sich bei chronoamperometrischen Messungen an Elektroden mit Größen im μm -Bereich ($\leq 20 \mu\text{m}$), daß selbst bei planarer Elektrodenform im Widerspruch zur klassischen Theorie von Cottrell^[21] außerordentlich rasch ein Stationärzustand erreicht wird. Weitere auffällige Phänomene waren hohe Stromdichten trotz kleiner Meßströme, eine wesentlich verbesserte Zeitauflösung bei Transientenmessungen sowie eine drastische Verminderung der aus dem Lösungswiderstand hervorgehenden iR -Einflüsse. Bereits 1981 berichtete dann Wightman in einer ersten umfassenden Übersicht über die besonderen Eigenschaften von mikrovoltammetrischen Elektroden und die sich daraus ergebenden Perspektiven^[22].

Alle diese Entdeckungen haben zahlreiche Arbeitsgruppen stimuliert, sich in Theorie und Experiment mit Eigen-

[*] Prof. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-2815

schaften und Anwendungsmöglichkeiten von Ultramikroelektroden zu befassen.

Der Begriff Ultramikroelektrode (UME) ist in der Literatur inzwischen weitgehend etabliert. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die extrem kleine Dimensionierung solcher Meßsonden in mehrere Raumrichtungen im Gegensatz zu den Anforderungen, wie sie in der Elektrophysiologie gestellt werden, nicht unbedingt erforderlich ist. Im Prinzip muß nur eine, die „charakteristische Dimension“, die sich aus der Elektrodenform ergibt, sehr klein sein. Eine derartige Elektrode ist beispielsweise eine sehr schmale aber lange Bandelektrode.

Bei aller Innovationsbegeisterung sollte allerdings nicht vergessen werden, daß Mikroelektroden mit Durchmessern um 25 µm schon seit langem außerhalb der Elektrochemie in der medizinischen und biologischen Forschung Anwendung finden^[23]. Sie wurden ursprünglich zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Geweben und Gewebeflüssigkeiten entwickelt^[24, 25]. Schwerpunkt dieser Arbeiten war daher die Konstruktion möglichst kleiner Elektroden, wobei man deren unkonventionelle Eigenschaften entweder nicht bemerkte oder als normal betrachtete.

Das aktuelle Interesse an Ultramikroelektroden resultiert wohl vor allem daraus, daß sich mit ihrem Einsatz auf der Basis altbekannter Meßprinzipien, wie sie durch die Voltammetrie oder die Chronoamperometrie gegeben sind, ganz neuartige Möglichkeiten zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen eröffnen. Besonders spektakulär sind dynamische Messungen in elektrolytarmen oder sehr schlecht leitenden Lösungsmitteln^[26], im Festkörper^[27] und sogar in der Gasphase^[28], wodurch zukünftig elektrochemische Daten unter ähnlichen experimentellen Bedingungen erhalten werden, wie sie unter anderem bei spektroskopischen Untersuchungen gebräuchlich sind.

Da sich weiterhin bei Mikroelektroden die experimentell zugängliche Meßzeitskala um mehrere Größenordnungen erweitert, können schnelle homogene und heterogene Reaktionen wesentlich einfacher untersucht werden als dies z.B. mit rotierenden Elektroden bislang möglich war. Darüber hinaus lassen die außergewöhnlich hohen Stromdichten bei kleinen Meßströmen neuartige Anwendungen in der Analytik, der Sensorik und in der elektrochemischen Rastermikroskopie erwarten^[29]. Die kleine Dimensionierung der Elektroden garantiert zugleich, daß das Meßobjekt durch das Experiment nicht verändert oder zerstört wird, was beispielsweise auch für biophysikalische Untersuchungen bedeutsam ist.

Eine zunehmende Zahl von Originalmitteilungen, Fortschrittsberichten^[30] und Büchern^[31] belegt, daß mit den genannten Beispielen die Liste der Anwendungsmöglichkeiten noch keineswegs vollständig ist. Da Ultramikroelektroden inzwischen kommerziell erhältlich sind, kann man davon ausgehen, daß diese neue Technik bald auch außerhalb der darauf spezialisierten elektrochemischen Laboratorien Freunde finden wird. Dieser Übersichtsartikel soll einen Beitrag dazu leisten.

2. Elektrochemie an stromdurchflossenen Ultramikroelektroden

2.1. Massentransport

Prinzipiell verlaufen Experimente mit Ultramikroelektroden ähnlich wie mit konventionellen Elektroden. Hierzu wird einer stationären Elektrode, die in einen ruhenden Elektrolyt eintaucht, entweder ein festes oder ein sich zeitlich linear änderndes Potential aufgeprägt. Sofern in der Elektrolytlösung eine elektroaktive Spezies, also eine oxidierbare oder reduzierbare Substanz, vorhanden ist, wird damit an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ein heterogener Ladungstransfer ausgelöst, bei dem z.B. im Falle einer Reduktion Elektronen von der Elektrode auf die elektroaktive Spezies übertragen werden^[1, 32]. Die gleichzeitig an der Elektrodenoberfläche einsetzenden Konzentrationsänderungen lösen einen diffusiven Massentransport zur und von der Elektrode aus.

Je nach Elektrodengröße und zugehörigem Elektrolytvolumen muß man bei der Diffusion zwischen drei Grenzfällen unterscheiden. Der einfachste Fall ist der einer Elektrode in einer Dünnschichtzelle mit einem sehr kleinen Volumen/Flächen-Verhältnis. Unter diesen Voraussetzungen kann der Massentransport innerhalb der Zelle vernachlässigt werden, und es entwickelt sich kein Diffusionsgradient^[33]. Verringert man das Verhältnis von Elektrodenoberfläche zum Elektrolytvolumen, nähert man sich der Normalsituation eines voltammetrischen Experimentes mit semiinfiniten planarer Diffusion^[34]. Beim Übergang zu extrem kleinen Elektrodenflächen ändern sich die Bedingungen erneut, und es resultiert ein Diffusionsprozeß, der von der Größe und der Geometrie der Elektrode abhängig wird^[2, 30, 31] (Abb. 1).

Es ist naheliegend, daß sich voltammetrische Strom-Spannungs-Kurven für diese drei Fälle deutlich unterscheiden. Im Falle einer dünnen elektroaktiven Schicht erscheinen voll-



Jürgen Heinze wurde 1939 in Dresden geboren. Er studierte von 1960 bis 1966 Chemie in Köln und München. Nach dem Diplom ging er nach Freiburg und wurde dort 1971 bei Herbert Zimmermann mit einer Arbeit über Synthese und physikalische Eigenschaften von Azol-Systemen promoviert. 1980 habilitierte er sich für das Fach Physikalische Chemie mit Untersuchungen an Mikroelektroden und wurde 1987 zum Professor ernannt. Seit 1991 ist er wissenschaftliches Mitglied des neugegründeten Freiburger Materialforschungszentrums. 1993 wurde er zum Sprecher des Landesforschungsschwerpunktes „Elektroaktive Materialien für die Sensorik“ gewählt. Seine Hauptforschungsthemen sind mechanistische Untersuchungen von elektronentransferinduzierten Prozessen und angekoppelten chemischen Reaktionen sowie die Neu- und Fortentwicklung von Methoden der Elektrodenkinetik (Cyclovoltammetrie) unter besonderer Berücksichtigung von Mikroelektroden. Darüber hinaus gilt sein Interesse elektroaktiven Materialien wie leitfähigen Polymeren und der Entwicklung von elektrochemischen Sensoren.

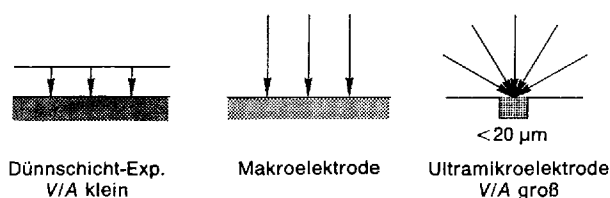


Abb. 1. Grenzfälle des diffusiven Massentransportes in elektrochemischen Zellen: Links: Dünnschichtzelle; die verfügbaren Transportstrecken sind klein, es entwickelt sich kein Diffusionsgradient. Das Verhältnis von Elektrolytvolumen V zu Elektrodenoberfläche A ist sehr klein. Mitte: Makroelektrode (z.B. Scheibe mit Durchmesser ≥ 0.01 m); Massentransport erfolgt senkrecht zur Elektrode im Sinne einer semiinfiniten planaren Diffusion. Mathematisch läßt sich der Prozeß mit einem eindimensionalen Diffusionsfeld beschreiben [Gl. (1)]. Rechts: Ultramikroelektrode; der Diffusionsprozeß hängt von der Form der Elektrode ab. Es entwickelt sich ein räumliches Diffusionsfeld (im Falle einer Scheibenelektrode hemisphärisch) [Gl. (2)–(6)]. Das V/A -Verhältnis ist extrem groß.

kommen spiegelbildliche kathodische und anodische Wellen. An Normalelektroden beobachtet man die charakteristischen Cyclovoltammogramme^[34], und bei extrem kleinen Elektroden – den Ultramikroelektroden – erhält man Steady-State-Strom-Spannungs-Kurven, die den klassischen Polarogrammen wie auch den Strom-Spannungs-Kurven von rotierenden Elektroden ähneln (Abb. 2).

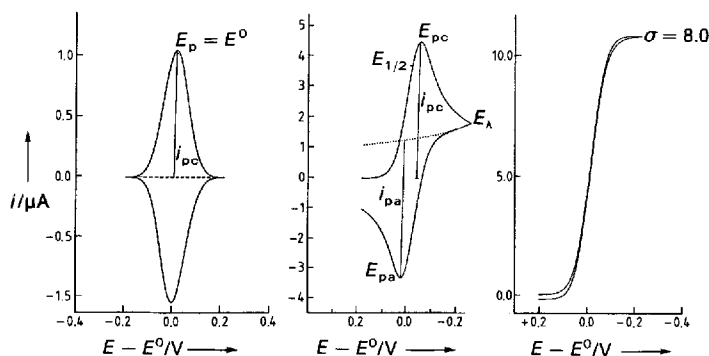


Abb. 2. Voltammetrische Strom-Spannungs-Kurven. Links: in der Dünnschichtzelle; Mitte: bei semiinfiniter planarer Diffusion ($\sigma = 0$) zu einer Makroelektrode; rechts: bei semiinfiniter hemisphärischer Diffusion zu einer Mikroscheibenelektrode ($\sigma = 8.0$). E_k = Umkehrpotential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential, E_p = Spitzenpotential, E_{pa} = anodisches Spitzenpotential, E_{pc} = kathodisches Spitzenpotential, i_{pa} = anodischer Spitzenstrom, i_{pc} = kathodischer Spitzenstrom. Das V/A -Verhältnis steigt von links nach rechts an.

Ursächlich für die Phänomene an Ultramikroelektroden sind anfangs zeitabhängige Veränderungen des Massentransportes, wobei sich eindimensionale in räumliche Diffusionsfelder wandeln. Im Falle planarer Elektroden wird zusätzlich zur üblichen axialen Diffusion eine radiale Diffusionskomponente parallel zur Elektrodenoberfläche wirksam. Bei gekrümmten Elektrodenflächen bilden sich mit fortschreitender Zeit, und zwar je nach Elektrodengröße unterschiedlich schnell, sphärische oder zylindrische Diffusionsfelder aus.

Mathematisch wird die Diffusion durch die Fickschen Gesetze beschrieben, die bei räumlichen Feldern [Gl. (1)–(5)] je nach Elektrodenform unterschiedlich lauten^[35].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{planare Diffusion}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (\text{zylindrische Elektrode}) \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (\text{sphärische Elektrode}) \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{Scheibe}) \quad (4)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (\text{Band}) \quad (5)$$

Durch die Einführung weiterer Randbedingungen wird festgelegt, ob die Diffusion finit (Dünnschichtzelle) oder semiinfiniit erfolgt und ob die Elektrodenreaktion galvanostatisch (bei konstantem Strom), potentiostatisch (bei konstantem Potential) oder potentiodynamisch (bei variablem Potential) abläuft. Mit Ultramikroelektroden werden vorwiegend potentiostatische (Chronoamperometrie) oder potentiodynamische Messungen (Cyclovoltammetrie) durchgeführt.

Die experimentell am häufigsten verwendete Elektrode (Abb. 3) ist die planare Scheibenelektrode. Sie läßt sich rela-

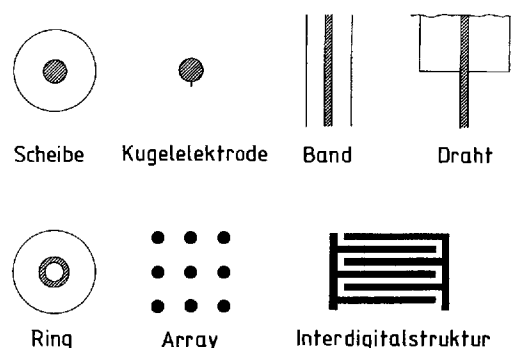


Abb. 3. Typische Elektrodenformen von Ultramikroelektroden.

tiv leicht bauen, indem ein Metalldraht oder eine Kohlefaser in Glas eingeschmolzen bzw. in Kunststoff eingebettet und das Drahtende als aktive Elektrodenfläche genutzt wird^[6, 36–38]. Neuerdings werden Band-^[39–42] und Ringelektroden^[43, 44] eingesetzt, bei denen sich durch Veränderung der Bandlänge oder des Ringumfangs die Fläche vergrößern läßt, ohne daß die spezifischen Eigenschaften von Ultramikroelektroden verlorengehen. Mit dem gleichen Ziel werden auch Elektrodenarrays^[45–47] hergestellt, in denen mehrere Elektroden eine Art Raster bilden. Allerdings verändern sich bei Arrays in Abhängigkeit von der Anordnung der Elektroden die Diffusionsbedingungen, so daß bei langdauernden Experimenten letztlich wieder ein planares Diffusionsfeld entsteht^[48, 49]. Sphärische (Hg-Tropfen)^[50] und zylindrische Elektroden (Drahte)^[17, 41, 51] sind aus theoretischer Sicht besonders interessant, da sich für sie das Diffusionsproblem eindimensional lösen läßt^[2, 4, 35].

2.2. Das chronoamperometrische Experiment

Es fällt auf, daß trotz der Gültigkeit unterschiedlicher Diffusionsgleichungen bei sämtlichen Elektrodenformen durch Verminderung der Flächengröße qualitativ ähnliche Veränderungen der Meßsignale eintreten. Ursächlich hierfür ist, daß generell an Mikroelektroden sich der Teilchenfluß pro Flächeneinheit mit abnehmendem Abstand zur Elektroden-

oberfläche vergrößert. Eine Analyse des chronoamperometrischen Experimentes (im Deutschen werden auch die Begriffe potentiostatisches, Potentialpuls- oder Potentialsprungexperiment benutzt) verdeutlicht, wie dieses Phänomen zustande kommt.

Im einfachsten Fall des chronoamperometrischen Experimentes wird einer Arbeitselektrode ein konstantes Potential aufgeprägt, derart, daß eine in der Lösung vorhandene elektroaktive Substanz mit der Konzentration c^* an der Elektrodenoberfläche vollständig reduziert oder oxidiert wird. Es gelten dann die in den Gleichungen (6)–(8) zusammengefaßten Anfangs- und Randbedingungen.

$$c(x,0) = c^* \quad (t = 0) \quad (6)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) = c^* \quad (t > 0) \quad (7)$$

$$c(0,t) = 0 \quad (8)$$

Experiment und Theorie zeigen, daß unter diesen Voraussetzungen über die Elektrode ein diffusionskontrollierter faradayscher Strom i (in A, proportional zu j = Fluß in $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$) fließt. Sein Wert ist dem Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche direkt proportional [Gl. (9)], wobei F die Faraday-Konstante, D den Diffusions-

$$\frac{i}{nFA} = j(0,t) = -D \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (9)$$

koeffizienten und A die Elektrodenfläche bedeuten. Er bedingt, daß sich vor der Elektrode eine Diffusionsschicht ausbildet, die mit zunehmender Dauer des Experimentes in die Lösung hinauswächst (Abb. 4 oben). Im Falle einer rein planaren Diffusion wird der sich einstellende zeitabhängige

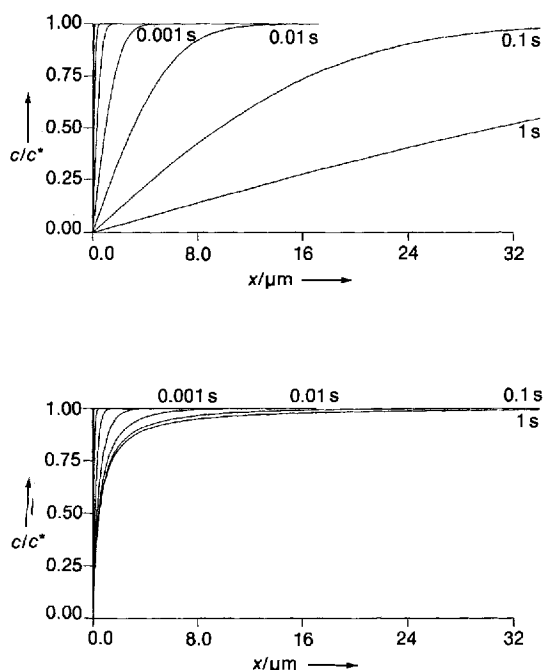


Abb. 4. Diffusionsschichten ($D = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) im chronoamperometrischen Experiment für verschiedene Zeiten t nach Beginn der Messung unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der elektroaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche bei Null liegt. Oben: semiinfinit planare Diffusion. Unten: sphärische Diffusion für eine sphärische Mikroelektrode mit $r_0 = 0.5 \mu\text{m}$. c/c^* = normiertes Konzentrationsprofil; x = Abstand zur Elektrode.

Strom durch die Cottrell-Gleichung [Gl. (10)]^[21] wiederge-

$$\frac{i t^{1/2}}{nFA D^{1/2} c^*} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \quad (10)$$

geben. Sie sagt aus, daß im Potentialpulsexperiment der Strom umgekehrt proportional zu $t^{1/2}$ ist.

Die Bedingungen der planaren Diffusion sind nur dann streng erfüllt, wenn die Elektrodenfläche sehr groß ist. Im Falle einer Scheibenelektrode machen sich mit abnehmender Fläche Kanteneffekte bemerkbar, die darin bestehen, daß zusätzlich zum Massentransport senkrecht zur Elektrode auch ein Massentransport parallel zur Oberfläche einsetzt. Die Größe der Kanteneffekte ist von der Meßdauer und dem Radius der Elektrode abhängig. Abbildung 5 zeigt berechnete Konzentrationsprofile an Scheibenelektroden mit unterschiedlichen Radien, die sich nach jeweils 1 s Meßdauer ausbilden.

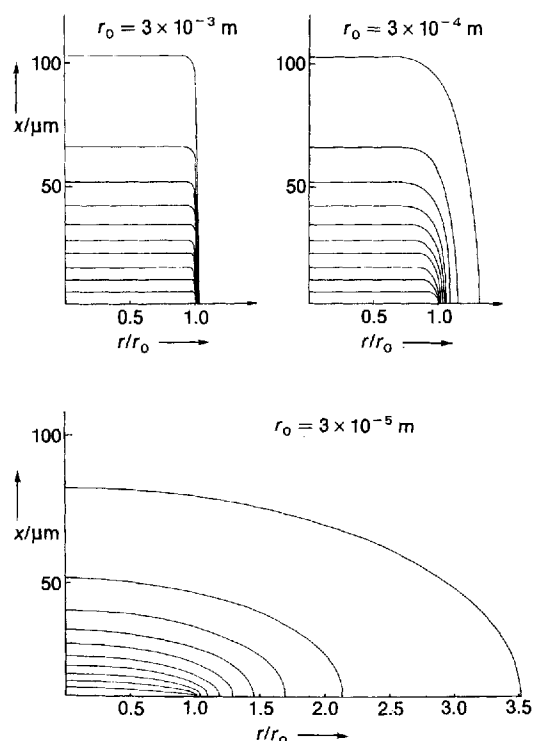


Abb. 5. Berechnete normierte Konzentrationsprofile c/c^* für Scheibenelektroden mit unterschiedlichen Radien ($r_0 = 3 \times 10^{-3}$, 3×10^{-4} , $3 \times 10^{-5} \text{ m}$; $D = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) 1 s nach Beginn eines chronoamperometrischen Experimentes, wobei die Konzentration der elektroaktiven Spezies an der Elektrode wegen eines hohen Potentialpulses Null betragen soll. Linien gleicher Konzentration sind jeweils um 0.1 Einheiten getrennt.

