

- Chem. Res.* **1995**, 28, 37–44; h) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229–2260.
- [2] Dendrimere: a) G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**; b) A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 233–240; c) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1681–1712; d) H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. Unserer Zeit* **1996**, 30, 75–85; e) J. Issberger, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2507–2514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2413–2420; f) D. A. Tomalia, H. E. Durst, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 193–314.
- [3] J. Ipaktschi, R. Hosseinzadeh, P. Schlaf, E. Dreiseidler, R. Goddard, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1821–1834.
- [4] G. Wittig, E. Dreher, W. Reuther, H. Weidinger, R. Steinmetz, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 726, 188–200.
- [5] In Makrocyclen vom Typ **3** und **5** ist das 9,9'-Diphenyl-9,9'-bi[9H-fluoren] als Teilstruktur enthalten. Zur Konformationsanalyse von Bifluorenylen siehe auch: a) G. A. Olah, L. D. Field, M. I. Watkins, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1761; b) S. Kajigaeshi, S. Fujisaki, I. Aizu, H. Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 3569; c) D. A. Dougherty, F. M. Llort, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* **1978**, 34, 1301; d) W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1916.
- [6] P. Schlaf, noch unveröffentlichte Ergebnisse; R. Hosseinzadeh, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Die Strukturen zweier, durch Methyl- bzw. Ethylgruppen substituierter Derivate von **3** und **5** haben wir kristallographisch ermittelt und die NMR-Daten dieser Verbindungen analysiert.^[3] Demnach haben diese Makrocyclen eine Konformation mit S_4 -Symmetrie. Im Falle der unsubstituierten sowie der an den Positionen 3 und 6 der Fluorene substituierten Derivate ist ein Übergang zwischen zwei gleichwertigen Konformationen mit S_4 -Symmetrie möglich, was zu zeitlich gemittelten NMR-Spektren führt. Diese Informationen dienen als Grundlage für die Zuordnung der Strukturen von **3** und **5**.
- [8] Bei den Derivaten, die an den Positionen 2 und 7 des Fluorenringes substituiert sind, beobachtet man für die inneren Benzolprotonen vier breite Dubletts (*ortho*- und *meta*-Kopplung) und für die Fluorenprotonen vier Gruppen mit jeweils einem Singulett und zwei Dubletts. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind für die insgesamt acht C9-Atome der Fluoreneinheiten zwei Signale bei $\delta = 65$ –66 zu sehen. Bei 3,6-substituierten Derivaten treten für die Protonen der inneren Benzolringe zwei breite Singulett (nur *meta*-Kopplung) auf, während die Protonen der Fluoreneinheiten zwei Gruppen von je einem Singulett und zwei Dubletts bilden. Die acht C9-Atome führen hier im ^{13}C -NMR-Spektrum zu einem Signal bei $\delta \approx 65$. Die charakteristischen Signale dieser Verbindungen verteilen sich im ^1H -NMR-Spektrum über einen Bereich von $\delta \approx 8.70$ bis 5.60. Sie werden teilweise durch Substituentenabsorptionen verdeckt oder überlagern sich gegenseitig und können daher nicht alle zugeordnet werden. Für die Strukturzuordnung werden daher die besonders tieffeld- bzw. hochfeldverschobenen Signale herangezogen.
- [9] Gemessen in THF/0.1M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ an Glaskohlenstoff gegen gesättigte Kalomelelektrode, 298 K, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.
- [10] Von jeweils sechs chemisch verschiedenen Protonen am Fluorenring sind zwei bei höheren Feld getrennt beobachtbar.
- [11] Dissoziationsenergien von 9,9'-Bifluorenyl-Derivaten: K. Rakus, S.-P. Verevkin, J. Schätzer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1095–1103; E. M. Arnett, S. Venimadhavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6967–6975.

Berührungsloses elektrolytisches Abscheiden von Palladiumkatalysatoren**

Jean-Claude Bradley* und Zhongming Ma

Durch elektrolytisches Abscheiden („Elektrodeponieren“) lassen sich prinzipiell die Eigenschaften von Metallkatalysatoren recht bequem verändern. So wurde dieses Verfahren intensiv genutzt, um Metallkatalysatoren auf leitfähigen Substraten wie Kohlenstoff, Metallen oder leitfähigen Oxiden aufzubringen.^[1–4] Als verwandte Methode, Oberflächen mit modifizierten Katalyseeigenschaften zu erhalten, kann die Abscheidung bei „Unterspannung“ angesehen werden.^[5, 6] Allerdings ist bei auf diese Art hergestellten Katalysatoren die Deponatfläche im wesentlichen auf die Elektrodenoberfläche begrenzt. Um größere Oberflächen präparieren zu können, wurde das Deponieren im Innern von Polymeren wie Polyvinylpyridin,^[7, 8] Polyvinylessigsäure^[9] und Nafion^[10–13] aktiv erforscht. Ein kürzlich entwickelter ähnlicher Ansatz ist die Elektrodeponierung in dünnen Gelbeschichtungen.^[14] Wegen der Schwierigkeit, einen Ohmschen Kontakt oder einen Kontakt durch Elektronen zwischen dem Träger und dem wachsenden Elektrodeponat zu gewährleisten und zugleich eine hochdurchlässige Struktur für die schnelle Diffusion der Reagentien und eine große Oberfläche beizubehalten, sind diese Ansätze auf nur wenige Mikrometer dicke Schichten beschränkt. Außerdem sind kleine, isolierte Deponate mit dieser Methode normalerweise nicht zugänglich, weil sie eine elektrisch zusammenhängende Struktur von der Elektrode bis in die Matrix hinein erfordert. Wir beschreiben nun eine Methode, elektrodeponierte Katalysatoren zu präparieren, die auf elektrischen Feldern basiert und keinen physischen Kontakt zwischen der Spannungsquelle und den Deponaten erfordert. Dieser Ansatz, als dipolare Elektrodeponierung bezeichnet, ermöglicht nicht nur ein Abscheiden über mehrere Zentimeter des Trägers, sondern auch, den Ort des Deponats festzulegen.

Andere Versuche, die Dicke elektrodeponierter Katalysatoren zu erhöhen, umfassen die Verwendung elektrisch leitfähiger Polymere, z. B. von Polypyrrol,^[15–17] Polyanilin^[18–21] und auf Viologen basierenden Polymeren.^[22] Aber wegen anisotroper Feldverteilungen und des endlichen Widerstands des leitfähigen Polymers ist es unwahrscheinlich, daß mit dieser Methode ein homogenes Abscheiden von Deponaten mit einer Dicke von mehr als einigen Mikrometern möglich sein wird. Darüber hinaus ist die Wahl des Trägers auf leitfähige Polymere, die in Kontakt zu einer Elektrode sind, eingeschränkt. Eine Methode, die den elektrischen Kontakt zum leitfähigen Träger vermeidet, ist die Photoelektrodepo-

[*] Prof. J.-C. Bradley, Dr. Z. Ma
Department of Chemistry, Drexel University
32nd and Chestnut Streets
Philadelphia, PA 19104 (USA)
Fax: (+1) 215-895-1265
E-mail: bradleyjc@post.drexel.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Drexel University gefördert. Folgenden Personen danken wir für ihre Hilfe: Marc Monthieux, Colleen Bodnar, Shanthi Christaffer, Mike McGee, Gordon Wiggs, Al Ferguson, Paul Grant, Nicole Pudvah, Nick Stahl und Samuel G. Stephens.

nierung auf Halbleiterpartikel. Sie wurde ausgiebig für das Abscheiden katalytisch aktiver Metalle (z. B. Au, Pt, Pd, Ag, Rh, Ir) auf dispergierte Halbleiterträger (z. B. TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , CdS , WO_3) eingesetzt.^[23–39] Dabei werden Elektronen durch Photonen vom Valenzband in das Leitungsband der Halbleiterpartikel angeregt, so daß sich eine Situation ergibt, in der anodische und kathodische Prozesse in verschiedenen Regionen desselben Partikels ablaufen. Diese Methode produzierte zwar erfolgreich Katalysatoren, erfordert jedoch einen Halbleiter, dessen Bandlücke auf die Wellenlängen abgestimmt ist, die in die Probe eindringen können. Wegen der Lichtabsorption ist ferner eine homogene Belichtung großer Volumina nicht ohne ausgiebiges Mischen möglich.

Wir beschreiben hier eine neue Methode, elektrodeponierte Katalysatoren in großen Volumina nichtleitender Träger mit einer viel homogenen Verteilung herzustellen, als sie mit anderen Elektrodeponierungstechniken erreichbar ist. Die Methode beruht auf der Polarisation leitfähiger Partikel von Mikrometergröße in einer nichtleitenden Matrix. Dies ist eine weitere Anwendung unseres Ansatzes, Partikel mit Hilfe elektrischer Felder toposelektiv (ortsselektiv) zu funktionalisieren oder in anderer Weise zu modifizieren. Die toposelektive Elektrodeponierung auf isolierten Kupferpartikeln von Millimeter-^[40, 41] und Mikrometergröße^[42] unter Bildung von Drähten, deren Durchmesser nur $0.3\ \mu\text{m}$ betragen, haben wir bereits gezeigt. Objekte, die durch solche toposelektiven Manipulationen generiert werden, bezeichnen wir als Toposome.^[43]