Hieraus wird deutlich, daß mit abnehmendem Elektrodenradius die semiinfinit-planare allmählich in eine semiinfinit hemisphärische Diffusion übergeht. Zu gleichen Ergebnissen führen auch, entsprechend verlängerte Meßzeiten. Die Veränderung der Diffusionsform in Abhängigkeit von der Zeit führt dazu, daß die Diffusionsschicht sich über einen größeren Raumwinkelbereich vor der Elektrode ausdehnt und damit relativ zur Elektrodenfläche erheblich anwächst. Als Konsequenz ergibt sich einerseits, daß pro Zeit- und Flächeneinheit wesentlich mehr elektroaktive Spezies die Elektrode erreichen als im Falle einer rein planaren Diffusion. Andererseits bedingt das in einem vorgegebenen Raumwin-

kel anwachsende Volumen, daß der Teilchenfluß in und aus Raumvolumenelementen mit fortschreitender Zeit stationär wird (Abb. 4b), und die Diffusionsschicht nicht mehr anwächst. Die Transportgeschwindigkeit im stationären Fall läßt sich durch den Massentransportkoeffizienten m (in m s^{-1} , er hat die gleiche Dimension wie die Geschwindigkeitskonstante des heterogenen Ladungstransfers) erfassen, dessen Wert in einem (hemi)sphärischen Feld umgekehrt proportional zum Elektrodenradius r_0 ist [Gl. (11)]. Die Dif-

$$m = D r_0^{-1} \quad (11)$$

fusionsgeschwindigkeit kann folglich bei extrem kleinen Elektroden außergewöhnlich groß werden.

Die Berechnung der Strom-Zeit-Kurve führt daher zu einer modifizierten Cottrell-Gleichung, im Fall der Scheibenelektrode^[6, 13, 52] zu [Gleichung (12)] mit $\pi^{1/2} \leq b \leq 4\pi^{-1/2}$.

$$\frac{it^{1/2}}{nFAD^{1/2}c^*} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(1 + b \left(\frac{Dt}{r_0^2} \right)^{1/2} \right) \quad (12)$$

Der Wert des Vorfaktors b ändert sich beim Übergang vom planaren zum hemisphärischen Diffusionsfeld. Näherungsformeln, die diesen Übergangsbereich erfassen, sind mehrfach in der Literatur aufgeführt^[53, 54]. Analog ergibt sich für die sphärische Elektrode^[2, 4] Gleichung (13).

$$\frac{it^{1/2}}{nFAD^{1/2}c^*} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(1 + \pi^{1/2} \left(\frac{Dt}{r_0^2} \right)^{1/2} \right) \quad (13)$$

Bei kurzen Meßzeiten, solange die planare Diffusion dominiert, kann der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (12) oder (13) vernachlässigt werden, und man erhält als Grenzfall Gleichung (10). Für sehr lange Meßzeiten wird dagegen der erste Term auf der rechten Seite vernachlässigbar klein, und es resultiert ein stationärer Strom. Die Übergangszeiten zum stationären Zustand verkürzen sich, je kleiner die Elektrodenfläche ist.

Der Parameter η [Gl. (14)] charakterisiert das Ausmaß der nichtplanaren Diffusion. Bei Werten von $\eta > 6$ wird der

$$\eta = \left(\frac{Dt}{r_0^2} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Strom stationär, bei kleinen Werten nähert man sich dem Grenzfall der planaren Diffusion. Oldham hat in umfangreichen theoretischen Studien gezeigt^[55–57], daß die stationären Grenzströme i_{Gr} für die Kugel-, Halbkugel- und Scheibenelektrode in einer identischen Beziehung erfaßt werden können, sofern man einen Oberflächendurchmesser d einführt [Gl. (15)].

$$i_{Gr} = 2nFc^*Dd \quad (15)$$

Im Falle der Kugel gilt $d = 2\pi r_0$, für die Halbkugel $d = \pi r_0$ und für die Scheibenelektrode $d = 2r_0$. Die erreichbaren stationären Grenzströme für verschiedene Elektrodenformen sind in Tabelle 1 aufgelistet^[41, 56–59]. Im Gegensatz zu Makroelektroden sind bei Mikroelektroden im Falle diffusionskontrollierter Prozesse Stromhöhe und Flächen-größe nicht proportional, wohl aber Stromhöhe und charakteristischer Elektrodendurchmesser (-radius). Dies bedeutet zugleich, daß Stromdichten bei Ultramikroelektroden umso

Tabelle 1. Grenzströme bei Ultramikroelektroden.

| |
|---|
| <i>Kugel</i> $i_{Gr} = 4\pi r_0 n F D c^*$ |
| <i>Halbkugel</i> $i_{Gr} = 2\pi r_0 n F D c^*$ |
| <i>Scheibe</i> $i_{Gr} = 4r_0 n F D c^*$ ist identisch mit der Halbkugel, wenn r_0 (Scheibe) = $\pi/2 r_0$ (Halbkugel) |
| <i>Zylinder (Näherungslösung)</i> $i = 2nFADc^* \frac{1}{\ln[4(Dt)/r_0^2]}$ mit A = Zylinderfläche ($2\pi r_0 l$) oder Halbzylinderfläche ($\pi r_0 l$), l = Länge des Zylinders |
| <i>Bandelektrode (Näherungslösung)</i> $i = 2\pi n F D c^* l \frac{1}{\ln[4(Dt)/r_0^2]}$ l = Länge des Bandes |
| <i>Ring</i> $\lim_{t \rightarrow \infty} i(t) = \frac{\pi^2(a+b)}{nF D c^* \ln[16(b+a)/(b-a)]}$ wobei $a - b \ll a$ und b = innerer Radius des Ringes, a = äußerer Radius des Ringes |

größer werden, je kleiner ihre Durchmesser sind. Bei Makroelektroden ist die Stromdichte unter Diffusionskontrolle üblicherweise von der Fläche unabhängig.

Die Zeit bis zur Einstellung eines Stationärzustandes hängt sowohl von der Größe der Elektrode wie auch dem Diffusionskoeffizienten des elektroaktiven Systems ab. Rechnungen von Oldham et al.^[57] zeigen, daß für einen durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten von $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ die Einstellzeit zum Stationärzustand mit einer Abweichung ϵ von 5% für eine 10- μm -Scheibenelektrode ca. 1.3 s, für eine 1- μm -Elektrode 0.01 s beträgt. (Rein theoretisch können sich gemäß Gleichung (12) auch bei Makroelektroden stationäre Zustände ausbilden. Für eine 1-cm-Scheibenelektrode beträgt die Einstellzeit allerdings ca. 360 h, so daß in jedem Fall Konvektionseinflüsse dominieren.) Da die spezifischen Eigenschaften solcher Elektroden offensichtlich von mehreren Parametern geprägt werden – der geringe iR -Einfluß wird erst in Abschnitt 2.5 diskutiert – ist die Angabe einer genauen Grenze für die Bezeichnung „Ultramikroelektrode“ in Abhängigkeit von der charakteristischen Dimension recht schwierig. Inzwischen hat sich eingebürgert, bei Scheibenelektroden mit Durchmessern $\leq 20 \mu\text{m}$ den Terminus „UME“ zu verwenden. Bei Elektroden mit Durchmessern unter $1 \mu\text{m}$ spricht man von „Nanoden“.

Erwartungsgemäß ist bei einem sphärischen Diffusionsfeld der Einfluß der Elektrodenform am stärksten. Der Vergleich mit der planaren Diffusion (Abb. 6) zeigt, daß bereits nach 1 s trotz eines kleinen Absolutstromes die Stromdichte an einer sphärischen Mikroelektrode mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ nahezu das 100fache des Wertes an einer Normalelektrode annimmt [(Gl. 16)].

$$\frac{i_{\text{sphär}}}{i_{\text{plan}}} = 1 + \left(\pi \frac{Dt}{r_0^2} \right)^{1/2} \quad (16)$$

Die Rechnungen für die Zylinder- sowie die Band- und die Ringelektrode belegen, daß in diesen Fällen nur ein quasi-stationärer Zustand erreicht wird, indem die Stromgleichungen weiterhin zeitabhängige Terme enthalten. Dagegen kön-

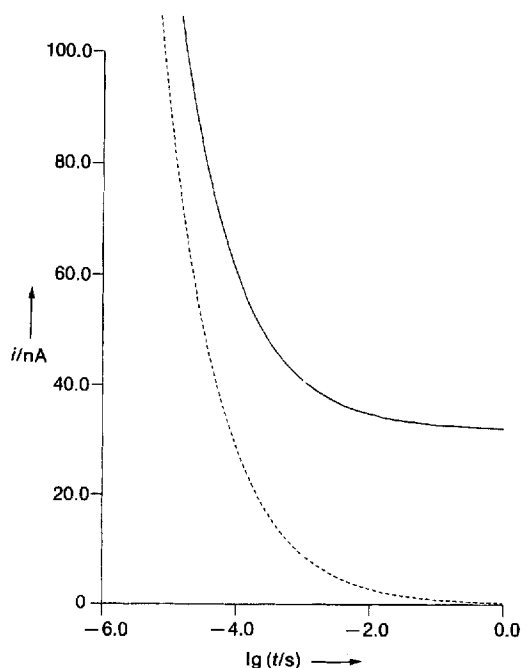


Abb. 6. Simulierte Strom-Zeit-Kurven für das Potentialpulsexperiment (Cottrell-Experiment) ($D = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $c^* = 5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$, $c(0, t) = 0$) bei planarer (—) und sphärischer Diffusion (----) ($r_0 = 0.5 \text{ } \mu\text{m}$).

nen über die Länge eines Bandes oder den Ringumfang die Meßströme erheblich vergrößert werden, ohne daß sich das Diffusionsfeld verändert. Dies eröffnet interessante Perspektiven für analytische Anwendungen.

2.3. Das voltammetrische Experiment

Abweichend vom chronoamperometrischen Experiment, bei dem an der Elektrode nach einem Sprung von einem Anfangswert zu einem Endwert ein konstantes Potential anliegt, wird bei voltammetrischen Messungen das Potential zeitlich linear verändert. Führt man den Spannungsvorschub nach Erreichen eines Umkehrpotentials wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurück, spricht man von einer cyclovoltammetrischen Messung, da das Experiment beim Anfangspotential endet^[32, 34]. Die Meßzeitskala des Experimentes wird über die Potentialvorschubgeschwindigkeit (auch Potentialänderungsgeschwindigkeit) $v = \Delta E / \Delta t$ festgelegt. Diese populäre elektrochemische Methode wurde bereits in der *Angewandten Chemie* vorgestellt^[34].

Beim Einsatz von Ultramikroelektroden beobachtet man in der Cyclovoltammetrie prinzipiell die gleichen Phänomene wie im chronoamperometrischen Experiment. Der Übergang zum Stationärzustand vollzieht sich durch Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit, und zwar umso eher, je kleiner der charakteristische Radius der Elektrode ist. Die bei „hohen“ v -Werten zunächst beobachteten Cyclovoltammogramme mit ihrer charakteristischen Wellenform gehen mit abnehmendem v in sigmoide Polarogramme über (Abb. 7). Sie ähneln damit den Steady-State-Voltammogrammen, die man bei Messungen mit rotierenden Scheibenelektroden erhält. Grundlage für die Ähnlichkeit ist die Ausbildung von stationären (Nernstschen) Diffusionsschichten, die bei rotierenden Elektroden durch raschen konvektiven Massentransport zustande kommen und die bei Mikroelek-

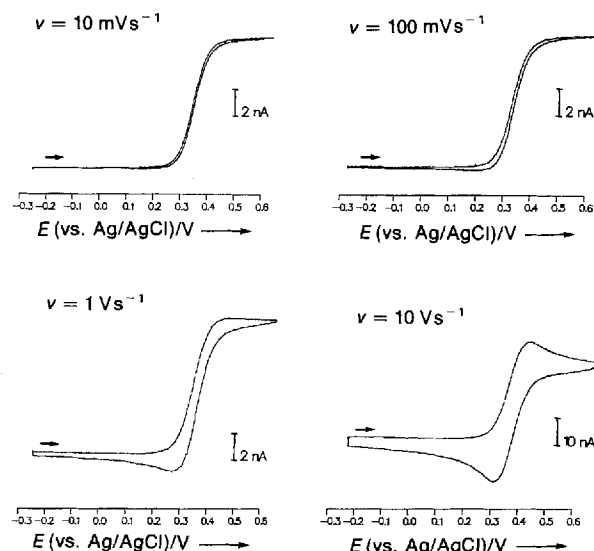


Abb. 7. Experimentelle Cyclovoltammogramme der Oxidation von Ferrocen ($c = 3.2 \text{ mM}$) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M [TBA]PF}_6$ (TBA = Tetra-*n*-butylammonium) bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Die Messungen erfolgten mit einer Pt-Scheibenmikroelektrode ($r_0 = 6 \text{ } \mu\text{m}$).

troden durch die spezielle Form des Diffusionsfeldes bedingt sind.

Im Stationärzustand werden die Ströme zeitunabhängig, und die Vorschubgeschwindigkeit hat keinen Einfluß mehr auf Form und Stromhöhe der Voltammogramme. Je nach Geometrie der eingesetzten Elektroden unterscheiden sich auch hier die Bedingungen für die Ausbildung eines Stationärzustandes. Während der Diffusionsgrenzstrom bzw. die Stromdichte den Werten entspricht, die sich aus dem Stationärzustand des chronoamperometrischen Experiments ergeben (Tabelle 1), erfordert die theoretische Modellierung der gesamten Strom-Spannungs-Kurve in der Mehrzahl der Fälle numerische Rechenmethoden^[60, 61]. Lediglich bei der sphärischen Diffusion zu einer Kugelelektrode existiert für den Fall des einfachen reversiblen Redoxprozesses eine von Reinmuth^[62] entwickelte Korrekturformel, mit der sich die dimensionslose Stromfunktion $\pi^{1/2} \chi^s(at)$ (s für sphärisch), die einem normierten Strom entspricht^[8], aus der bekannten Stromfunktion $\pi^{1/2} \chi^p(at)$ (p für planar), für die planare Diffusion berechnen läßt [Gl. (17a)]. Dabei ist σ (Sphärizität) durch Gleichung (17b) und Φ (sphärische Korrektur) durch Gleichung (17c) definiert.

$$\pi^{1/2} \chi^s(at) = \pi^{1/2} \chi^p(at) + \sigma \Phi(at) \quad (17a)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{D}{ar_0^2}} \quad (17b)$$

$$\Phi = \frac{1 - e^{-at}}{1 + e^{a - \pi^2}} \quad (17c)$$

$a = v n F (RT)^{-1}$ steht für die normierte Vorschubgeschwindigkeit im cyclovoltammetrischen Experiment und $\eta^{(0)} = E^{(0)} n F (RT)^{-1}$ ist ein normiertes Potential. Die Sphärizität σ charakterisiert das Ausmaß der sphärischen Diffusion. Bei $\sigma = 0$ ist der Grenzfall der normalen planaren Diffusion ($r \rightarrow \infty$) mit den typischen Transientenvoltammogrammen gegeben, während sich ab $\sigma > 1$ der Stationärzustand ausbildet (Abb. 8). Für andere Elektrodengeometrien

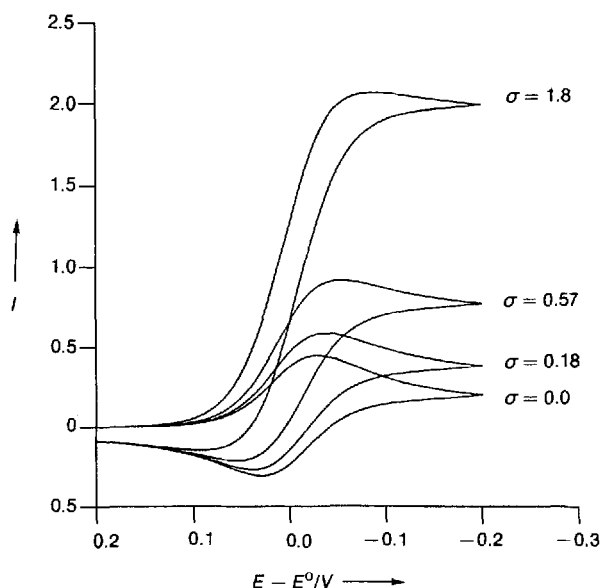


Abb. 8. Simulierte Cyclovoltammogramme für sphärische Elektroden mit unterschiedlichen Sphärizitäten. Auf der Ordinate ist die Stromfunktion $\pi^{1/2} \chi(\alpha t)$ ($= i$) [8] aufgetragen.

liegt der Übergang zum stationären Fall bei etwas höheren σ -Werten.

Große σ -Werte, die üblicherweise auf kleinen Elektrodenradien beruhen, implizieren hohe Transportkoeffizienten m [Gl. (11)] und somit auch hohe Stromdichten. Der Vergleich mit rotierenden Elektroden (RDE) belegt, daß der Transportkoeffizient einer Kugelelektrode mit einem Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ ca. einer Umdrehungsgeschwindigkeit von $10\,000 \text{ U min}^{-1}$ entspricht. Für rotierende Elektroden ist damit bereits ein Maximalwert erreicht, Ultramikroelektroden dagegen können noch wesentlich kleinere Dimensionen annehmen.

Die zunehmende Transportgeschwindigkeit der elektroaktiven Spezies bei abnehmendem Elektrodenradius ist eine der Eigenschaften, durch die sich Ultramikroelektroden prinzipiell von stationären Elektroden konventioneller Größe unterscheiden. Hohe Transportgeschwindigkeiten bedingen, daß dieser Prozeß bei sehr kleinen Elektroden so schnell wie oder schneller als der heterogene Ladungstransfer wird, d. h. es tritt ein Wechsel vom diffusionskontrollierten zum kinetisch kontrollierten Prozeß ein. Die entsprechenden stationären Strom-Spannungs-Kurven verschieben sich und verändern ihre Form gegenüber dem diffusionskontrollierten Fall, der thermodynamisches (Nernstsches) Gleichgewicht an der Elektrode anzeigt (Abb. 9). Ultramikroelektroden sind damit ein sehr elegantes neues Instrument zur Bestimmung von kinetischen Parametern für schnelle Durchtrittsreaktionen. Wie theoretische Überlegungen zeigen^[63], lassen sich schnelle Durchtrittsprozesse mit Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Ladungstrfers in der Größenordnung von 10^{-2} ms^{-1} durch Scheibenelektroden analysieren, deren Durchmesser zwischen $5 \mu\text{m}$ und $0.05 \mu\text{m}$ liegen. Für langsamere Prozesse genügen Elektroden mit deutlich größeren Durchmessern. Durch Verwendung eines geeigneten Satzes von Ultramikroelektroden verschiedener Größe können damit aus Steady-State-Voltammogrammen die kinetischen Parameter des heterogenen Ladungstrfers (α , k_s^0) und zusätzlich auch das thermodynamische Standardredoxpotential ermittelt werden^[63, 64].

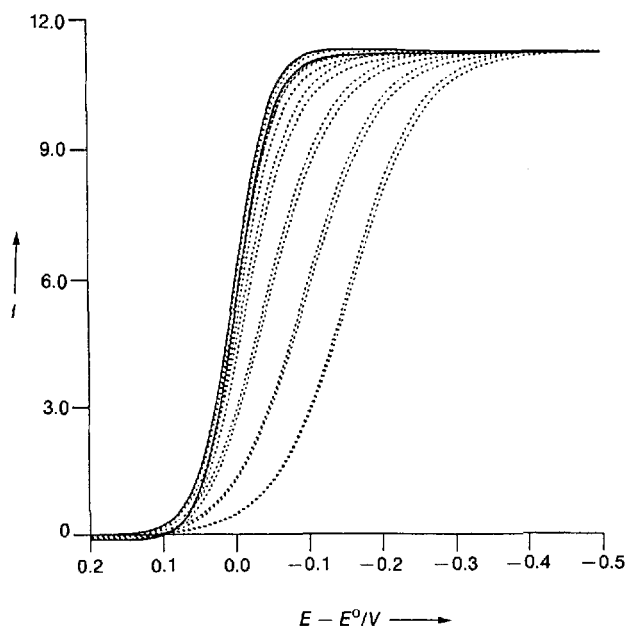


Abb. 9. Steady-State-Cyclovoltammogramme für eine Scheibenultramikroelektrode ($\sigma = 11.1$, $D = 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $r = 0.5 \mu\text{m}$, (hemi)sphärisches Diffusionsfeld); k_s^0 : (—) > 1 , (---) 0.011 , 0.0035 , 0.0011 , 0.00035 , 0.00011 , 0.000035 , 0.000011 ms^{-1} . Bei $k_s^0 > 1 \text{ ms}^{-1}$ und einem Massentransportkoeffizienten von $m = 0.002 \text{ ms}^{-1}$ verläuft der Elektrodenprozeß diffusionskontrolliert (Nernstscher Fall). Für $k_s^0 \leq 0.002 \text{ ms}^{-1}$ 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 [63] k_s^0 bestimmen.