Abbildung 1 zeigt schematisch die Herstellung des Katalysators. Graphitpartikel (nominell $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ im Durchmesser) wurden auf einer Seite eines $60\ \mu\text{m}$ dicken Cellulosepapiers dispergiert, indem eine Suspension der Partikel in Aceton vernebelt wurde. Die Blätter wurden dann bis zu einer Dicke von $0.5\ \text{cm}$ gestapelt und zwischen zwei flache Graphitelektroden mit den Abmessungen $2 \times 2\ \text{cm}$ platziert. Nach Eintauchen in eine $1\ \text{mm}$ Lösung von PdCl_2 in Toluol/Acetonitril ($1/1$) wurde ein in der Stärke und Dauer definiertes elektrisches Feld durch Anlegen einer Spannungsdifferenz zwischen den Graphitelektroden erzeugt. Die Celluloseblätter wurden anschließend gründlich mit Aceton gewaschen, um nicht umgesetztes Salz zu entfernen, und getrocknet.

Das Anlegen eines elektrischen Feldes polarisiert die elektrisch isolierten Graphitpartikel und ergibt auf ihnen getrennte anodische und kathodische Regionen (Abbildung 1 und 2). Wie erwartet, ist die Elektrodeponierung des Metalls Teil des Reduktionsprozesses. Was die Oxidationsprozesse sind, wissen wir noch nicht, die Beteiligung des Lösungsmittels, der Halogenid-Gegenionen oder von zufällig anwesendem Wasser ist jedoch wahrscheinlich.

In erster Näherung wird an einem kugelförmigen Partikel mit Radius r , das einem elektrischen Feld E ausgesetzt ist, in der Position x , die durch den Winkel θ relativ zur Richtung des angelegten elektrischen Feldes ausgedrückt wird (Abbildung 2), das Überpotential η induziert^[44, 45] [Gl. (a)]. Die maximale Potentialdifferenz ΔV_{max} über das Partikel ist dann durch Gleichung (b) gegeben. Signifikante Abweichungen von Gleichung (b) sind für nichtsphärische Partikel, wie die Graphitplättchen in dieser Arbeit, zu erwarten. Auf jeden Fall

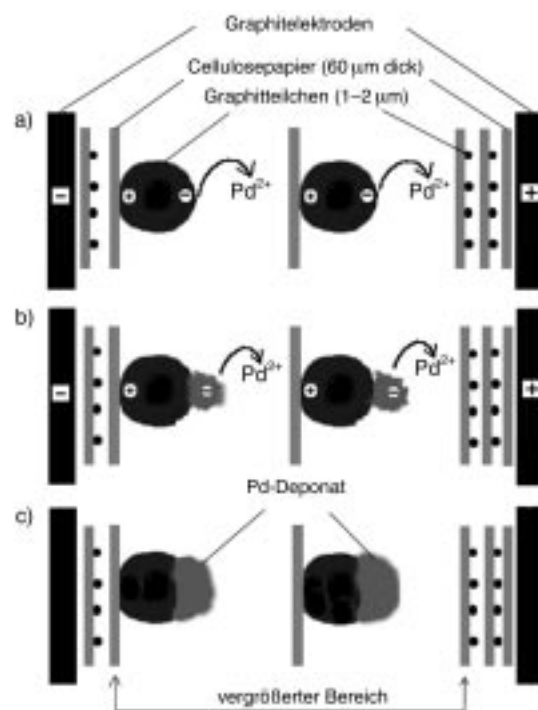


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Präparation des dipolar elektrodeponierten Katalysators. a) Ein elektrisches Feld wird um Graphitpartikel erzeugt, die sich zwischen dünnen Celluloseblättern befinden, indem eine Spannungsdifferenz zwischen zwei Graphitelektroden angelegt wird. b) Aus einer PdCl_2 -Lösung wird Pd auf den kathodisch polarisierten Regionen der Graphitpartikel elektrodeponiert. c) Der nach dem Entfernen des Feldes gewaschene und getrocknete Katalysator kann als katalytisch aktives Material verwendet werden.