Es gibt noch einen weiteren Grund dafür, daß Standardredoxpotentiale sehr zuverlässig mit Ultramikroelektroden bestimmt werden können. Die hohen Transportgeschwindigkeiten führen dazu, daß die an den heterogenen Ladungstransfer angekoppelten homogenen chemischen Prozesse in der Meßzeitskala des Experimentes – letztere ausgedrückt durch den σ -Wert [Gl. (17b)] oder den Massentransportkoeffizienten m [Gl. (11)] – nur partiell oder gar nicht mehr stattfinden (Abb. 10). Da die Diffusionsgeschwindigkeiten mit abnehmendem Elektrodenradius anwachsen, während die Geschwindigkeiten homogener chemischer Prozesse sich nicht verändern, wird ihr Einfluß auf Form und Lage voltammetrischer Strom-Spannungs-Kurven immer geringer. Sofern der heterogene Ladungstransfer sehr schnell verläuft, läßt sich beim Einsatz entsprechend kleiner Elektroden unmittelbar aus der Messung des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ das formale Redoxpotential einer Elektrodenreaktion erschließen^[64]. Wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt wird, kann man den Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit einerseits und der Geschwindigkeit von angekoppelten chemischen Reaktionen andererseits zur quantitativen Analyse der Kinetik solcher chemischen Prozesse nutzen.

2.4. Der Einfluß des kapazitiven Stroms

Wie bei allen Messungen mit stromdurchflossenen Elektroden muß auch im Potentialsprungexperiment und in der Cyclovoltammetrie neben dem faradayschen Strom der kapazitive Strom i_c berücksichtigt werden, der bei der Umladung der elektrischen Doppelschicht über die Elektrode fließt. Sein zeitlicher Verlauf läßt sich im einfachsten Fall mit einem elektrischen Ersatzschaltbild simulieren, in dem ein

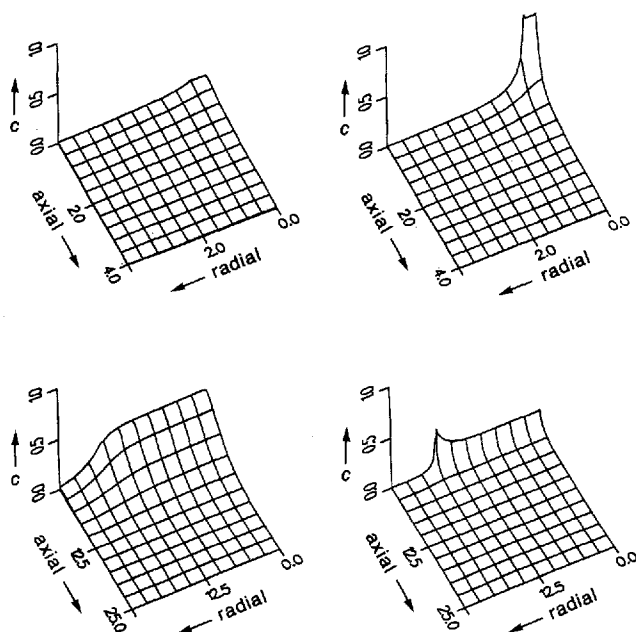


Abb. 10. Zweidimensionale Konzentrationsprofile für eine Elektronentransferreaktion ($R \rightarrow R^+$), an die eine irreversible Dimerisierung gekoppelt ist ($2R^+ \rightarrow R_2^+$, EC_{2ir} , $k_r c/a = 20.0$). Oberer Teil: $\sigma = 5.0$ (Mikroscheibenelektrode); unterer Teil: $\sigma = 0.1$ (Makroscheibenelektrode); links jeweils Dimer, rechts jeweils Anion. An der Makroelektrode wird die Bildung des Dimers in Elektrodennähe deutlich sichtbar, im Falle der Mikroelektrode bleibt das Konzentrationsprofil des primär gebildeten Anions weitgehend erhalten.

Widerstand dem Lösungswiderstand R_u und eine dazu in Reihe liegende Kapazität der Doppelschichtkapazität C_d entspricht. Bei einer einmaligen Potentialänderung ΔE ergibt sich dann für i_c Gleichung (18).

$$i_c = \frac{\Delta E}{R_u} \exp\left(-\frac{t}{R_u C_d}\right) \quad (18)$$

Dieser Gleichung ist zu entnehmen, daß der kapazitive Ladestrom exponentiell mit der Zeit abfällt, und zwar umso schneller, je kleiner die zugehörige Zeitkonstante für die Umladung der Doppelschicht ist, die durch den RC-Term erfaßt wird. Mit der Beziehung (19) wird für Ultramicroelektroden die Abfallzeit für den Ladestrom extrem kurz, was ebenfalls für Messungen in sehr kleinen Zeitbereichen von großem Interesse ist.

$$R_u C_d \sim r_0 \quad (19)$$

In der Cyclovoltammetrie besteht der kapazitive Strom aufgrund der kontinuierlichen Potentialänderung aus einem Transientenanteil und einer Steady-State-Komponente [Gl. (20)]. Letztere dominiert bei mittleren und langsamen Vorschubgeschwindigkeiten, so daß in der Regel Gleichung (21) gilt.

$$i_c = \left[\left(\frac{E_a}{R_u} - v C_d \right) \exp\left(-\frac{t}{R_u C_d}\right) \right] + v C_d \quad (20)$$

$$i_c = v C_d \quad (21)$$

Bei der Untersuchung von elektrochemisch induzierten Elektronentransferreaktionen, den „faradayschen Prozessen“, stört der kapazitive Stromanteil i_c , da in der Voltammetrie immer die Summe beider Ströme gemessen wird. Der

kapazitive Strom nimmt linear mit der Vorschubgeschwindigkeit v zu, während der faradaysche Strom i_f sich nur mit $v^{1/2}$ ändert. Außerdem kann bei kleinen Konzentrationen des redoxaktiven Systems ($< 10^{-5}$ M) i_f nur unzureichend von i_c separiert werden. Obwohl selbst bei Verwendung von Ultramicroelektroden im Stationärzustand der kapazitive Einfluß erhalten bleibt, verbessert sich das Verhältnis i_f zu i_c drastisch, da die faradaysche Stromdichte mit r_0^{-1} zunimmt, während die kapazitive Stromdichte hiervon unabhängig ist. Für die meisten Geometrien erhält man exakt oder näherungsweise Gleichung (22). Das Stromverhältnis im Stationärzustand einer voltammetrischen Messung fällt umso günstiger aus, je kleiner die charakteristische Dimension der Elektrode ist und je geringer die Vorschubgeschwindigkeit.

$$\frac{i_f}{i_c} \approx \frac{1}{r_0 C_d v} \quad (22)$$

närzustand einer voltammetrischen Messung fällt umso günstiger aus, je kleiner die charakteristische Dimension der Elektrode ist und je geringer die Vorschubgeschwindigkeit.

2.5. Der ohmsche iR -Abfall

Der ohmsche Widerstand in einem Elektrolyten führt dazu, daß in jedem elektrochemischen Experiment unter Stromfluß ein vorgegebenes (zeitabhängiges) Potential $E_a(t)$ (in V) durch einen ohmschen Spannungsabfall verfälscht wird [Gl. (23)]. Dieser Effekt ist umso größer, je geringer die Leitfähigkeit des Elektrolytsystems und je größer der Gesamtstrom ist.

$$E_{eff}(t) = E_a(t) - i R_u \quad (23)$$

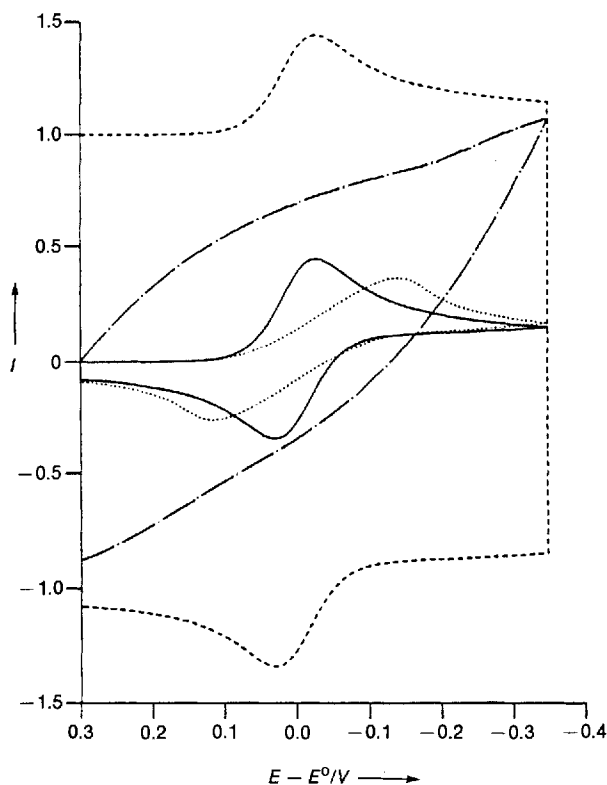


Abb. 11. Simuliertes Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer bei planarer Diffusion (—). Zusätzlich wurden eine normierte Kapazität [65] $\gamma = 1$ (---), ein normierter unkompenzierter Lösungswiderstand $\varrho = 10$ (····) und beide Effekte zugleich (— · — · —) eingerechnet [80b].

Besonders auffällig wird dieser Einfluß, wenn neben dem faradayschen Strom eine starke kapazitive Stromkomponente auftritt, wie sie unter anderem bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten im cyclovoltammetrischen Experiment beobachtet wird (Abb. 11). Da hierbei zusätzlich die Kombination von R und C_d wie ein Tiefpaß – seine Eigenschaften sind durch die Zeitkonstante RC_d gegeben – auf das Signal wirkt, werden plötzlich einsetzende Stromänderungen mehr oder minder stark verzerrt^[64b, 65]. Im voltammetrischen Experiment werden aufgrund aller dieser Effekte Strom und Potential voneinander abhängig und anstelle der eingestellten Spannungsvorschubgeschwindigkeit v resultiert eine effektive Geschwindigkeit v' (Abb. 12) [Gl.(24)].

$$E_{\text{eff}}(t) = E_{\text{start}} - v't + R_u(C_d v' + i_f) \quad (24)$$

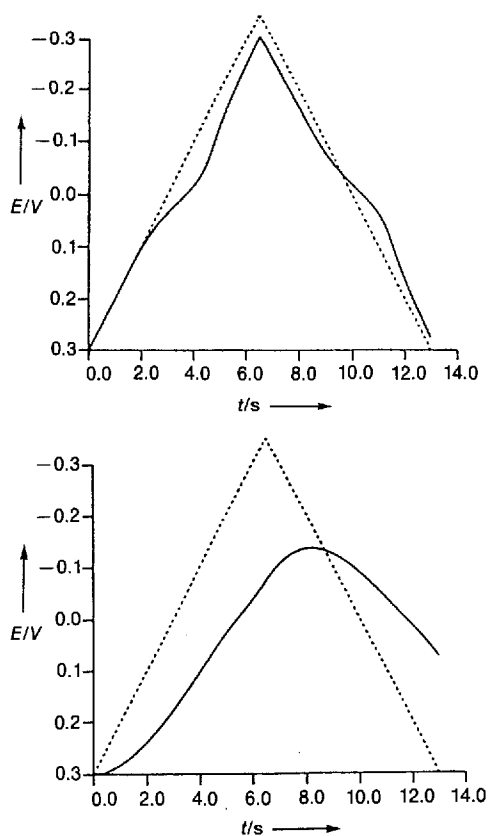


Abb. 12. Potential-Zeit-Kurven für die Cyclovoltammogramme in Abbildung 11. —: effektives Potential, ----: angelegtes Potential. Oben: nur Widerstand $q = 10$. Unten: Widerstand $q = 10$ und Kapazität $\gamma = 1$ [65].

Mit üblichen Elektroden, deren Radien über 1 mm liegen, wird damit selbst in gut leitenden Elektrolytlösungen die maximale Vorschubgeschwindigkeit auf 400 Vs^{-1} begrenzt^[2, 32]. In schlecht leitenden Elektrolytlösungen sinkt dieser Wert drastisch ab, so daß beispielsweise in Benzol, selbst bei Vorschubgeschwindigkeiten unter 0.1 Vs^{-1} , in dem die Zeitkonstante vernachlässigt werden kann und nur der ohmsche Spannungsabfall wirksam ist, stark verzerrte, nicht mehr interpretierbare Strom-Spannungs-Kurven gemessen werden.

Man hat versucht, durch instrumentelle Verbesserungen den iR -Abfall zu mindern. Im allgemeinen benutzt man hierzu einen Potentiostaten in Verbindung mit einer Dreielektro-

denanordnung^[32, 66]. Eine Referenzelektrode mit hoher Impedanz liefert über den Potentiostaten ein Korrektursignal derart, daß der an der Arbeitselektrode auftretende Spannungsabfall weitgehend kompensiert wird. Der verbleibende unkompensierte Anteil wurde durch elektronische Rückkopplungsschaltungen weiter vermindert^[67], so daß in gut leitenden Elektrolytlösungen mit konventionellen Elektroden Vorschubgeschwindigkeiten von mehr als 1000 Vs^{-1} erzielt wurden.

Bei Verwendung von Ultramikroelektroden verringert sich der iR -Abfall so stark, daß interpretierbare Messungen auch in extrem schlecht leitenden Elektrolyten durchgeführt werden können. Je nach experimentellen Bedingungen muß man zwischen mehreren Grenzfällen unterscheiden. Theoretische^[68] und experimentelle^[69] Untersuchungen belegen, daß im Stationärzustand beim diffusionskontrollierten Grenzstrom der ohmsche Spannungsabfall nicht mehr von der Größe und Form der Mikroelektrode abhängig ist, sondern, wie in Gleichung (25) zusammengefaßt, nur noch von den Eigenschaften der Elektrolytlösung bestimmt wird (κ = spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyts). Für eine schlecht leitende Elektrolytlösung ($\kappa = 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$, $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $c^* = 0.1 \text{ mol m}^{-3} = 10^{-4} \text{ M}$, Konzentration eines elektroaktiven Systems) beträgt dann der iR -Abfall gemäß Gleichung (25) 1 mV.

$$iR = nFc^*D\kappa^{-1} \quad (25)$$

Die Situation kompliziert sich, wenn der Gehalt des Leitelektrolyten in der Lösung abgesenkt wird, da dann neben dem diffusiven Massentransport auch Migrationseffekte eine Rolle spielen können^[70]. Wie Rechnungen von Oldham und Experimente zeigen^[36, 71], kann das Mengenverhältnis Leitelektrolyt zu elektroaktiver Spezies bis auf 1:1 absinken, ohne daß im Stationärzustand eine signifikante Verzerrung der Strom-Spannungs-Kurve eintritt. Eine der Gründe hierfür ist, daß sich üblicherweise durch die Ladungsübertragung der Ionengehalt unmittelbar vor der Elektrode vergrößert und damit die lokale Leitfähigkeit κ zunimmt.

Bei rein planarer Diffusion, wie sie bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten gegeben ist, gilt die Beziehung (26). Mit ab-

$$iR \sim r_0 \quad (26)$$

nehmender Elektrodengröße verringert sich demnach der ohmsche Spannungsabfall. Da gemäß Gleichung (19) parallel hierzu die Zeitkonstante der Zelle abnimmt, sind Ultramikroelektroden um so besser für Messungen bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten geeignet, je kleiner ihr Radius ist.

3. Anwendungen von Ultramikroelektroden

3.1. Untersuchung von Reaktionsmechanismen

3.1.1. Voltammetrie unter stationären Bedingungen

Wie bereits in Abschnitt 2.3 gezeigt, hängt im Stationärfall die Größe des Diffusionsgrenzstroms davon ab, ob neben dem einfachen Ladungstransfer zusätzlich chemische Reaktionen sowie gegebenenfalls daran angekoppelte weitere Ladungstransferschritte stattfinden. Bei einer dreistufigen Reaktion^[34], die nach dem ersten Ladungstransfer einen

chemischen Reaktionsschritt und dann einen zweiten Ladungstransfer einschließt (ECE-Reaktion), wird man bei „großen“ UMEs ($r_0 < 100 \mu\text{m}$) in der Regel einen Diffusionsgrenzstrom messen, der der Übertragung von $n = 2$ Elektronen entspricht. Mit dem Einsatz kleinerer Mikroelektroden nimmt die Relativgeschwindigkeit des chemischen Reaktionsschrittes gegenüber der des Massentransportes ab (Abb. 10), so daß in der Meßzeitskala eines voltammetrischen Stationärexperimentes die Gesamtreaktion nur noch unvollständig ablaufen kann und die über den Grenzstrom erhältliche Elektronenzahl n allmählich auf 1 absinkt. Man kann diese Veränderung des Stroms als Funktion des Elektrodenradius dazu nutzen, die Geschwindigkeitskonstante k eines solchen chemischen Reaktionsschrittes zu bestimmen^[64, 72, 73].

Auch für den katalytischen EC'-Mechanismus^[73–77], bei dem nach dem heterogenen Ladungstransfer das Edukt durch einen chemischen Schritt regeneriert wird, sowie für dem Ladungstransfer vorgelagerte Reaktionen, die CE-Mechanismen, lassen sich aus der Abhängigkeit des stationären Grenzstroms vom Elektrodenradius die zugeordneten Geschwindigkeitskonstanten des chemischen Schrittes bestimmen. Dagegen bleiben bei reinen EC-Mechanismen, in denen lediglich eine chemische Reaktion dem Ladungstransfer folgt, die Stromhöhen des Grenzstroms unabhängig von der Geschwindigkeit des Folgeschrittes. Informationen über die Kinetik sind dann nur aus der Verschiebung von Steady-State-Voltammogrammen als Funktion des Elektrodenradius zugänglich^[73].

Anwendungen der Steady-State-Voltammetrie mit Mikroelektroden zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten homogener Prozesse sind mehrfach beschrieben^[64, 72, 74–79]. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß man mit einem Satz von Mikroelektroden unterschiedlicher Größe durch Messung von Diffusionsgrenzströmen rasch die Geschwindigkeitskonstante eines chemischen Schrittes ermitteln kann. Allerdings setzt dies voraus, daß man den Zusammenhang zwischen dem charakteristischen Elektrodenradius und der Kinetik genau kennt, was bislang nur zum Teil der Fall ist.

Neben dem katalytischen EC'-Mechanismus^[75–78] wurden relativ häufig Reaktionen untersucht, die nach dem klassischen ECE-Mechanismus verlaufen. Eine solche Reaktion ist die Dimerisierung von Triphenylamin (TPA)^[80, 81], die auf der Radikalkationstufe erfolgt. Das entstehende Tetraphenylbenzidin (TPB) wird unter den experimentellen Bedingungen ($E_1^0 > E_2^0$, E_3^0) zum Dikation oxidiert, so daß in der Gesamtbilanz eine Zweielektronenübertragung gemessen wird [Gl. (27)].

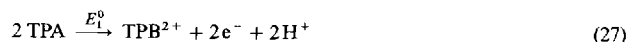


Abbildung 13 zeigt die Veränderung der Elektronenzahl n_{app} an einer $8\text{-}\mu\text{m}$ -Scheibenelektrode als Funktion der Konzentration von TPA. Da es sich bei der Dimerisierung um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt, verringert sich auch bei abnehmender Konzentration von TPA die Geschwindigkeit des Kupplungsschrittes und damit die Zahl der übertragenen Elektronen. Der Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen von Simulationsrechnungen^[80] ergab – in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturwerten^[81] – eine Geschwindigkeitskonstante von $2.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Inter-

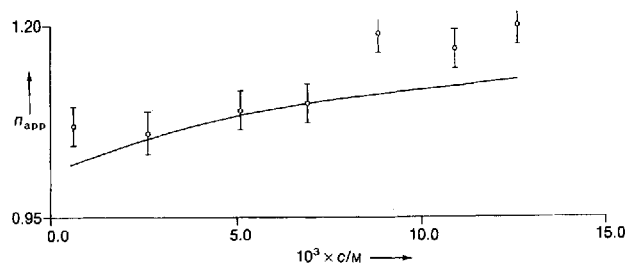


Abb. 13. Experimentelle (○) und simulierte Elektronenübertragungszahlen n_{app} (—) für die Oxidation von Triphenylamin bei unterschiedlichen Konzentrationen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M [TBA]PF}_6$. Die Messungen der diffusionskontrollierten Grenzströme wurden an einer Pt-Mikroscheibenelektrode von $8 \mu\text{m}$ Durchmesser durchgeführt.

pretationsschwierigkeiten resultierten allerdings aus dem Befund, daß an Mikroscheibenelektroden bei hohen TPA-Konzentrationen aufgrund der signifikant erhöhten n_{app} -Werte (Abb. 13) Geschwindigkeitskonstanten über $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten wurden^[72]. Die ursprüngliche Annahme, daß das für die Auswertung verwendete sphärische Diffusionsmodell mit einer einheitlichen Stromdichte auf der gesamten Elektrodenoberfläche die Stromdichteänderungen an einer Mikroscheibenelektrode im wesentlichen falsch wiedergibt^[72], bestätigte sich jedoch nicht; vielmehr zeigte sich, daß TPA an einer Mikroelektrode elektropolymerisiert und ein leitfähiges Polymer bildet^[64] (Abb. 14).

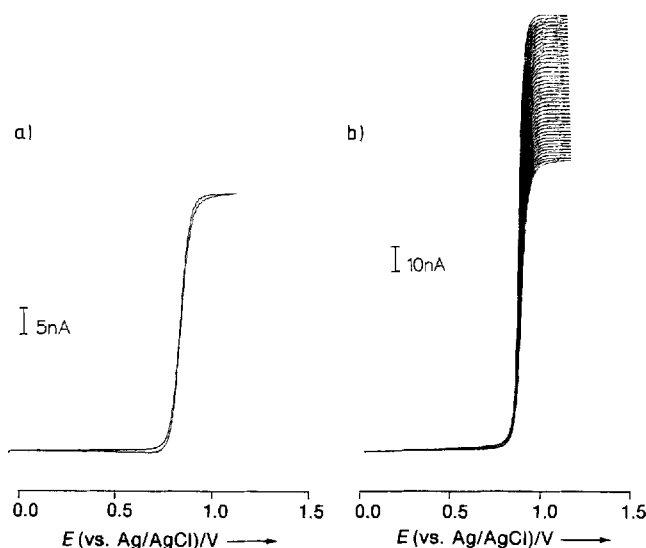


Abb. 14. Experimentelle Steady-State-Voltammogramme zur Oxidation von Triphenylamin. a) $c = 2.3 \times 10^{-3} \text{ M}$, b) $c = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M [TBA]PF}_6$, gemessen an einer $8 \mu\text{m}$ großen Mikroscheibenelektrode. Der ansteigende Strom in b) ist auf Elektropolymerisationseffekte zurückzuführen.

Eine ganze Reihe von mechanistischen Untersuchungen befaßt sich mit Prozessen, die in der industriellen Elektrosynthese praktische Anwendung finden^[82]. Der Vorteil der Verwendung von Mikroelektroden beruht vor allem darauf, daß trotz extrem hoher Konzentrationen der Reaktanten keine iR -Verzerrungen in den Strom-Spannungs-Kurven auftreten und damit eine genaue Auswertung von kinetischen und thermodynamischen Daten möglich wird. So konnte anhand von Steady-State-Messungen gezeigt werden, unter welchen experimentellen Bedingungen die Hydro-

dimerisierung von Acrylnitril zu Adiponitril (Monsanto-Verfahren) gegenüber der einfachen Reduktion von Acrylnitril zu Propionitril dominiert^[83]. Weitere Steady-State-Messungen befaßten sich mit dem katalytischen Mechanismus der Methoxylierung von Furan durch indirekte anodische Oxidation in Gegenwart von Bromid und Methanol^[84] oder mit der reduktiven Hydridomerisierung von Formaldehyd zu Ethylenglycol^[85].

Schließlich wurde über Untersuchungen an Mikroelektroden mit modifizierten Oberflächen berichtet, die sowohl die elektrokatalytische Wirkung von einfachen Redoxsystemen^[86] wie auch Umladungsprozesse an leitfähigen Polymeren oder deren Bildungsmechanismus einbeziehen^[87, 88]. Bei langsamen homogenen chemischen Reaktionen von redox-aktiven Verbindungen, die in einem Reaktor ablaufen, kann man Mikroelektroden dazu benutzen, unmittelbar aus der zeitlichen Änderung von Diffusionsgrenzströmen die Geschwindigkeitskonstante des chemischen Schrittes zu bestimmen^[89].

Es wurde bereits gezeigt, daß mit zunehmenden Massentransportkoeffizienten m , also bei abnehmendem Elektrodenradius, die Diffusionsgeschwindigkeit schneller werden kann als die Geschwindigkeit des dazugehörigen heterogenen Ladungstransfers; damit können aus der Verschiebung und Steigungsänderung von Steady-State-Voltammogrammen gegenüber dem reversiblen Fall unmittelbar Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Ladungstransfers bestimmt werden^[63]. Durch die stetige Verbesserung der Herstellungsmethoden von Ultramikroelektroden gelang es, ihre charakteristischen Dimensionen immer weiter zu verkleinern^[30a, 36, 58a, 90, 91] – es wurde bereits über den Bau von Nanoden mit Radien von 1–100 nm berichtet^[92–94] –, so daß im Prinzip Standardgeschwindigkeitskonstanten k_s^0 bis über 1 ms^{-1} bestimmbar sein sollten. Dies scheint sich in Messungen von Penner et al.^[94] mit Nanoden ($r_0 = 1\text{--}2 \text{ nm}$) zu bestätigen, die für eine Reihe von Outer-sphere-Redoxpaaren, z.B. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ (H_2O , 0.5 M KCl) und Ferrocen Fc ($\text{Fc}^{0/+}$) (CH_3CN , $0.3 \text{ M } n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$), k_s^0 -Werte von $0.79 \pm 0.44 \text{ ms}^{-1}$ bzw. $2.2 \pm 1.2 \text{ ms}^{-1}$ erhielten. Frühere Steady-State-Untersuchungen von Bond et al.^[95] an Ferrocen mit 0.3- und 0.5- μm -Pt-Elektroden ergaben ebenfalls einen ungewöhnlich hohen k_s^0 -Wert von 0.064 ms^{-1} . Derartig hohe Standardgeschwindigkeitskonstanten wurden noch nie gemessen. Diese Werte stimmen mit den Vorhersagen der Elektronentransfertheorie von Marcus^[96] überraschend gut überein. Messungen von Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Ladungstransfers mit konventionellen Elektroden hatten bislang deutlich niedrigere Werte geliefert, die Zweifel an der Zuverlässigkeit der theoretischen Vorhersage aufkommen ließen. Wahrscheinlich verhindern die großen Transportgeschwindigkeiten die Bildung von passivierenden Filmen, die je nach Dicke und Bedeckungsgrad der Elektrode den Ladungstransfer verlangsamen. Die Ergebnisse von Penner stießen dagegen auf deutliche Kritik. So konnte Baranski^[97] zeigen, daß „relative große“ Elektroden, die nach einer unzureichenden Einschmelzung über einen elektrolytgefüllten Hohlraum mit der übrigen Lösung in Kontakt stehen, nahezu identische Strom-Spannungs-Kurven wie Nanoden ergeben. Da unter diesen Voraussetzungen die für Nanoden gültigen theoretischen Vorhersagen nicht mehr zutreffen, sind die postulierten hohen Geschwindigkeitskonstanten sicherlich noch nicht eindeutig bewiesen.

3.1.2. Voltammetrie bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten

Erhöht man bei UMEs ausgehend vom Stationärzustand allmählich die Vorschubgeschwindigkeit, so beobachtet man zunächst den Übergang zur semiinfiniten planaren Diffusion, der von einem sigmoiden Voltammogramm zum klassischen Cyclovoltammogramm mit potentialgetrennten anodischen und kathodischen Wellen führt. Diese als Kantenefekte bekannten Phänomene waren die ersten experimentellen Hinweise auf die besonderen Eigenschaften von Mikroelektroden^[6, 13, 19, 55, 98, 99]. Da bei Verwendung von Mikroelektroden mit Radien zwischen $25 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$ solche Kantenefekte ab oberen Vorschubgeschwindigkeiten von 5 bzw. 0.05 Vs^{-1} merkbar einsetzen, sind quantitative Aussagen zur Kinetik des heterogenen Ladungstransfers in diesen Meßzeitbereichen nur dann möglich, wenn der Kanteneinfluß auf die Peakseparation und die Form des Voltammogramms berücksichtigt wird^[19, 100–102]. Dagegen sind in diesem Meßzeitbereich die Auswirkungen des iR -Abfalls und der Kapazität C_d auf das voltammetrische Signal mit Sicherheit gering, so daß mit einer einzigen Mikroelektrode durch Variation der Vorschubgeschwindigkeit in Anlehnung an das Verfahren von Nicholson und Shain^[8, 103] sehr zuverlässige Daten über Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Ladungstransfers zugänglich werden.

Der eigentliche qualitative Sprung, der die Verwendung von Ultramikroelektroden so interessant macht, vollzieht sich mit Vorschubgeschwindigkeiten ab etwa 500 Vs^{-1} . Oberhalb dieser Schranke lassen üblicherweise der wachsende iR -Abfall sowie der zunehmende Einfluß der RC -Zeitkonstante die Interpretation von Daten, die mit konventionellen Elektroden erhalten werden, nicht mehr zu. Jedoch sind ab 500 Vs^{-1} selbst bei extrem kleinen Elektroden mit Radien bis hinab zu $1 \mu\text{m}$ ($\sigma \leq 0.2$) die Bedingungen der planaren Diffusion weitgehend eingestellt, so daß mit zunehmendem v in jedem Fall der faradaysche Strom i_f proportional zu $v^{1/2}$ und der kapazitive Ladestrom i_c proportional zu v anwachsen. Da jedoch durch die Verringerung des Radius und den damit gegebenen kleinen Stromwerten sowohl der RC -Term [Gl. (19)] kleiner wird als auch der iR -Einfluß [Gl. (24)] abnimmt, eröffnet sich mit UMEs ein Fast-Scan-Bereich bis zu $10^5\text{--}10^6 \text{ Vs}^{-1}$. Bei Vorschubgeschwindigkeiten von wenigen Megavolt pro Sekunde erreicht die „klassische“ Cyclovoltammetrie einen Endpunkt, da die Diffusionsschicht und die elektrische Doppelschicht nahezu die gleiche Größe annehmen und somit nicht mehr, wie von der Theorie gefordert, separiert werden können^[104].

Prinzipiell erhält man mit der Fast-Scan-Technik^[105] ähnliche Informationen wie mit der konventionellen Cyclovoltammetrie^[34], allerdings mit dem wichtigen Unterschied, daß Meßdaten aus Zeitdomänen bis unterhalb $1 \mu\text{s}$ verfügbar werden (z.B. bei 10^6 Vs^{-1} $\tau = 25 \text{ ns}$ gemäß $\tau = RT/vF$). So lassen sich Redoxpotentiale von hochreaktiven Zwischenstufen^[106–108] und Geschwindigkeitskonstanten für den schnellen heterogenen Ladungstransfer^[38, 106, 109] ermitteln, es können aber auch komplexe Mechanismen unter Einschluß von chemischen Reaktionsschritten^[64, 110, 111] analysiert werden. Bei Reaktionen zweiter Ordnung sind auch diffusionskontrollierte Schritte einer quantitativen Auswertung zugänglich. Ein weiterer eindeutiger Vorteil ist, daß abweichend vom Steady-State-Experiment auch einfa-

che EC-Reaktionen^[112] ohne Schwierigkeiten untersucht und ausgewertet werden können.

Erste Experimente, in denen durch Verwendung von Ultramikroelektroden kleine Zeitkonstanten erzielt wurden, stammen von McCreery et al.^[113] Sie konnten durch Potentialpulsexperimente und Anwendung von spektroelektrochemischen Methoden nachweisen, daß sich innerhalb von 150 ns Konzentrationsprofile elektroaktiver Spezies im Diffusionsbereich von Mikroelektroden aufbauen. Aus zeitabhängigen Absorptionsmessungen chronoamperometrisch erzeugter Radikalkationen von Chlorpromazin (CPZ) in Gegenwart äquimolarer Mengen von Dopamin erhielten sie für die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Reduktion der CPZ⁺-Radikalkationen bei pH 6.8 durch Dopamin einen Wert von $6.2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Inzwischen sind zahlreiche voltammetrische Untersuchungen durchgeführt worden, bei denen das Produkt des Elektronentransfers chemische Reaktionen eingeht. Dies können, um nur einige Beispiele zu nennen, Additionsreaktionen^[106, 114], Isomerisierungen^[115], Dimerisierungen^[116] oder homolytische Bindungsspaltungen^[112, 117] sein.

In einigen Fällen konnte mit der Fast-Scan-Technik die Existenz reaktiver Zwischenstufen erstmalig direkt nachgewiesen und neue eindeutige Befunde zum Reaktionsmechanismus erhalten werden. So war bei den sehr schnellen homolytischen Abspaltungen von Halogenid-Ionen aus Radikalanionen von Arylhalogeniden nicht immer klar, ob der bindungslösende Schritt simultan mit dem Ladungstransfer im Sinne einer „Inner-sphere“-Reaktion^[118] erfolgt oder ob der Bindungsbruch nach der Bildung des Radikalanions eingesetzt und damit eine Zweistufenreaktion abläuft. Messungen von Saveant et al.^[117] zur Reduktion von 9-Bromantracen belegen, daß bei Vorschubgeschwindigkeiten oberhalb $100\,000 \text{ Vs}^{-1}$ die Bildung des Radikalanions reversibel wird. Dies beweist das intermediäre Auftreten einer ionischen Zwischenstufe und ergibt für die nachfolgende Abspaltung des Bromid-Ions eine Geschwindigkeitskonstante $k_t = 5.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Bei Dimerisierungen von Radikalkationen aromatischer Amine und Heterocyclen war lange Zeit strittig, ob das Kation mit seiner Neutralverbindung kuppelt (RS-Dimerisierung) oder unmittelbar eine Radikationenkupplung (RR-Kupplung) eingeht. Mehrere voneinander unabhängige Untersuchungen stützen nunmehr die Annahme, daß in der Mehrzahl der Fälle RR-Kupplungen eintreten^[116]. Ebenfalls über Dimerisierungsschritte verläuft die Elektropolymerisation von Heterocyclen wie Pyrrol oder Thiophen. Wiederum Saveant et al. gelang es, die rasch abreagierenden Kationen von Pyrrol und einigen Derivaten im Zeitfenster des cyclovoltammetrischen Experimentes nachzuweisen^[119] und die zugehörigen Redoxpotentiale zu bestimmen. Bei Pyrrol ($c = 4 \text{ mM}$) stellt sich mit Vorschubgeschwindigkeit oberhalb $18\,000 \text{ Vs}^{-1}$ partielle Reversibilität ein, was einer mittleren Lebensdauer des Kations von etwa $30 \mu\text{s}$ entspricht. Wie komplex der Reaktionsverlauf bei Kupplungsschritten in einer wachsenden Polymerkette ist, zeigen die Untersuchungen zur Oxidation von 3,3'-Dimethoxy-2,2'-bithiophen^[120]. Den Fast-Scan-Experimenten entnimmt man, daß die an der Elektrode gebildeten Kationen mit einer Geschwindigkeitskonstanten von 10^5 zunächst zu einem Tetramer kuppeln, das dann nach Abspaltung von zwei Protonen ebenfalls geladen wird und in ein Dikation übergeht

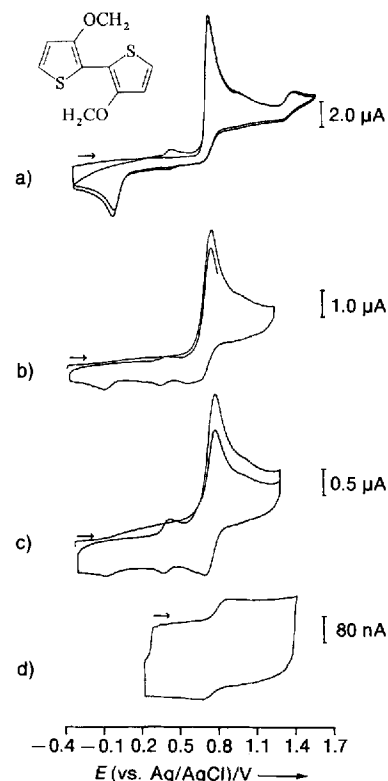


Abb. 15. Experimentelle Cyclovoltammogramme zur Oxidation von 3,3'-Dimethoxy-2,2'-bithiophen in Acetonitril/0.1 M [TBA]PF₆: a) $c = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $r_0 = 500 \mu\text{m}$, im Umkehrvorschub wird bei 0.0 V die Reduktion der abgespaltenen Protonen sichtbar; b) $c = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $v = 20 \text{ Vs}^{-1}$, $r_0 = 100 \mu\text{m}$, im Umkehrvorschub erscheinen zusätzlich die Reduktionssignale des Di- und Monokations des gebildeten Tetramers; c) $c = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $v = 100 \text{ Vs}^{-1}$, $r_0 = 100 \mu\text{m}$; d) $c = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $v = 5000 \text{ Vs}^{-1}$, $r_0 = 2.5 \mu\text{m}$.

(Abb. 15). Ab Vorschubgeschwindigkeiten von etwa 5000 Vs^{-1} ($c = 1 \text{ mM}$) wird die Elektrodenreaktion chemisch reversibel. Weitere Messungen bei hohen Konzentrationen und langsamen Vorschubgeschwindigkeiten belegen, daß die Dikationen in Lösung mit nicht umgesetztem Edukt komproportionieren, wodurch autokatalytisch ein neuer Kupplungsschritt initialisiert wird.

Besonders erfolgreich war die Fast-Scan-Technik bei der Untersuchung der Kinetik schneller heterogener Ladungstransferreaktionen^[106, 109, 121–127]. Sogar das erst seit kurzem in größeren Mengen zugängliche C₆₀ wurde bereits damit untersucht^[114, 127]. Sofern durch Auswahl hinreichend kleiner Elektroden der *iR*-Einfluß auf ein vernachlässigbar kleines Minimum reduziert wird, lassen sich aus der Messung der Abstände der Spitzenpotentiale von anodischer und kathodischer Welle ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) nach der Methode von Nicholson und Shain^[8, 103] komplikationslos Geschwindigkeitskonstanten ermitteln (Abb. 16). Zur Bestimmung von Werten zwischen 0.01 und 0.1 ms^{-1} benötigt man Vorschubgeschwindigkeiten von 1000 – $50\,000 \text{ Vs}^{-1}$. Im Falle des besonders häufig untersuchten Anthracens, bei dem die für die Umladung benötigte Reorganisationsenergie sehr klein ist, haben mehrere Arbeitsgruppen unabhängig voneinander k_s^0 zu ca. 0.035 ms^{-1} bestimmt^[38, 109, 120, 121, 128]. Ähnlich hohe Werte wurden für das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocenium erhalten. Auffällig ist, daß die mit dieser Methode ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ebenfalls deutlich höher liegen als mit konventionellen Techniken. Dies stützt die Annahme, daß ähnlich wie im Steady-State-

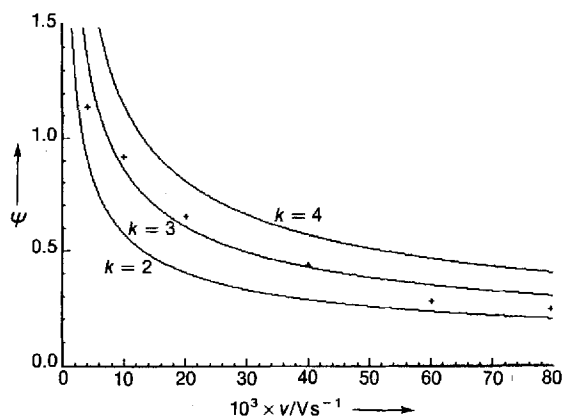


Abb. 16. Experimentelle und berechnete Daten des dimensionslosen ψ -Parameters als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit [34, 103]. Die experimentellen ψ -Werte wurden durch Fast-Scan-Experimente zur Reduktion von Anthracen aus ΔE_p -Werten bei mehreren Vorschubgeschwindigkeiten und mit einer Arbeitskurve für $\psi = f(\Delta E_p)$ ermittelt. Die Berechnung der ψ -Werte erfolgte unter der Voraussetzung, daß $k_s^0 = 0.02, 0.03$ oder 0.04 ms^{-1} und $D = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Experiment keine Passivierungen an der Elektrodenoberfläche eintreten.