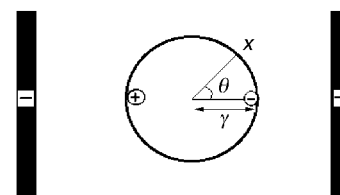


Abbildung 2. Polarisation eines kugelförmigen Partikels in einem elektrischen Feld. Siehe Text sowie die Gleichungen (a) und (b).

jedoch legt Gleichung (b) nahe, daß der Partikelradius und das für die Elektrodeponierung in einem gegebenen System erforderliche elektrische Feld umgekehrt proportional zueinander sind.

$$\eta_x = E r \cos(\theta) \quad (\text{a})$$

$$\Delta V_{\text{max}} = 2 E r \quad (\text{b})$$

Da jedes Partikel sowohl Anode als auch Kathode ist, wird der Prozeß als dipolare Elektrochemie bezeichnet.^[44–54] Dieses Phänomen wurde für Anwendungen in der Metallrückgewinnung,^[46–49] der Elektrosynthese^[50–53] und beim elektrochemischen Diamantätzen^[54] untersucht. In diesen Fällen wurden aber millimetergroße Partikel oder Scheiben verwendet, weil das für ein ausreichendes Überpotential an der Partikeloberfläche erforderliche Feld mit abnehmendem Partikelradius zunimmt [siehe Gl. (b)]. Das ist in wäßrigen Salzlösungen, in denen die hohe Leitfähigkeit das Anlegen hoher Felder an den Versorgungselektroden verhindert, ein besonderes Problem. Es wurden auch mikro- und submikro-

metergroße Metallpartikel in der dipolaren Elektrochemie verwendet; allerdings mußte dabei in aprotischen Lösungsmitteln oder in Leitfähigkeitswasser gearbeitet werden.^[55–57] Der dipolaren Elektrodeponierung auf elektrisch isolierten, mikrometergroßen Partikeln wurde bislang nur wenig Aufmerksamkeit zuteil.^[42] Wäßrige Medien sind generell zu leitfähig für Teilchen dieser Größe, doch organische Lösungsmittel wie Toluol/Acetonitril bieten eine ausreichend widerstandsfähige Umgebung für das Anlegen hoher elektrischer Felder (5000 V cm^{-1}) und erlauben immer noch eine Elektrodeponierung.

Ein Schlüsselkonzept unserer Arbeit besteht darin, die Eigenschaften von katalytischen Systemen durch die Modulation von elektrischen Feldparametern während der Deponierung einzustellen. Zunächst wurde die Hydrierung von Crotonaldehyd mit Palladium als Katalysator betrachtet. Abbildung 3 A zeigt den Einfluß der elektrischen Feldstärke