Für Anwendungen der Voltammetrie zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und Messung von Geschwindigkeitskonstanten homogener und heterogener elektrochemischer Prozesse ist die Fast-Scan- gegenüber der Steady-State-Technik derzeit die Methode der Wahl. Entscheidend hierfür ist, daß die Auswertverfahren der klassischen Cyclovoltammetrie einschließlich der Simulationsmethoden übernommen und somit alle gängigen Mechanismen analysiert wer-

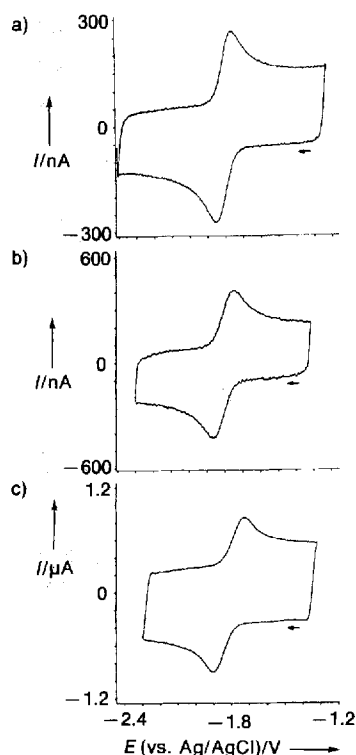


Abb. 17. Fast-Scan-Voltammetrie zur Reduktion von Anthracen ($c = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) in Acetonitril/0.5 M [TBA]PF₆ bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten unter Verwendung einer Gold-Ultramikroelektrode mit $r_0 = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$. a) $v = 20000 \text{ Vs}^{-1}$; b) $v = 40000 \text{ Vs}^{-1}$; c) $v = 120000 \text{ Vs}^{-1}$.

den können, und daß schon bei Verwendung relativ „großer“ Elektroden mit Radien bis zu $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ Vorschubgeschwindigkeiten bis zu 10^5 Vs^{-1} erreichbar sind (Abb. 17). Dies setzt voraus, daß abgesehen von den experimentellen Effekten, die über die Elektrodengröße und den Elektrolytwiderstand festliegen, alle instrumentellen Einflüsse, die die Strom-Spannungs-Kurven verzerren können, möglichst klein bleiben. Kritisch sind der Aufbau des Potentiostaten einschließlich des Stromwandlers sowie die Konstruktion der Mikroelektrode. Bei den Potentiostaten und Stromwandlern ist vor allem darauf zu achten, daß Operationsverstärker mit extrem kurzen Anstiegszeiten und damit hohen Bandbreiten verwendet werden [112a, 122, 125]. Bei den Mikroelektroden sowie den Zuleitungen führen Streukapazitäten zu starken Verzerrungen des Strom-Spannungs-Signals. Elektroden mit Radien unter $5 \text{ }\mu\text{m}$ müssen daher unbedingt abgeschirmt werden [129, 130] und sollten über sehr kurze Zuleitungen mit dem Stromwandler und Potentiostaten verbunden werden. Weitere Verbesserungen erhält man durch eine geeignete iR -Kompensation [121, 131].

Will man sehr hohe Vorschubgeschwindigkeiten von 10^5 bis über 10^6 Vs^{-1} nutzen, führt der Einfluß des Zellwiderstandes und der Zeitkonstante immer zu Verzerrungen des Strom-Spannungs-Signals. Dies tritt bei Messungen in sehr schlecht leitenden Elektrolytlösungen bereits bei wesentlich niedrigeren Vorschubgeschwindigkeiten ein. Die Daten werden dann zweckmäßigerweise durch Simulation ausgewertet, indem die Kapazitäten und Widerstände gemäß Gleichung (24) in die Butler-Volmer-Gleichung einbezogen werden [60b] (Abb. 18) oder indem die tatsächlichen Vorschubge-

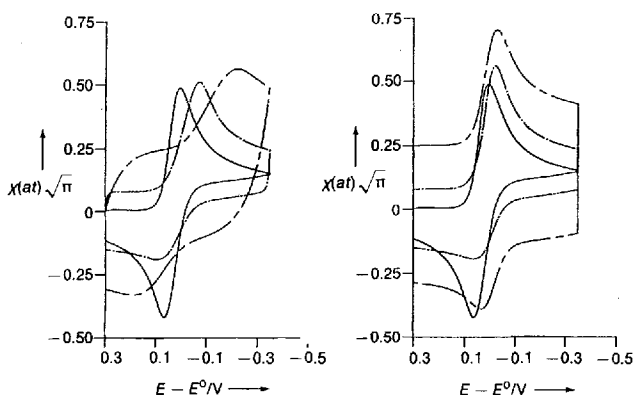


Abb. 18. Simulierte Cyclovoltammogramme für einen $\text{EC}_{2,\text{rev}}$ -Mechanismus. Links: unter Einbeziehung eines unkompensierten Widerstandes $R_u = 41 \text{ }\Omega$ und einer Doppelschichtkapazität $C_d = 1.56 \text{ }\mu\text{F}$. Rechts: nach Korrektur des iR -Abfalls. Simulationsdaten: $E^0 = 0.0 \text{ V}$, $D = 1 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{el}} = 10$, $k_r c = 0.1$, $k_s^0 = 0.04 \text{ ms}^{-1}$; Vorschubgeschwindigkeiten: (—) 0.1 Vs^{-1} , (---) 100 Vs^{-1} , (- · -) 1000 Vs^{-1} .

schwindigkeiten aus dem experimentellen Voltammogramm ermittelt und dann direkt für die Simulation verwendet werden [124]. Wightman et al. [132] schlugen ein Verfahren vor, bei dem durch eine geeignete experimentelle Anordnung das Leervoltammogramm ohne den faradayschen Anteil vermessen wird und dieser Grundstrom dann nach Zusatz des elektroaktiven Systems abgezogen wird. Diese Technik erfordert jedoch, daß der iR -Einfluß vernachlässigbar klein bleibt.

3.2. Elektrochemie in schlecht leitenden Elektrolyten

Im konventionellen elektrochemischen Experiment sorgen der vorgegebene Grundlektrolyt sowie das polare Lösungsmittel für eine hohe Leitfähigkeit, so daß bei langsamen und mittleren Vorschubgeschwindigkeiten keine iR -Probleme und konsequenterweise auch keine Migrationseffekte auftreten. Die Situation ändert sich drastisch, wenn unpolare Lösungsmittel eingesetzt werden, die Elektrolytkonzentration sehr klein ist oder Messungen im Festkörper oder in der Gasphase durchgeführt werden sollen. In allen diesen Fällen resultiert ein sehr hoher iR -Abfall, der mit den üblichen Methoden nicht beherrschbar ist.

Wie bereits in Abschnitt 2.4 angedeutet, verringern sich mit dem Einsatz von UMEs die iR -Effekte, so daß selbst unter extrem ungünstigen Bedingungen auswertbare voltammetrische oder amperometrische Signale erhalten werden. So maßen Bond et al.^[36, 133–135] mit 50- μm -Scheibenelektroden bei der Oxidation von Ferrocen in elektrolytfreiem Acetonitril die gleichen Diffusionsgrenzströme wie in elektrolythaltiger Lösung. Bei der Verwendung von Elektroden mit Durchmessern unter 1 μm entsprach sogar die Gesamtform der stationären Strom-Spannungs-Kurve nahezu dem Idealfall des reversiblen Ladungstransfers; ähnliches berichteten auch andere Arbeitsgruppen^[136–139]. Die experimentellen Ergebnisse decken sich mit theoretischen Vorhersagen von Oldham^[71], wonach bereits sehr geringe Mengen leitfähiger „Verunreinigungen“ genügen, um in der unmittelbaren Umgebung der Elektrode eine ausreichend hohe Leitfähigkeit hervorzurufen. Daß der iR -Einfluß nicht von der Amplitude des Stromsignals abhängt, sondern im wesentlichen durch die speziellen Flußbedingungen in der Nachbarschaft der Elektrode^[68] geprägt wird, zeigen voltammetrische Messungen zur Oxidation von Ferrocen mit Bandmikroelektroden in nahezu elektrolytfreiem Acetonitril^[133]. Die Voltammogramme weisen trotz relativ großer Ströme nur geringfügige Verzerrungen auf. Manche Effekte sind noch nicht verstanden. Messungen in elektrolytarmen oder -freien Lösungen haben zum Ziel, elektrochemische Daten unter ähnlichen Bedingungen zu gewinnen, wie sie in der Spektroskopie oder auch in der Analytik gebräuchlich sind. Die üblicherweise hohen Ionenstärken in Elektrolytlösungen führen dazu, daß sich deren thermodynamische und kinetische Eigenschaften signifikant von denen in Ideallösungen ohne Elektrolytzusatz unterscheiden. Dies impliziert, daß sich beim Übergang von hohen zu niedrigen Ionenstärken beispielsweise Ionenpaargleichgewichte, Redoxpotentiale oder Geschwindigkeitskonstanten von Ionenreaktionen ändern. Da mit der Verringerung der Elektrolytkonzentration neben den Aktivitäten der beteiligten Reaktanten sich auch die elektrischen Eigenschaften der Doppelschicht an der Elektrode ändern, ist eine eindeutige Auswertung entsprechender Experimente noch schwierig. Es wird daher versucht, den Einfluß der Grundlektrolytkonzentration auf Migration und Doppelschichteffekte zu systematisieren, die experimentellen Befunde mit theoretischen Vorhersagen zu vergleichen und schließlich die Grenzen für die Leitelektrolytvariation in unpolaren Lösungsmitteln zu bestimmen^[70, 71, 134–142]. Zu den ungeklärten Phänomenen zählt unter anderem, daß in elektrolytfreien Lösungen trotz der Einstellung von Steady-State-Bedingungen häufig typische Cyclovoltammogramme beobachtet werden. Als Ursache

hierfür werden bislang Löslichkeitsveränderungen nach der Umladung des Redoxsystems angenommen.

Mit UMEs lassen sich die nutzbaren Potentialbereiche von aprotischen Lösungsmitteln erweitern. Dies belegen Messungen in elektrolytfreiem Acetonitril und in SO_2 . In Acetonitril konnte die Oxidation von Alkanen^[142] bei Potentialen oberhalb von +3.5 V nachgewiesen werden, und in flüssigem SO_2 gelangen voltammetrische Experimente zur Oxidation von Alkalimetall-Ionen bei Potentialen von +5.0 V^[143].

Unpolare Lösemittel waren für elektrochemische Untersuchungen ein Tabu. Durch den Einsatz von Ultramikroelektroden reduziert sich der normalerweise extrem hohe iR -Abfall auf tolerierbare Werte, so daß bei Auswahl von geeigneten Leitelektrolyten wie Tetrahexylammoniumperchlorat $[\text{THA}]\text{ClO}_4$ oder NaBPh_4 -Kronenether-Komplexen amperometrische oder potentiodynamische Experimente in Solventien wie Benzol, Toluol und sogar Hexan interpretierbare Ergebnisse liefern^[26, 36, 106, 144, 145]. Voraussetzung für den Erfolg solcher Messungen ist, daß die Leitelektrolyte ausreichend löslich sind und daß sie zur Erzeugung einer akzeptablen Leitfähigkeit in der Lösung in gewissem Umfang dissoziieren. Die Redoxchemie in Kohlenwasserstoffen, die bislang nur spektroskopisch untersucht werden konnte, läßt sich damit nun erstmals über dynamische elektrochemische Messungen quantitativ erfassen. Das wachsende Interesse an elektrochemischen Untersuchungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkenen und Alkanen resultiert vor allem aus dem Umstand, daß Ionenreaktionen in solch schwach polaren Lösemitteln in anderen Geschwindigkeitsbereichen als in polaren Medien verlaufen und daß durch Messungen über einen möglichst großen Polaritätsbereich genauere Einblicke in die Zusammenhänge zwischen Solvation und chemischer Reaktivität einschließlich der Elektronentransferkinetik gewonnen werden können. So zeigen beispielsweise voltammetrische Untersuchungen^[64] zur Dimerisierungskinetik von 9-Cyananthracen-Radikalanionen, daß die entsprechende Geschwindigkeitskonstante, beginnend beim Benzol ($\epsilon = 2.27$) bis hinauf zum extrem polaren *N*-Methylformamid ($\epsilon = 190$), von 1.4×10^3 bis $9.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ um nahezu vier Größenordnungen anwächst (Abb. 19). Experimente dieser Art beweisen, daß gleichsinnig geladene Teilchen trotz Coulomb-Abstoßung mit hoher Geschwindigkeit eine kovalente Bindung bilden können.

Der Gebrauch unpolarer Lösemittel ist aber auch für analytische Anwendungen von Interesse. So wird der Einsatz von überkritischem CO_2 als mobile Phase in der Kapillarchromatographie diskutiert^[146]. Voltammetrische Messungen in diesem Medium zeigen, daß reproduzierbare Signale nur nach Zusatz geringer Wassermengen erhalten werden, wobei die Verwendung von ionenleitenden Membranen die Ergebnisse verbessert^[147].

Eine weitere neue Domäne für die Ultramikroelektroden-technik eröffnet sich mit voltammetrischen Festkörpermessungen. Allerdings dürfen hierbei die Leitfähigkeiten 10^{-6} – 10^{-7} Scm^{-1} nicht unterschreiten, damit selbst bei Elektroden mit Radien unter 1 μm die iR -Komponente hinreichend klein bleibt. Bevorzugte Forschungsobjekte sind daher anorganische^[148] und organische Festkörperelektrolyte^[149] sowie gefrorene Elektrolytlösungen^[27, 150] (Kryoelektrochemie). Da unter Festkörperbedingungen die Diffusionskoeffizienten zwischen 10^{-11} und $10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ betra-

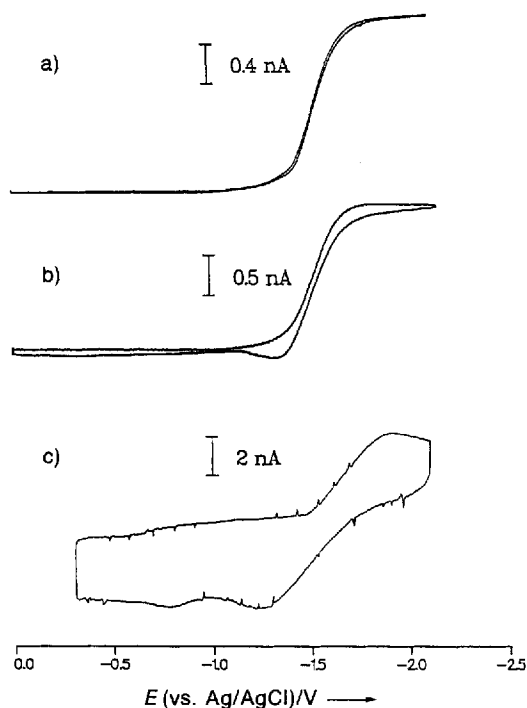


Abb. 19. Cyclovoltammogramme zur Reduktion von 9-Cyananthracen ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) in Benzol/0.5 M [TBA]ClO₄ bei mehreren Vorschubgeschwindigkeiten: a) 100 mVs⁻¹; b) 1 Vs⁻¹; c) 100 Vs⁻¹.

gen ($\sigma \leq 0.3$) und somit um Größenordnungen unter den Werten in Lösungen liegen, beobachtet man bei voltammetrischen Messungen mit UMEs häufig keine Steady-State-Kurven, sondern Übergänge zwischen dem Steady State und planarer Diffusion bis hin zu klassischen Cyclovoltammogrammen der rein planaren Diffusion. Die Situation kompliziert sich dadurch, daß insbesondere bei Tieftemperaturmessungen voltammetrische Kurven auftreten, die auf typische Oberflächenprozesse ohne diffusiven Massentransport weisen. Diese Effekte sind im Detail noch nicht verstanden; eine plausible Erklärung geht aber davon aus, daß bis weit unter dem Gefrierpunkt der Lösung flüssige Mikrophasen erhalten bleiben^[150, 151], die als dünne Schichten an der Elektrodenoberfläche haften.

Besonders spektakulär erscheint eine Elektrochemie, die mit Ultramikroelektroden in der Gasphase durchgeführt wird. Über entsprechende Untersuchungen haben Pons und Fleischmann mehrfach berichtet^[28, 152, 153]. Wichtig hierbei ist, daß Arbeits- und Gegenelektrode durch einen sehr schmalen isolierenden Bereich voneinander getrennt sind, z.B. in Form einer Ring-Scheiben-Anordnung oder zweier Halbscheiben. Die Leitfähigkeit über den isolierenden Spalt wird dann entweder über eine leitfähige Membran oder in Gegenwart von Feuchtigkeit durch Protonentransport^[152a] vermittelt. Mit Mikroelektroden-detektoren, die vor dem Auslaß von Gaschromatographen angebracht wurden, konnten die einzelnen Komponenten eines Kohlenwasserstoffgemisches ähnlich gut wie mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor nachgewiesen werden (Abb. 20).

3.3. Nutzung der Kleinheit von Mikroelektroden

Wie bereits in der Einleitung angesprochen, ist ein entscheidender Vorteil von UMEs ihre Größe, die elektrochemische Messungen sowohl in kleinsten Volumina wie auch zur lokalen Abgrenzung von Ereignissen in mikroskopisch kleinen Bereichen ermöglicht. Die ersten Anwendungen von Mikroelektroden zielten daher auf Messungen in biologischen Systemen. Bereits 1938 wurde über elektrochemische Untersuchungen zum Sauerstoffpartialdruck in Geweben berichtet^[23]. Mit der Entwicklung der Mikroaxial-Nadelelektrode durch Baumgärtl und Lübbers, deren gesamte Elektrodenkonfiguration an der Spitze einschließlich der Bezugselektrode nur noch 0.3 bis 0.5 µm umfaßt, konnten ab 1973 universell Sauerstoffgradienten in Gewebezellen, aber auch in Gas-Flüssigkeits-Grenzschichten oder in Poren von Polymeren gemessen werden^[154]. Ein weiterer Schwerpunkt der in-vivo-Voltammetrie betrifft den Nachweis von Neurotransmittern (Catecholamine) oder deren Metaboliten (Ascorbinsäure) im Gehirn oder in Nervenzellen. Nach den Pionierarbeiten von Adams et al.^[155] sind durch die Verbesserung der Herstellungsverfahren für Mikroelektroden^[156–158] und durch methodische Fortentwicklungen^[159, 160] sowohl Messungen unmittelbar in lebendem Gewebe wie auch in Einzelzellen oder einzelnen Zellen möglich.^[161] Um die Selektivität und Empfindlichkeit zu verbessern, werden in zunehmendem Maße modifizierte Elektroden eingesetzt.

In der Patch-Clamp-Technik^[162], für deren Entwicklung Neher und Sakmann kürzlich der Nobel-Preis verliehen wurde^[163], werden ebenfalls „Mikroelektroden“ eingesetzt. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten mikrovoltammetrischen Elektroden, mit denen Redoxprozesse in einer Zelle ausgelöst und erfaßt werden können, werden mit einer Mikropipette elektrische Ströme gemessen, die auftreten, wenn Ionen nach Stimulierung der Zelle durch Kanäle der Zellmembran wandern. Inzwischen sind Entwicklungen im Gange, die auf eine Kombination beider Methoden hinauslaufen^[164].

Die Elektrokristallisation von Metallen, Metalloxiden oder organischen Salzen wird seit langem eingehend untersucht. Eine quantitative Beschreibung der dabei ablaufenden Wachstumsprozesse stieß jedoch auf große Schwierigkeiten, da die Keimbildung rein statistisch an mehreren Punkten einer Elektrodenoberfläche einsetzt und die gemessenen Stromtransienten nur integral alle eintretenden Ereignisse widerspiegeln. Auf den extrem kleinen Oberflächen von Ul-

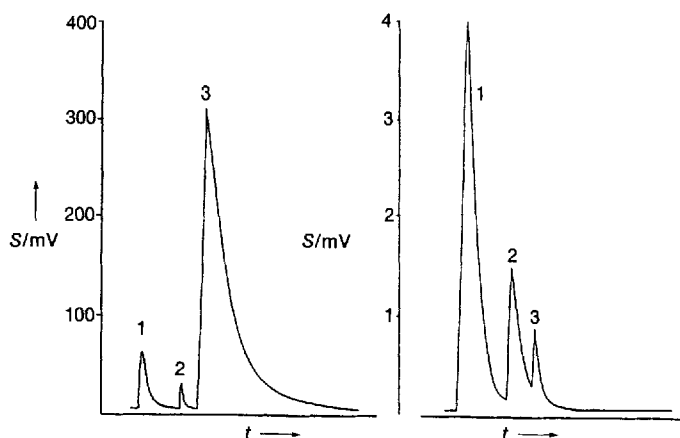


Abb. 20. Links: Einsatz einer Palladium-Mikroelektrode als Detektor in der Gaschromatographie (Potential +3.0 V). Rechts: Messung mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor: Einspritzvolumen 1 µL mit 30% Toluol (1), 30% o-Xylol (2) und 40% Cyclohexanon (3). Einspritzdüse 190 °C, Säule 90 °C, Auslaß 120 °C. S = Signalstärke [152b].

tramikroelektroden ist die Zahl der sich bildenden Keime naturgemäß erheblich kleiner als auf Makroelektroden, so daß unter günstigen Umständen einzelne Keimbildungsschritte erfaßt und Wachstumsprozesse kinetisch analysiert werden können^[20, 165, 166] (Abb. 21). Eindeutige Aussagen

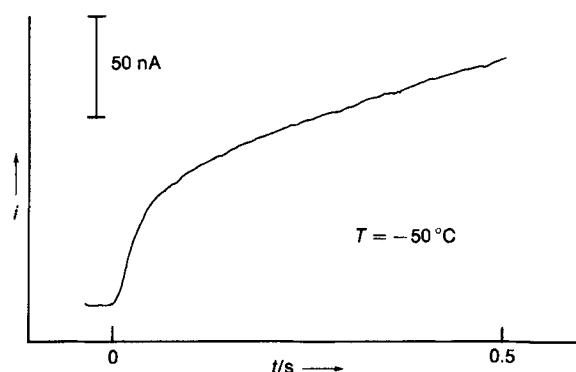


Abb. 21. Potentiostatischer Strom-Zeit-Transient für das Wachstum eines Kristallkeims eines Fluoranthren-Radikalkationensalzes ($c = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$) in Acetonitril/0,1 M [TBA]PF₆. Die Messung erfolgte an einer 8- μm -Pt-Scheibenelektrode bei einem Potential von +1,4 V vs. Ag/AgCl.

über Keimbildungsgeschwindigkeiten lassen sich mit einem Ensemble von Mikroelektroden erhalten. Der relativ große Abstand der Mikroelektroden zueinander verhindert, daß die einzelnen Kristallkeime während des Wachstums miteinander „kollidieren“ und damit eine unerwünschte Wachstumsdispersion auslösen^[166]. In kürzlich erschienenen Arbeiten diskutieren Oldham et al.^[167] aus thermodynamischer Sicht die verschiedenen Mechanismen der elektrochemischen Quecksilberabscheidung auf Kohlenstoff- oder Metallmikroelektroden und zeigen auf, daß der Typ des Abscheidungsprozesses durch die Oberflächenenergie an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung und die Größenverhältnisse zwischen allen beteiligten Komponenten geprägt wird.

Bei der Untersuchung von Korrosionsphänomenen läßt sich die Kleinheit von UMEs ebenfalls nutzen, indem sie einerseits als Sonden zur Abtastung von Korrosionsprozessen in eng begrenzten lokalen Bereichen eingesetzt werden^[168], andererseits selbst aber als experimentelle Modelle für lokale Korrosionsvorgänge dienen^[169]. Ein weiterer Vorteil ist, daß aufgrund der kleinen Zeitkonstanten schnelle Ereignisse komplikationslos erfaßt werden können, und daß die bei Korrosionsvorgängen besonders störenden Hintergrundströme klein bleiben^[170].

Eine faszinierende Neuentwicklung in der Arbeit mit Ultramikroelektroden beruht darauf, daß der faradaysche Stromanteil, der in Gegenwart einer elektroaktiven Spezies unter diffusionskontrollierten Bedingungen über die „Spitze“ einer solchen Elektrode fließt, davon abhängt, ob das Diffusionsfeld der Mikroelektrode durch äußere Einflüsse gestört wird. Dies führt unter anderem dazu, daß in unmittelbarer Nähe einer nichtleitenden isolierenden Oberfläche der über die UME fließende Strom kleiner wird als der ungestörte Grenzstrom (Abb. 22). Das Ausmaß der Stromveränderung wird exakt durch die Entfernung der nichtleitenden Oberfläche von der Mikroelektrode determiniert, wobei der Effekt umso deutlicher ausfällt, je kleiner die Elektrode ist. Verän-

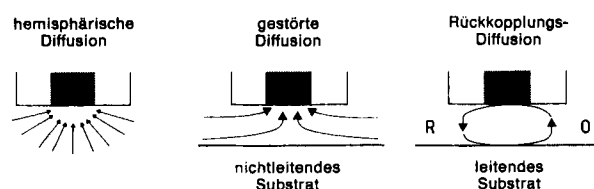


Abb. 22. Tyische Diffusionsformen bei der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM). Links: Ungestörtes hemisphärisches Diffusionsfeld in großer Entfernung vom Substrat; es fließt der Diffusionsgrenzstrom i_{lim} gemäß Gleichung (15). Mitte: Das Diffusionsfeld wird in der Nähe einer nichtleitenden Oberfläche gestört, $i < i_{\text{lim}}$. Rechts: Nahe an einer leitenden Oberfläche wird das elektroaktive Ausgangssystem regeneriert (Rückkopplungseffekt), $i > i_{\text{lim}}$ [172 b].

dert man nun mit einem piezoelektrischen Scanner die Position der Mikroelektroden spitze parallel zur Oberfläche eines strukturierten Substrates und registriert gleichzeitig zeitaufgelöst den Strom, so läßt sich sich aus der zweidimensionalen, ortsabhängigen Aufzeichnung der Stromsignale eine Abbildung der Oberflächenstruktur erzeugen (Abb. 23).

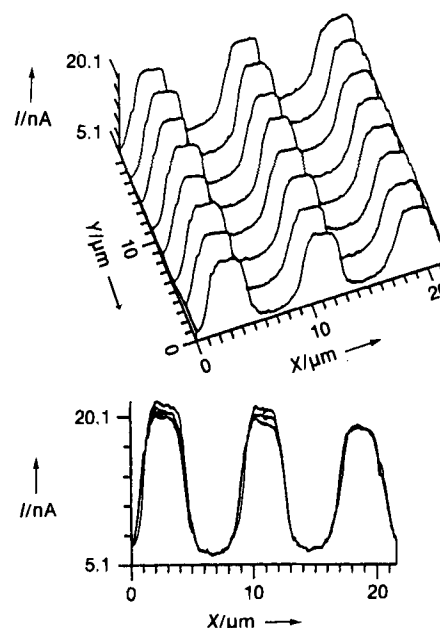


Abb. 23. SECM-Aufnahme einer Pt-Interdigitalstruktur auf einer SiO₂-Unterlage: Meßsonde: Pt-Scheibenelektrode, eingebettet in eine 0,3 μm dicke Polymethylmethacrylat-Schicht. Scheibendurchmesser $\approx 0,5 \mu\text{m}$, $E_r = -0,77 \text{ V vs. SCE}$ (gesättigte Kalomelektrode); wäßrige Lösung mit 40 mM Methylviologen und 2 M KCl. Oben: dreidimensionale Ansicht. Unten: Seitenansicht [174 b].

Die Aufnahmetechnik ähnelt der Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM)^[171], soweit es die Bewegung der Elektrode über die zu untersuchende Substratoberfläche betrifft. Prinzipielle Unterschiede bestehen aber hinsichtlich des Meßprinzips. Während im STM-Experiment ausschließlich ein Tunnelstrom zwischen Elektrodenspitze und Substrat fließt, beruht der Stromfluß in dem hier beschriebenen Fall auf Redoxprozessen, die an der Elektrodenspitze oder auch an der Substratoberfläche (siehe unten) stattfinden und deren Umfang durch die Ladungstransferkinetik an den Phasengrenzen sowie durch den Massentransport kontrolliert wird. Man bezeichnet diese Methode deshalb als elektrochemische Rastermikroskopie (Scanning

Electrochemical Microscopy, SECM). Sie wurde in den letzten Jahren vor allem in der Arbeitsgruppe von Bard^[29, 172] entwickelt. Ihr Auflösungsvermögen liegt selbstverständlich unter dem der STM, wird aber bei weiterer Verbesserung der Methode etwa eine 50-nm-Grenze erreichen. Eine Variante dieser Technik besteht darin, daß die Substratoberfläche selbst leitend ist und somit auf ein anderes Potential als die Mikroelektrode gebracht werden kann. Dies hat zur Folge, daß beispielsweise eine an der Elektroden spitze reaktiv erzeugte Spezies R ($O + e \rightarrow R$) an der Unterlage reoxidiert wird und damit den Diffusionsstrom an der Mikroelektrode im Sinne eines Rückkopplungseffektes verstärkt (Abb. 22). Vorteile dieser Technik sind, daß die isolierende Abschirmung der Elektrode wenig stört und daß durch die Stromverstärkung die Tiefenauflösung verbessert wird^[173]. Beide Methoden sind zur Untersuchung der Oberflächen von Interdigitalstrukturen^[174, 175] (Abb. 23), Polymeren^[175, 176] und von biologischem Material^[177] genutzt worden.

Neben den topographischen Informationen liefert die SECM-Methode auch Aussagen über Heterogenitäten des Ladungstransfers bei örtlich unterschiedlichen Substratoberflächen^[178, 179]. Damit können ortsabhängige Veränderungen in den chemischen Eigenschaften von Oberflächen, z.B. auch biokatalytische Aktivitäten^[180], detektiert werden. Weiterhin lassen sich aus SECM-Messungen durch Variation des senkrechten Abstandes der Mikroelektrode zum Substrat Daten über Diffusionsprofile oder Geschwindigkeitskonstanten homogener Reaktionen ermitteln^[181]. Bei dieser Technik werden die Substratelektrode und die Mikroelektrode mit einem Bipotentiostat analog zur Ring-Scheiben-Elektrode^[182] auf unterschiedliche Potentiale gelegt, wobei die am Substrat generierten Teilchen an der Mikroelektrode mit entsprechender Zeit- und Ortsauflösung nachgewiesen werden (Generator-Kollektor-Mode^[182]). Von Anson^[183] wurde anstelle der Mikro- die Substratelektrode als Nachweissonde eingesetzt. Zusätzlich zu einer höheren Stromempfindlichkeit und einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis ermöglicht diese Variante die Nutzung größerer Abstände zwischen beiden Elektroden.

Für technologische Anwendungen im Mikrostrukturbereich ist von Interesse, daß man die SECM-Technik auch zur Abscheidung von dünnen Metallstreifen auf Oberflächen sowie für Ätzprozesse einsetzen kann^[184]. In der Direktmode lassen sich beispielsweise in einem ionisch leitenden Polymerfilm wie Nafion, der Gold-, Silber- oder Palladium-Ionen enthält, dünne Metallstreifen erzeugen, indem die Mikroelektroden spitze auf ein negatives Potential gesetzt und die an der Rückseite des Polymerfilms anliegende Substratelektrode positiv polarisiert wird. In der Rückkopplungsmodus wird ein Mediator an der Mikroelektrode oxidiert oder reduziert, der dann nach oxidierender Ätzung oder reduzierender Metallabscheidung am Substrat zur Mikroelektrode rücktransportiert wird und dort erneut eine entsprechende Redoxreaktion eingeht^[185].

Die bislang mit SECM erhaltenen Ergebnisse zeigen die vielfältigen Möglichkeiten auf, die sich für die Oberflächenanalytik wie auch für die Mikrogalvanik und Ätztechnik eröffnen. Die aktuelle Strategie bei der Weiterentwicklung besteht darin, durch Verkleinerung der Mikroelektroden spitze^[174b] sowie durch methodische Veränderungen^[186] Auflösung und Empfindlichkeit des Verfahrens zu verbessern.

Das bereits erwähnte Generator-Kollektor-Prinzip läßt sich auch auf stationäre Elektroden übertragen, indem Bandedelektroden mit sehr geringen Abständen im μm -Bereich auf unterschiedliche Potentiale gelegt werden. Reaktive Zwischenstufen, die an der Generatorelektrode erzeugt werden oder durch einen chemischen Folgeschritt entstehen, werden an der Kollektorelektrode nachgewiesen^[187]. Aus der gemessenen Stromintensität (Kollektoreffizienz) als Funktion des Abstandes zwischen den Bandedelektroden erhält man mit digitaler Simulation kinetische und mechanistische Informationen über das untersuchte System. Untersucht wurden auf diese Weise Rekombination und Elektrolumineszenz (ECL) von Radikationenpaaren und die katalytische Oxidation von Ascorbinsäure und Aminopyrin durch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ^[39, 188]. Neben Paaren von Bandedelektroden werden inzwischen zum gleichen Zweck Tripelbandedelektroden^[189] und Interdigitalstrukturen^[190] eingesetzt.

3.4. Analytik mit Ultramikroelektroden

Obwohl bei der Diskussion von Anwendungen analytische Problemstellungen im weitesten Sinn einen Schwerpunkt dieses Aufsatzes bilden, sind die Einsatzmöglichkeiten von UMEs zur Konzentrationsbestimmung von Analyten bislang nur an wenigen Beispielen, unter anderem mit elektrochemischen Messungen in der Gasphase, aufgezeigt worden.

Prinzipiell lassen sich alle unkonventionellen Eigenschaften von Ultramikroelektroden auch vorteilhaft für analytische Zwecke nutzen. Die hohen Massentransportgeschwindigkeiten sowie die verringerten kapazitiven Effekte bedingen ein drastisch verbessertes Verhältnis von faradayschem zu kapazitivem Strom (i_f/i_c , siehe Gl. (22)) und gleichzeitig auch ein günstigeres Signal/Rausch-Verhältnis, wodurch die Gesamtempfindlichkeit des Systems erhöht wird^[39, 191]. Durch Digital- und Analogfilter lassen sich weitere Verbesserungen erzielen^[192]. Die kleinen Werte der RC -Zeitkonstante führen zu einem raschen Abfall des kapazitiven Ladestroms, so daß die traditionellen Pulsmethoden der Voltammetrie^[32] in der Analytik wie die (differentielle) Pulsvoltammetrie, die Treppenvoltammetrie oder die Rechteckvoltammetrie besonders geeignet für Messungen mit UMEs sein sollten. Dies wird durch Experimente, in denen zum Teil weitere methodische Verbesserungen eingeführt wurden, weitgehend bestätigt^[133, 138c, 193–195]. Mit der Methode der Rechteckvoltammetrie in Kombination mit einer hydrodynamischen Modulation durch eine vibrierende Zylinderelektrode konnte die Nachweisgrenze für Ferrocen in Acetonitril auf 3×10^{-8} M gesenkt werden^[196].

Bei den in der Spurenanalytik wichtigen Stripping-Methoden bietet die Verwendung von Ultramikroelektroden ebenfalls signifikante Vorteile. Aufgrund der hohen Massentransportkoeffizienten muß die Lösung während der Anreicherung nicht gerührt werden, und die Anreicherung kann innerhalb sehr kurzer Zeit erfolgen. Da der Analyt in einem sehr kleinen Volumen konzentriert wird, löst er sich umgekehrt während des Stripping-Scans vollständig, wodurch sehr scharfe und damit leicht auswertbare Peaks erzeugt werden^[50, 197–199].

Die hohen Massentransportkoeffizienten führen dazu, daß Konvektions- und hydrodynamische Einflüsse auf das

Stromsignal einer Mikroelektrode vernachlässigbar klein werden, sofern die charakteristischen Dimensionen der eingesetzten Mikroelektroden unter $10\text{ }\mu\text{m}$ liegen. Dieses Phänomen läßt sich sehr vorteilhaft bei der elektrochemischen Detektion in strömenden Systemen, z.B. in der Fließinjektionsanalyse oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) nutzen^[200–202].

Der geringe Einfluß des iR -Abfalls auf das Stromsignal ermöglicht Messungen ohne Elektrolytzusatz bei minimaler Konditionierung der Analytlösung. Außerdem sind Untersuchungen unmittelbar in Festkörperproben, z.B. in Früchten, möglich^[203] (Abb. 24). Für solche Messungen werden in

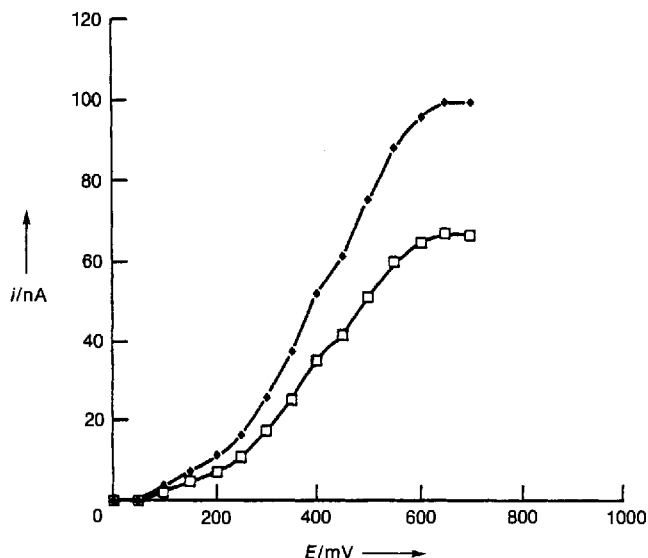


Abb. 24. Steady-State-Messungen zur Oxidation von Ascorbinsäure mit einer Kammelektrode in einem Granny-Smith-Apfel, $v = 20\text{ mVs}^{-1}$. ♦: an der Oberfläche, □: im Inneren des Apfels [203].

jüngster Zeit anstelle von Mikroscheibenelektroden Band-^[49], Zylinder-^[204] sowie Arrayelektroden^[133, 203, 205] eingesetzt. Sie gewährleiten, daß bei Erhaltung der typischen Vorteile von Ultramikroelektroden relativ große Ströme im unteren μA -Bereich gemessen werden können, wodurch sich der instrumentelle Aufwand erheblich verringert. Der Trend zur Verwendung von Arrayelektroden beruht wohl auch darauf, daß diese sich mit modernen lithographischen Techniken (siehe Abschnitt 4) leicht, billig und reproduzierbar herstellen lassen und damit nach einmaligem Gebrauch weggeworfen werden können^[206]. Beim Bau von elektrochemischen Chemo- und Biosensoren zeichnet sich ebenfalls ein verstärkter Einsatz von Arrayelektroden ab, da diese auf Grund ihrer kleinen Dimensionierung bei relativ großer Flächenempfindlichkeit kurze Meßzeiten und ein günstiges Signal/Rausch-Verhältnis erwarten lassen^[207].

4. Konstruktion von Ultramikroelektroden

Wie bereits mehrfach anklang, spielen beim Einsatz von Ultramikroelektroden je nach Anwendungsbereich die Vorgabe einer wohldefinierten Geometrie wie auch die Größe eine wichtige Rolle. Es sind deshalb zahlreiche Verfahren

zum Bau von Ultramikroelektroden mit unterschiedlichen Geometrien wie auch Materialien entwickelt worden.

Der wichtigste Elektrodentyp ist immer noch die Scheibenelektrode, die in der Regel entweder aus Platin, Palladium, Gold oder Kohlenstoff besteht und die durch eine Glaseinschmelzung, aber auch durch eine Einbettung in Kunststoff mit Ausnahme der Scheibenoberfläche vollständig gegen den Einfluß der Elektrolytumgebung isoliert wird^[6b, 36–38, 63a, 90–94, 125, 132]. Ein essentieller Aspekt hierbei ist auch, daß die Mikroelektrode mehrfach gebraucht werden soll. Dies erfordert zusätzlich eine leicht handhabbare Reinigungstechnik für die Elektrodenoberfläche. Einzelheiten hierzu finden sich in Lit.^[30a, 158]. Scheibenelektroden mit Durchmessern ab $0.6\text{ }\mu\text{m}$ können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Da die Temperaturempfindlichkeit der Elektrodenmaterialien bei abnehmendem Durchmesser des Leiters sehr stark zunimmt, werden für die Einschmelzungen „Puller“ eingesetzt, wie sie in der Patch-Clamp-Technik zur Erzeugung extrem dünner Glaskapillaren seit langem gebräuchlich sind^[163]. Mit ihnen ist es möglich, die benötigten Temperaturen zur allmählichen Erweichung des Glases sehr genau einzustellen. Die Qualität solcher Einschmelzungen kommt in perfekten Randabschlüssen zwischen Glas und Elektrodenmaterial zum Ausdruck, die Voraussetzung für quantitative Untersuchungen mit Ultramikroelektroden sind (Abb. 25). Ein weiteres

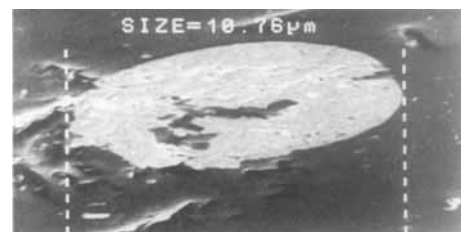


Abb. 25. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Platin-Scheibenelektrode mit einem Durchmesser von $10\text{ }\mu\text{m}$, die in Weichglas eingeschmolzen wurde.

Problem, das bei Elektroden mit Durchmessern unterhalb $10\text{ }\mu\text{m}$ immer deutlicher zutage tritt, sind „Streukapazitäten“, die auf einer zusätzlichen Kapazität zwischen dem Elektrodendraht, der isolierenden Umgebung und der Elektrolytlösung beruhen^[129, 208, 209] und die zu einer drastischen Verschlechterung des Verhältnisses von faradayschem zu kapazitivem Strom führen (Abb. 26a und 27a). Wesentliche Verbesserungen wurden jüngst durch den Bau von abgeschirmten Elektroden erzielt, bei denen durch eine zusätzliche, geerdete Metallhülle oder ein Koaxialkabel innerhalb der Glaseinschmelzung die Elektrodenkapazität entscheidend verringert wurde^[129, 130b, 210] (Abb. 26c und 27b).

Während für Experimente mit Scheibenelektroden in aprotischen Lösungsmitteln der in Glas eingeschmolzene Metalldraht nahezu unverzichtbar ist, kann in wäßrigen Medien vor allem auch für biologische Untersuchungen sehr bequem mit Kohlefasern als Elektrodenmaterial gearbeitet werden^[30a, 211–215]. Die Kohlefaserspitzen, die beispielsweise durch elektrochemisches Ätzen oder Flammenätzung mit charakteristischen Durchmessern bis zu 400 nm erzeugt werden, lassen sich über eine Elektropolymerisation mit Polyoxyphenylen^[212, 215, 216] absolicieren. Die gut haftende, dün-

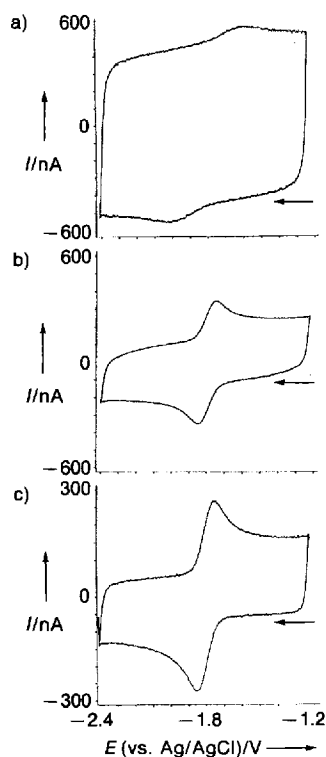


Abb. 26. Fast-Scan-Voltammetrie zur Reduktion von Anthracen (5×10^{-3} M) in $\text{CH}_3\text{CN}/0.5$ M (TBA)PF₆; $v = 20\,000$ Vs⁻¹; die Messung erfolgte unter Verwendung einer Gold-Ultramicroelektrode mit $r_0 = 2.5$ μm ; a) ohne Abschirmung, b) mit eingebauter, aber nicht angeschlossener Abschirmung, c) mit angeschlossener Abschirmung.

ne Polymerschicht sorgt dafür, daß nur der schmale Spitzenbereich stromleitend bleibt (Abb. 28 und 29). Probleme mit Kohlefaserselektroden ergeben sich öfters daraus, daß der Elektronentransfer sehr langsam ist und daß sie aktiviert werden müssen.

Neben der Scheibe werden auch Mikrozyylinder^[41, 51], Ring^[43, 44], und Bandlektroden^[39–42] eingesetzt. Vor allem die Bandlektroden, die als Einzelflächen, Doppel- und Tripelbänder sowie als Arrays verwendet werden, haben in den letzten Jahren steigendes Interesse gefunden. Ein Grund hierfür ist, daß Mikrobandelektroden trotz ihrer kleinen Breite, die die typischen Mikroelektrodenphänomene verursacht, eine relativ große Fläche haben und damit ein günstiges Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen. Bandlektroden werden in der analytischen Chemie als Detektoren für die Chromatographie eingesetzt, dienen zur Aufklärung von Mechanismen und Diffusionsprozessen oder werden als Bauelemente in der Mikroelektronik genutzt. Solche Elektroden werden nach mehreren Methoden hergestellt^[217].

Das klassische Verfahren besteht darin, sehr dünne Metallfolien zwischen Glasplatten einzuschmelzen oder sie unter Verwendung von Epoxyharzen und Teflonfilmen in Kunststoffe einzubetten. Eine wesentlich elegantere Technik, mit der Breiten im unteren nm-Bereich realisiert werden können, be-

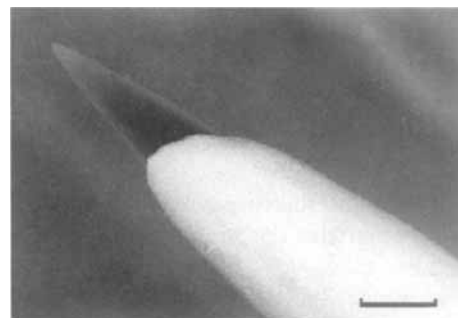


Abb. 28. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Kohlefaserspitze (Pitchfaser P 100, Union Carbide), die in Silicongummi eingestochen war und anschließend verkupfert wurde; es handelt sich um einen Modellversuch, der zeigen sollte, daß die Freilassung von wenigen μm an der vorderen Faserspitze nach dem Prinzip der regioselektiven Isolation durchaus gelingt. Zur Kontraststeigerung wurde jedoch statt des isolierenden Polyoxyphenyls Kupfer abgeschieden [215]. Die Länge des Balkens entspricht 3 μm .

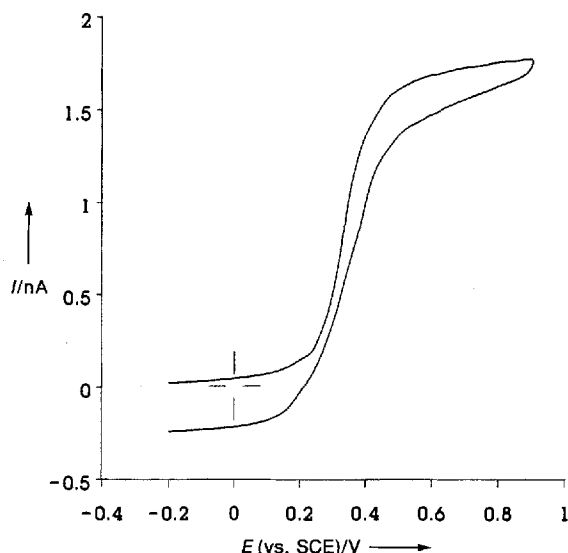


Abb. 29. Steady-State-Voltammogramm der Oxidation von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($c = 2$ mM) in $\text{H}_2\text{O}/0.1$ M KCl, $v = 1$ Vs⁻¹, gemessen mit einer Kohlefaserspitze [215].

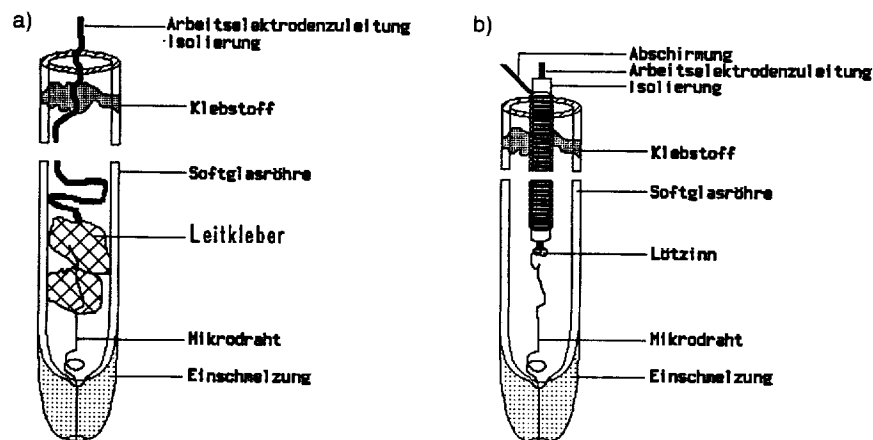


Abb. 27. Schematische Darstellung des Aufbaus von Mikroscheibenelektroden. a) „Konventionell“ gebaute Scheibenelektrode ohne Abschirmung, b) elektrisch abgeschirmte Elektrode.

steht im Aufdampfen oder Aufputtern von Metallen auf isolierende Unterlagen, die anschließend mit einer zweiten isolierenden Auflage überdeckt werden^[138–40, 218–220]. Besonders aktuell sind mikrolithographische Verfahren, wie sie bereits seit langem in der Elektronik- und Halbleiterindustrie angewandt werden^[133, 187, 188, 217, 221–223]. Für den Elektrodenbau werden am häufigsten photolithographische Verfahren eingesetzt, mit denen Strukturen bis zu einer Ortsauflösung von 0.5 µm erzeugt werden können^[217].

5. Ausblick

Obwohl die unkonventionellen Eigenschaften von Ultramikroelektroden erst zu Beginn der achtziger Jahre erkannt wurden, haben sich – dokumentiert durch eine exponentiell ansteigende Zahl von Publikationen – daraus sehr rasch zahlreiche Anwendungen entwickelt, die der Elektrochemie neue, bislang unzugängliche Forschungsgebiete eröffnet haben. Diese umfassen derzeit sowohl voltammetrische Messungen mit thermodynamischen und analytischen Zielsetzungen in schlecht leitenden Elektrolytmedien, die von Festkörpern über elektrolytfreie Lösungen bis hin zur Gasphase reichen, als auch die Bestimmung der Mechanismen und der Kinetik von sehr schnellen elektrochemischen Reaktionen. Mit der in-vivo-Voltammetrie lassen sich zerstörungsfrei Stoffwechselprozesse in Gewebezellen verfolgen, und auf dem Gebiet der angewandten Elektrochemie zeichnen sich neue Strategien für die Sensorentwicklung^[207] und die Korrosionsforschung^[224] ab. Mit der kürzlich konzipierten elektrochemischen Rastermikroskopie ist darüber hinaus erstmalig eine elektrochemische Methode verfügbar, über die sich aus Messungen faradayscher Ströme Oberflächenstrukturen abbilden lassen und die zudem auch mikrogalvanische Veränderungen und Ätzprozesse auf Oberflächen ermöglichen.

Die fortschreitende Verkleinerung der Elektroden und die weitere Vereinfachung der Herstellungsverfahren, sicherlich begünstigt durch die effizienten Arbeitsmethoden der Mikrosystemtechnik und der Laserforschung^[225], werden die Anwendungsmöglichkeiten noch erheblich erweitern. Die vielfältigen Facetten einer Elektrochemie in „natürlicher“ Umgebung dürften dabei auch eine Vertiefung der interdisziplinären Zusammenarbeit mit anderen Gebieten der Chemie, der Biologie und mit den Materialwissenschaften stimulieren. Als Schwerpunkte der Methodenentwicklung werden die Fast-Scan-Technik und wahrscheinlich auch das SECM-Verfahren in naher Zukunft soweit perfektioniert sein, daß sie als Routinemethoden mit kommerziell erhältlichen Geräten eingesetzt werden können. In der Anwendungstechnik werden sich bald ausgereifte mikrogalvanische Verfahren zum Bau von Elementen der Mikroelektronik oder der Mikromechanik etablieren, die mit photolithographische Verfahren konkurrieren können. Das neue Prinzip der Mikroelektrochemie hat nach einem fulminanten Start eine vielversprechende Zukunft vor sich.

Meinen ausgezeichneten Mitarbeitern, deren Namen in den Literaturzitate aufgeführt sind, danke ich für ihr Engagement und ihre wesentlichen ideellen und experimentellen Beiträge, die zu dem hohen Entwicklungsstand der Ultramikroelektroden in meinem Arbeitskreis geführt haben. Mein besonderer

Dank gilt Herrn Dr. M. Störzbach, der mit der Konzeption der Simulationsmodelle und dem Bau und der Anwendung von UMEs Pionierarbeit geleistet hat. Für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsarbeiten danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie. Für Diskussionen und Anregungen danke ich den Herren Danny O'Hare, Imperial College, London, und Dr. Christian Amatore, Ecole Normale Supérieure, Paris. Teile der hier zitierten Arbeiten wurden durch Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen ermöglicht, so mit dem Max-Planck-Institut für Systemphysiologie in Dortmund und dem Arbeitskreis von Professor Besenhard an der Universität Münster. Schließlich gilt mein Dank Herrn Dipl.-Chem. P. Tschuncky, der mit seinen Arbeiten zur Fast-Scan-Technik neue Normen für die Qualitäten von Mikroelektroden setzte.

Eingegangen am 3. Februar 1993 [A 917]

- [1] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin, 1961.
- [2] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1954.
- [3] a) J. Heyrovsky, *Chem. Listy* **1992**, 16, 256; b) J. Heyrovsky, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1925**, 44, 488.
- [4] D. MacGillavry, E. K. Rideal, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1937**, 56, 1013.
- [5] a) H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 3344; b) H. A. Laitinen, I. M. Kolthoff, *J. Phys. Chem.* **1941**, 45, 1061.
- [6] a) A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1962**, 33, 11; b) P. J. Lingane, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1723; c) Z. G. Soos, P. J. Lingane, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3821.
- [7] a) I. Shain, K. J. Martin, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 254; b) I. Shain, K. J. Martin, J. W. Ross, *ibid.* **1961**, 65, 259.
- [8] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706.
- [9] D. I. Dornfield, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1968**, 20, 341.
- [10] Y. Saito, *Rev. Polarogr.* **1968**, 15, 177.
- [11] W. Grunewald, *Pfluegers Arch.* **1970**, 320, 24.
- [12] C. R. Ito, S. Asokura, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, 119, 698.
- [13] J. B. Flanagan, L. Marcoux, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1051.
- [14] R. N. Adams, *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1126 A.
- [15] R. Lines, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1977**, 31, 369.
- [16] B. Speiser, A. Rieker, *Electrochim. Acta* **1978**, 23, 983.
- [17] J.-L. Ponchon, R. Cespuoglio, F. Gonon, M. Jouvet, J.-F. Pujol, *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1483.
- [18] P. N. Swan, Dissertation, University of Southampton, 1980.
- [19] J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1980**, 84, 785; *ibid.* **1981**, 85, 1096.
- [20] a) B. R. Scharifker, G. J. Hills, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 130, 81; b) G. Hills, A. K. Pour, B. Scharifker, *Electrochim. Acta* **1983**, 28, 891.
- [21] F. G. Cottrell, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* **1902**, 42, 385.
- [22] R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1125 A.
- [23] a) L. R. Blinks, R. K. Skow, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1938**, 24, 420. b) P. W. Davies, F. Brink, *Rev. Sci. Instrum.* **1942**, 13, 524.
- [24] Y. H. Lee, G. T. Tao, *Adv. Biochem. Eng.* **1979**, 13, 36.
- [25] H. Baumgärtl, D. W. Lübbers in *Polarographic Oxygen Sensors* (Hrsg.: E. Gnaiger, H. Forstner), Springer, Berlin, **1983**, S. 37.
- [26] A. M. Bond, T. F. Man, *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 863.
- [27] A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 180, 257.
- [28] J. Ghoroghchian, F. Sarfarazi, T. Dibble, J. Cassidy, J.-J. Smith, A. Russell, G. Dunmore, M. Fleischmann, S. Pons, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2278.
- [29] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 132.
- [30] a) R. M. Wightman, D. O. Wipf in *Electroanalytical Chemistry, Vol. 15* (Hrsg.: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York, **1989**, S. 267; b) A. M. Bond, K. B. Oldham, C. G. Zoski, *Anal. Chim. Acta* **1989**, 216, 177; c) J. Robinson in *Comprehensive Kinetics, Vol. 29* (Hrsg.: C. H. Bamford, R. G. Compton), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 149; d) J. Heinze, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 170; e) R. M. Penner, N. S. Lewis, *Chem. Ind.* **1991**, 788.
- [31] a) M. Fleischmann, S. Pons, D. R. Rolison in *Ultramicroelectrodes* (Hrsg.: P. P. Schmidt), Datatech Systems, Inc. Morganton, **1987**; b) *Microelectrodes: Theory and Application* (Hrsg.: M. I. Montenegro, M. A. Queiros, J. L. Daschbach) (NATO ASI Ser. Ser. E **1991**, 197).
- [32] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**.
- [33] A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Electroanal. Chem.* **1970**, 4, 129.
- [34] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831.
- [35] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon, Oxford, **1976**.
- [36] A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 168, 299.
- [37] M. A. Dayton, J. C. Brown, K. J. Stutts, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1980**, 52, 946.

- [38] J. O. Howell, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 524.
- [39] K. R. Wehmeyer, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1913.
- [40] T. V. Shea, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2101.
- [41] P. M. Kovach, W. L. Caudill, D. G. Peters, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *185*, 285.
- [42] J. S. Symanski, S. Bruckenstein, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 110 C.
- [43] D. R. MacFarlane, D. K. Y. Wong, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *185*, 197.
- [44] M. Fleischmann, S. Bandyopadhyay, S. Pons, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5537.
- [45] T. Gueshi, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *89*, 247; *ibid.* **1979**, *101*, 29; *ibid.* **1979**, *102*, 41.
- [46] F. Belal, J. L. Anderson, *Analyst* **1985**, *110*, 1493.
- [47] M. Ciszewska, Z. Stojek, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *191*, 101.
- [48] H. Reller, E. Kirowa-Eisner, E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *138*, 65; *ibid.* **1984**, *161*, 247.
- [49] D. Shoup, A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *160*, 19.
- [50] K. R. Wehmeyer, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1989.
- [51] P. M. Kovach, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4612.
- [52] J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *124*, 73.
- [53] a) K. Aoki, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *122*, 19; b) K. Aoki, J. Osteryoung, *ibid.* **1984**, *160*, 335.
- [54] D. Shoup, A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *140*, 237.
- [55] K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *122*, 1.
- [56] K. B. Oldham, C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *256*, 11.
- [57] C. G. Zoski, A. M. Bond, E. T. Allinson, K. B. Oldham, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 37.
- [58] a) M. Fleischmann, S. Pons, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *222*, 107; b) A. Szabo, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3108.
- [59] a) S. Coen, D. K. Cope, D. E. Tallman, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *215*, 29; b) K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *ibid.* **1987**, *225*, 19.
- [60] a) J. Heinze, M. Störzbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1043; b) M. Störzbach, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *346*, 1.
- [61] a) C. A. Amatore, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *206*, 23; b) M. R. Deakin, R. M. Wightman, C. A. Amatore, *ibid.* **1986**, *215*, 49; c) C. A. Amatore, B. Fosset, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *ibid.* **1987**, *225*, 33; d) C. Michael, R. M. Wightman, C. A. Amatore, *ibid.* **1989**, *267*, 33.
- [62] W. H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6358.
- [63] a) K. B. Oldham, C. G. Zoski, A. M. Bond, D. Sweigart, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 467; b) K. B. Oldham, J. C. Myland, C. G. Zoski, A. M. Bond, *ibid.* **1989**, *270*, 79; c) Z. Galus, J. Golas, J. Osteryoung, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1103.
- [64] a) J. Heinze, *Microelectrodes: Theory and Application* (Hrsg.: M. I. Montenegro, M. A. Queiros, L. Daschbach) (*NATO ASI Ser. Ser. E* **1991**, *197*, 283); b) S. Störzbach, Dissertation, Freiburg, **1991**.
- [65] J. C. Imbeaux, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1970**, *28*, 325.
- [66] J. A. Frauenhofer, C. H. Bank, *Potentostats and its Applications*, Butterworth, London, **1972**.
- [67] a) D. Britz, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *88*, 309; b) D. Garreau, J.-M. Saveant, *ibid.* **1974**, *50*, 1.
- [68] a) K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *237*, 303; b) S. Bruckenstein, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2098.
- [69] A. M. Bond, D. Luscombe, K. B. Oldham, C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *249*, 1.
- [70] a) K. B. Oldham, C. G. Zoski in *Comprehensive Kinetics*, Vol. 26 (Hrsg.: G. H. Bamford, R. G. Compton), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 79; b) C. A. Amatore, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *220*, 49.
- [71] a) K. B. Oldham in Lit. [30 b], S. 83; b) K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *250*, 1.
- [72] M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 115.
- [73] K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *313*, 3.
- [74] M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 97.
- [75] a) A. Denault, M. Fleischmann, D. Pletcher, O. R. Tutty, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *280*, 243; b) A. Denault, M. Fleischmann, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *280*, 255; c) A. Denault, D. Pletcher, *ibid.* **1991**, *305*, 131; C. G. Philips, *ibid.* **1990**, *296*, 255.
- [76] M. A. Dayton, A. S. Ewing, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 2392.
- [77] a) M. Dong, G. Che, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *309*, 103; b) C. L. Miaw, J. F. Rusling, A. Owlia, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 268.
- [78] C. G. Zoski, D. A. Sweigart, N. J. Stone, P. H. Reiger, E. Mocellin, T. F. Mann, D. R. Mann, D. K. Gosser, M. M. Doeff, A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2109.
- [79] A. M. Bond, G. Jaouen, T. F. Mann, E. Mocellin, S. Top, *Organometallics* **1989**, *8*, 2382.
- [80] a) J. Heinze, M. Störzbach in Lit. [31 b], S. 99; b) M. Störzbach, Dissertation, Freiburg, **1991**.
- [81] a) L. S. Marcoux, R. N. Adams, S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2611; b) K. Debrodt, K. Heussler, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1981**, *125*, 35.
- [82] M. I. Montenegro in Lit. [31 b], S. 429.
- [83] M. I. Montenegro, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 229.
- [84] M. J. Medeiros, M. I. Montenegro, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *290*, 155.
- [85] M. I. Montenegro, D. Pletcher, E. A. Liolios, D. J. Mazur, C. Zawodzinski, *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 54.
- [86] a) S. Dong, G. Che, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *315*, 191; b) G. Che, S. Dong, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2695, 2701.
- [87] M. Kalaji, L. Nyholm, L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *325*, 269.
- [88] R. John, G. G. Wallace, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *306*, 157.
- [89] a) S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 301; b) K. Daasbjerg, S. U. Pedersen, H. Lund, *ibid.* **1989**, *43*, 875.
- [90] C. D. Baer, N. J. Stome, D. A. Sweigart, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 188.
- [91] J. D. Norton, H. S. White, S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6772.
- [92] K. Itaya, T. Abe, I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 1191.
- [93] B. D. Pendley, H. D. Abruna, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 782.
- [94] a) R. M. Penner, M. J. Herben, N. S. Lewis, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1630; b) R. M. Penner, M. J. Herben, T. L. Longin, N. S. Lewis, *Science*, **1990**, *250*, 1118.
- [95] A. M. Bond, T. I. Henderson, D. R. Mann, T. F. Mann, W. Thormann, C. G. Zoski, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1678.
- [96] R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 853. Nobel-Vortrag: R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111.
- [97] A. S. Baranski, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *307*, 287.
- [98] J. C. Myland, K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *147*, 295.
- [99] B. Speiser, S. Pons, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1352.
- [100] I. Lavagnini, P. Pastore, F. Magno, *Can. J. Chem.* **1992**, *333*, 1.
- [101] A. Neudeck, J. Dittrich, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *313*, 37.
- [102] L. K. Safford, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *312*, 69.
- [103] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351.
- [104] C. A. Amatore, C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *296*, 335.
- [105] R. M. Wightman, D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 64.
- [106] J. W. Howell, R. M. Wightman, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3915.
- [107] J. O. Howell, J. Goncalves, C. Amatore, L. Klasinc, J. Kochi, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3968.
- [108] P. Hapiot, J. Pinson, C. Francesch, F. Mhamdi, C. Rolando, S. Schneider, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *328*, 327.
- [109] M. I. Montenegro, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *200*, 371.
- [110] C. P. Andrieux, P. Hapiot, J.-M. Saveant, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 723.
- [111] W. J. Bowyer, D. H. Evans, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5234.
- [112] a) D. O. Wipf, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2460; b) D. O. Wipf, R. M. Wightman, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4286.
- [113] a) R. S. Robinson, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 997; b) R. S. Robinson, C. W. McCurdy, R. L. McCreery, *ibid.* **1982**, *54*, 2356; c) R. S. Robinson, R. L. McCreery, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *182*, 61.
- [114] K. Meerholz, P. Tschuncky, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *347*, 425.
- [115] a) A. Fitch, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *202*, 83; b) W.-J. Boyer, D. H. Evans, *ibid.* **1988**, *240*, 227.
- [116] a) D. Larumbe, I. Gallando, C. P. Andrieux, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *304*, 241; b) H. Yang, D. O. Wipf, A. J. Bard, *ibid.* **1992**, *331*, 913; c) C. A. Amatore, A. Jutan, F. Pflüger, *ibid.* **1987**, *218*, 361.
- [117] C. P. Andrieux, P. Hapiot, J.-M. Saveant, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5987; *ibid.* **1988**, *92*, 5992.
- [118] H. Taube, H. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2103.
- [119] C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2439.
- [120] a) P. Tschuncky, J. Heinze, *Synth. Met.* **1993**, *55*, 1603; b) P. Tschuncky, Diplomarbeit, Freiburg, **1991**; P. Tschuncky, J. Heinze, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [121] C. A. Amatore, C. Lefrou, F. Pflüger, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *270*, 43.
- [122] a) C. P. Andrieux, D. Garreau, P. Hapiot, J. Pinson, J.-M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 321; b) C. P. Andrieux, D. Garreau, P. Hapiot, J.-M. Saveant, *ibid.* **1988**, *248*, 447; c) D. Garreau, P. Hapiot, J.-M. Saveant, *ibid.* **1989**, *272*, 1; d) D. Garreau, P. Hapiot, J.-M. Saveant, *ibid.* **1990**, *289*, 73.
- [123] G. M. Brisard, M. Manzini, A. Asia, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *326*, 317.
- [124] W. J. Bowyer, E. E. Engelman, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *262*, 67.
- [125] D. W. Wipf, E. W. Kristensen, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 306.
- [126] L. K. Safford, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *331*, 857.
- [127] N. Oyama, S. Kikuyama, T. Tatsuma, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *344*, 367.
- [128] A. S. Baranski, K. Winkler, W. R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *313*, 367.
- [129] D. O. Wipf, A. C. Michael, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *269*, 15.
- [130] a) K. Nuzaki, M. Oyama, H. Hatano, S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *270*, 191; b) S. Nomura, K. Nozaki, S. Okazaki, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2665.
- [131] C. A. Amatore, C. Lefrou, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *324*, 33.

- [132] J. O. Howell, W. G. Kuhr, R. E. Ensmann, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 209, 77.
- [133] a) W. Thormann, P. van den Bosch, A. M. Bond, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 2764; b) A. M. Bond, T. L. E. Henderson, W. Thormann, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2911.
- [134] A. M. Bond, P. A. Lay, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 199, 285.
- [135] a) J. B. Cooper, A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 315, 143; b) J. B. Cooper, A. M. Bond, K. B. Oldham, *ibid.* **1992**, 331, 877.
- [136] J. D. Norton, H. S. White, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 325, 341.
- [137] a) C. A. Amatore, B. Fosset, J. Bartelt, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 256, 255; b) S. M. Drew, R. M. Wightman, C. A. Amatore, *ibid.* **1991**, 317, 117.
- [138] a) M. Ciszowska, Z. Stojek, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 213, 189; b) Z. Stojek, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 131; c) M. Ciszowska, Z. Stojek, J. Osteryoung, *ibid.* **1990**, 62, 349.
- [139] C. Lea, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 323, 381.
- [140] A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 172, 11.
- [141] a) J. D. Norton, W. E. Benson, H. S. White, B. D. Pendley, H. D. Abruna, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1909; b) B. D. Pendley, H. D. Abruna, J. D. Norton, W. E. Benson, H. S. White, *ibid.* **1991**, 63, 2766.
- [142] J. Cassidy, S. B. Khoo, S. Pons, M. Fleischmann, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 3933.
- [143] C. Jehoulet, A. J. Bard, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 836.
- [144] a) L. Geng, A. G. Ewing, J. C. Jernigan, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 85; b) L. Geng, R. W. Murray, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 311.
- [145] S. Nakabayashi, A. Fujishima, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 111, 391; *ibid.* **1983**, 149, 149.
- [146] M. V. Novotny, S. R. Springston, P. A. Peadar, J. C. Fjeldsted, M. L. Lee, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 407A.
- [147] a) M. E. Philips, M. R. Deakin, M. V. Novotny, R. M. Wightman, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3934; b) D. Nichaus, M. Philips, A. Michael, R. M. Wightman, *ibid.* **1989**, 93, 6232; c) A. C. Michael, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 2193; *ibid.* **1989**, 61, 2770.
- [148] W. Gorski, J. A. Cox, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 323, 163.
- [149] a) R. A. Reed, L. Geng, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 208, 185; b) L. Geng, R. A. Reed, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2914; c) L. Geng, R. A. Reed, M.-H. King, T. T. Wooster, B. N. Oliver, J. Egekeze, R. T. Kennedy, J. W. Jorgenson, J. F. Parcher, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1614; d) R. A. Reed, T. T. Wooster, R. W. Murray, D. R. Yaniv, J. S. Tonge, D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 2565; e) H. Nishihara, F. Dalton, W. Murray, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2955; f) T. T. Wooster, M. L. Longmine, H. Zhang, M. Watanabe, R. W. Murray, *ibid.* **1992**, 64, 1132.
- [150] a) A. M. Bond, M. Svestka, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 301, 139; b) A. M. Bond, V. B. Pfund, *ibid.* **1992**, 325, 281.
- [151] D. K. Gosser, Q. Huang, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 267, 333.
- [152] a) R. Brina, S. Pons, M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 244, 81; b) R. Brina, S. Pons, *ibid.* **1989**, 264, 121.
- [153] J. Ghoroghchian, S. Pons, M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 317, 101.
- [154] a) H. Baumgärtel, D. W. Lübbers in *Oxygen Supply* (Hrsg.: M. Kessler, D. F. Bruley, L. C. Clark, D. W. Lübbers, I. A. Silver, J. Strauss, Urban und Schwarzenberg, München, 1973, S. 130–136; b) H. Baumgärtel in *Clinical Oxygen Measurement* (Hrsg.: A. M. Ehrly, J. Hauss, R. Huch), Springer, Heidelberg, 1987, S. 17–42; c) H. Baumgärtel, U. Heinrich, D. W. Lübbers, *Pfluegers Arch.* **1989**, 414, 228; d) J. Beunink, H. Baumgärtel, W. Zimelka, H.-J. Rehm, *Experientia* **1989**, 45, 1041.
- [155] a) R. N. Adams, *Anal. Chem.* **1976**, 48, 1126A; b) R. M. Wightman, E. Strobe, P. M. Plotsky, R. N. Adams, *Nature* **1976**, 262, 145.
- [156] a) R. Kelly, R. M. Wightman, *Anal. Chim. Acta* **1986**, 187, 79; E. W. Kristensen, W. G. Kuhr, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1751; J. E. Baur, E. W. Kristensen, L. J. May, D. J. Wiedemann, R. M. Wightman, *ibid.* **1988**, 60, 1268.
- [157] B. Poulain, G. Baux, L. Tauc, D. Henzel, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2091.
- [158] P. A. Broderick, *Electroanalysis* **1990**, 2, 241.
- [159] a) M. Armstrong-James, K. Fox, Z. I. Kruk, J. Millar, *J. Neurosci. Methods* **1981**, 4, 385; b) W. G. Kuhr, R. M. Wightman, *Brain Res.* **1986**, 381, 168; c) D. J. Wiedemann, K. T. Kawagoe, R. T. Kennedy, E. Ciolkowski, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2965.
- [160] a) T. K. Chen, Y. Y. Lau, D. K. Y. Wong, A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1264; b) F. Bailey, T. Malinski, F. Kiechle, *ibid.* **1991**, 63, 395.
- [161] a) R. M. Wightman, L. J. May, A. C. Michael, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 769A; b) R. M. Wightman, R. T. Kennedy, D. J. Wiedemann, K. T. Kawagoe, J. B. Zimmerman, D. J. Leszczynski in Lit. [30b], S. 453M; c) K. T. Kawagoe, J. A. Jankowski, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1589.
- [162] W. P. Hamil, A. Marty, E. Neher, B. Sakmann, F. J. Sigworth, *Pfluegers Arch.* **1981**, 391, 85.
- [163] a) E. Neher, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 824; b) B. Sakmann, *ibid.* **1992**, 104, 844 bzw. **1992**, 31, 830.
- [164] L. von Rüden, H. Chow, E. Neher, *Tagungsband DECHEMA Symp. Mikroelektrochemie, Friedrichroda*, 1992.
- [165] a) K. Bade, V. Tsakova, J. W. Schulze, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 2255; b) M. Fleischmann, S. Pons, J. Daschbach in Lit. [31b], S. 393.
- [166] a) R. L. Deutscher, S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 239, 17; *ibid.* **1990**, 270, 1; b) S. Fletcher in Lit. [31b], S. 341.
- [167] a) C. L. Colyer, D. Luscombe, K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 283, 379; b) C. L. Colyer, K. B. Oldham, S. Fletcher, *ibid.* **1990**, 290, 33.
- [168] H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 2180.
- [169] a) R. C. Newman, *Corros. Sci.* **1985**, 25, 341; b) R. T. Atanasoski, H. S. White, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 2435; K. Wikiel, J. Osteryoung, *ibid.* **1988**, 135, 1915.
- [170] a) D. E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 132, 1796; *ibid.* **1985**, 132, 1804; b) D. E. Williams, in Lit. [31b], S. 445.
- [171] a) G. Binning, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 606; b) J. Frommer, *ibid.* **1992**, 104, 1325 bzw. **1992**, 32, 1298.
- [172] a) A. J. Bard, F.-R. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 132; b) A. J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler, D. O. Wipf, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 357; c) A. J. Bard, F.-R. Fan, D. T. Pierce, P. R. Unwin, D. O. Wipf, F. Zhou, *Science* **1991**, 254, 68.
- [173] J. Kwak, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1221.
- [174] a) J. Kwak, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1794; b) C. Lee, C. J. Miller, A. J. Bard, *ibid.* **1991**, 63, 78.
- [175] C. Lee, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 1906.
- [176] J. Kwak, C. Lee, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 1481.
- [177] C. Lee, J. Kwak, A. J. Bard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, 87, 1740.
- [178] D. O. Wipf, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 469.
- [179] R. C. Engstrom, B. Small, L. Kattan, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 241.
- [180] J. Wang, L.-H. Wu, R. Li, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 272, 285.
- [181] a) R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winquist, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 844; b) R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, R. M. Wightman, *ibid.* **1987**, 59, 2005; R. C. Engstrom, R. M. Wightman, E. W. Kristensen, *ibid.* **1988**, 60, 652.
- [182] W. J. Albery, M. L. Hitchman, *Ring-Disc-Electrodes*, Clarendon, Oxford, 1971.
- [183] C. Lee, J. Kwak, F. C. Anson, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1501.
- [184] a) D. H. Craston, C. W. Lin, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 785; b) O. E. Hüsler, D. H. Craston, A. J. Bard, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, 6, 1873; c) O. E. Hüsler, D. H. Craston, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 3222; d) T.-M. Wu, F.-R. Fan, A. J. Bard, *ibid.* **1989**, 136, 885.
- [185] a) D. Mandler, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 3143; b) *ibid.* **1990**, 137, 1079; c) *ibid.* **1990**, 137, 2468.
- [186] a) C. Lee, D. O. Wipf, A. J. Bard, K. Bartels, A. C. Bovik, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 63, 2442; b) D. O. Wipf, A. J. Bard, *ibid.* **1992**, 64, 1362.
- [187] A. J. Bard, J. A. Crayston, G. P. Kittleson, T. V. Shea, M. S. Wrighton, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 231.
- [188] C. E. Chidsey, B. J. Feldman, C. Lundgren, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 601.
- [189] a) J. E. Bartelt, M. R. Deakin, C. Amatore, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2167; b) B. Fosset, C. Amatore, J. Bartelt, R. M. Wightman, *ibid.* **1991**, 63, 1403.
- [190] O. Niwa, M. Morita, H. Tabei, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 447.
- [191] W. F. Berry, S. G. Weber, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 208, 77.
- [192] D. J. Wiedemann, K. T. Kawagoe, R. T. Kennedy, E. L. Ciolkowski, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2965.
- [193] a) D. P. Whelan, J. J. O'Dea, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 202, 23; b) J. J. O'Dea, M. Wojciechowski, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 954; c) K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 207, 25; d) L. Sinru, J. Osteryoung, J. J. O'Dea, R. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1135; e) M. J. Nuwer, J. Osteryoung, *ibid.* **1989**, 61, 1954; f) C. Wechter, J. Osteryoung, *ibid.* **1989**, 61, 2092; g) J. Osteryoung, M. M. Murphy, in Lit. [30b], S. 123; h) J. Osteryoung in Lit. [31b], S. 139.
- [194] A. G. Ewing, M. A. Dayton, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1842.
- [195] a) F. G. Gonon, C. M. Fombarlet, M. J. Buda, J. F. Pujol, *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1386; b) F. G. Gonon, F. Navarre, M. J. Buda, *ibid.* **1984**, 56, 573.
- [196] a) S. A. Schuette, R. L. McCreery, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 191, 329; b) S. A. Schuette, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 1778.
- [197] a) A. S. Baranski, H. Quon, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 407; b) A. S. Baranski, *ibid.* **1987**, 59, 662.
- [198] C. Wechter, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 2092.
- [199] J. F. Coetzee, M. J. Ecoff, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 957.
- [200] a) D. C. Johnson, S. G. Weber, A. M. Bond, R. M. Wightman, R. E. Shoup, I. S. Krull, *Anal. Chim. Acta* **1986**, 180, 187; J. W. Bixler, A. M. Bond, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2859; c) L. A. Knecht, E. J. Guthrie, J. W. Jorgenson, *ibid.* **1984**, 56, 479; d) J. W. Bixler, M. Fifield, J. C. Poler, A. M. Bond, W. Thormann, *Electroanalysis* **1989**, 1, 23; e) J. L. Anderson, K. K. Whiten, J. D. Brewster, T. Y. Ou, W. K. Nonidez, *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1366; f) M. Takahashi, M. Morita, O. Niwa, H. Tabei, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 335, 253.
- [201] J. M. Zadei, R. Mitchell, T. Kuwana, *Electroanalysis* **1990**, 2, 209.
- [202] A. Aoki, T. Matsue, I. Uchida, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 44.

- [203] D. H. Craston, C. P. Jones, D. E. Williams, *Talanta* **1991**, 38, 17.
- [204] a) S. T. Singleton, J. O'Dea, J. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1211; b) M. M. Murphy, J. O'Dea, J. Osteryoung, *ibid.* **1991**, 63, 2743.
- [205] N. Sleszynski, J. Osteryoung, M. Carter, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 130.
- [206] D. E. Williams, in Lit. [31 b], S. 415.
- [207] K. Camman, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 516.
- [208] T. Zeuthen, *Med. Biol. Eng.* **1978**, 16, 489.
- [209] S. Fletcher in Lit. [31 b], S. 243.
- [210] P. Tschuncky, J. Heinze, *Anal. Chem.*, eingereicht.
- [211] A. Meulemans, B. Poulain, G. Baux, L. Tauc, D. Hanzel, *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2088.
- [212] a) K. Potje-Kamloth, J. Janata, M. Josowicz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1480; b) K. Potje-Kamloth, J. Janata, M. Josowicz, *Sens. Actuators* **1989**, 18, 415; c) K. T. Kawagoe, J. A. Jankowski, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1589.
- [213] F. Bailey, T. Malinski, F. Kiechle, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 395.
- [214] a) T. G. Strein, A. G. Ewing, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 194; b) T. G. Strein, A. G. Ewing, *ibid.* **1992**, 64, 1368; c) Y. Y. Lau, T. Abe, A. G. Ewing, *ibid.* **1992**, 64, 1702.
- [215] a) J. O. Besenhard, A. Schulte, K. Schur, P. D. Jannakoudakis, in Lit. [30 b], S. 189; b) A. Schulte, J. Besenhard, P. D. Jannakoudakis, J. Heinze, P. Tschuncky, *Tagungsband DEHEMA Symp. Mikroelektrochemie, Friedrichroda, 1992*.
- [216] G. Mengoli, P. Bianco, S. Dalio, M. T. Munari, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 2276.
- [217] R. L. McCarley, M. G. Sullivan, S. Ching, Y. Zhang, R. W. Murray, in Lit. [30 b], S. 205.
- [218] A. M. Bond, T. L. E. Henderson, W. Thormann, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2911.
- [219] a) R. S. Morris, D. J. Franmta, H. S. White, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3559; b) J. B. Seibold, E. R. Scott, H. S. White, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 264, 281.
- [220] K. Aoki, K. R. Tokuda, *J. Electrochem. Chem.* **1987**, 237, 163.
- [221] L. F. Thompson, C. G. Wilson, *Introduction to Microlithography* (Hrsg.: M. J. Bowden), American Chemical Society, Washington, D.C., **1983**.
- [222] a) G. P. Kittlesen, H. S. White, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7289; b) G. P. Kittlesen, H. S. White, M. S. Wrighton, *ibid.* **1985**, 107, 7373; c) E. W. Paul, A. J. Ricco, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1441; d) E. T. Turner Jones, O. M. Chyan, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5526.
- [223] M. Samuelsson, M. Armgarth, C. Nylander, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 931.
- [224] J. W. Schultze, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 42, 205.
- [225] a) J. W. Schultze, J. Thietke, *Electrochim. Acta* **1989**, 34, 1769; b) J. W. Schultze, K. Bade, O. Kartens, A. Michaelis, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1350.

WUT ZUR LÜ KE



**Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem
neuesten Stand mit einem persönlichen
Abonnement!**

Anruf oder Fax genügt

VCH

Tel. (06201) 606199, Fax (06201) 606328
Postfach 10 1161, D-69451 Weinheim