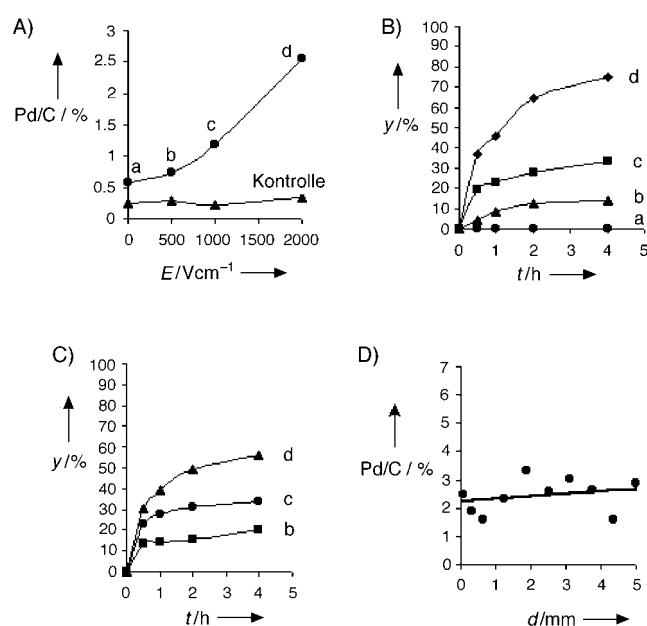


Abbildung 3. Charakterisierung von vier Katalysatoren, die nach der Methode in Abbildung 1 bei folgenden Feldstärken hergestellt wurden: a) 0, b) 500, c) 1000, d) 2000 V cm^{-1} . In allen Fällen betrug die Einwirkungszeit des Feldes 15 min, die Lösung von PdCl_2 in Toluol/Acetonitril (1/1) war 1 mm, und das Graphitpulver machte 2,5 Gew.-% des gesamten trockenen Papierträgers aus. Die beiden flachen Graphitelektroden ($2 \times 2 \text{ cm}$) waren 0,5 cm voneinander entfernt. Sofort nach der Feldeinwirkung wurden die Blätter gründlich mit Aceton gewaschen, getrocknet und in einem Exsiccator aufbewahrt. A) Die obere Kurve zeigt das Pd/C-Verhältnis für jeden Katalysator, bestimmt durch AAS an Proben, die mit Königswasser aufgelöst wurden. Die Kontrollkurve entspricht dem theoretischen Pd/C-Verhältnis für Experimente, die ohne Graphit durchgeführt wurden (berechnet für die gleiche Graphitmenge wie im Fall der oberen Kurve). Dargestellt ist jeweils das Ergebnis dreier Experimente; die mittlere Standardabweichung betrug $\pm 0,16$ für die obere Kurve und $\pm 0,04$ für die Kontrollkurve. B) Konversion y (GC-Analyse) von Crotonaldehyd (60 mm in Ethanol) in Butyraldehyd bei 1 atm Wasserstoffdruck für die gleiche Gesamtrockenmasse (400 mg) von Papierträger und Katalysator. Dargestellt ist jeweils das Ergebnis dreier Experimente; die mittlere Standardabweichung war $\pm 3,68$. C) Wie in (B), jedoch bei konstanter Pd-Menge (0,114 mg, bestimmt durch AAS). Dargestellt ist jeweils das Ergebnis dreier Experimente; die mittlere Standardabweichung betrug $\pm 4,41$. D) Pd-Gehalt, bestimmt an verschiedenen Positionen d zwischen Anode (links) und Kathode (rechts). Die Feldstärke war $2,0 \text{ kV cm}^{-1}$.

auf die atomabsorptionsspektroskopisch (AAS) bestimmte deponierte Pd-Menge. Eine deutliche Korrelation zwischen der deponierten Pd-Menge und der katalytischen Aktivität in der Hydrierung ist aus Abbildung 3 B ersichtlich. Das Anlegen eines elektrischen Feldes in Abwesenheit von Graphitpartikeln führte zu keinem Anstieg des Pd-Gehalts (Abbildung 3 A, Kontrollkurve). Etwas Palladium wird anscheinend durch das gründliche Waschen nicht entfernt, und es gibt Beiträge vom Papier und vom Graphit selbst. Dieses Restpalladium liegt vermutlich noch ionisch vor, da solche Proben katalytisch nicht aktiv waren (Abbildung 3 B, a).

Zwei Bestimmungsmethoden wurden verwendet, um den Einfluß der elektrischen Feldstärke auf die Katalysatoraktivität zu untersuchen. Für Abbildung 3 B wurde die Gesamtmenge an Träger und Katalysator konstant gehalten, für Abbildung 3 C die Pd-Menge. Auf beide Arten ließ sich eine starke Korrelation zwischen der elektrischen Feldstärke bei der Katalysatorabscheidung und der katalytischen Aktivität nachweisen. Man beachte, daß in Abbildung 3 C keine Korrektur für das Restpalladium vorgenommen wurde, das sich auch ohne Anlegen eines elektrischen Feldes auf dem Träger niederschlägt. Eine solche Korrektur wäre nicht einfach, weil das Anlegen des elektrischen Feldes die Menge dieses Palladiums anscheinend erheblich verringert. Das wird an den Atomabsorptionsdaten der bei 500 V cm^{-1} hergestellten Probe deutlich, nach denen die Beladung nahezu identisch mit der ohne elektrisches Feld ist, während die katalytischen Aktivitäten der beiden Proben sehr verschieden sind (siehe Abbildung 3 A und B, Proben a und b). Eine mögliche Erklärung könnte die Konversion der Pd-Ionen, die auf dem Graphit adsorbiert sind, in katalytisch aktives Metall sein, ohne daß bei der geringen Feldstärke zusätzlich nennenswerte Mengen Palladium aus der Umgebungslösung abgeschieden würden.

Um sicherzustellen, daß das Palladium wirklich durch einen dipolaren Mechanismus gleichmäßig im Volumen der inerten Matrix deponiert wurde, wurde der Palladiumgehalt an mehreren Stellen zwischen den beiden Elektroden analysiert. Würde das Palladium einfach an der Versorgungskathode deponiert, müßte sein Gehalt in der Kathodenregion maximal sein und zur Anode hin schnell abfallen. Aus Abbildung 3 D geht jedoch eine ziemlich gleichmäßige Palladiumverteilung hervor, d. h., der Katalysator wurde durch dipolare Elektrodeponierung erhalten.

Ein Hinweis auf die Toposelektivität der dipolaren Elektrodeponierung wurde dadurch erhalten, daß die palladiumderivatisierten Graphitpartikel einer Lösung von Goldtribromid ausgesetzt wurden und die Feldrichtung umgekehrt wurde. Eine transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme eines so erhaltenen Partikels ist in Abbildung 4 gezeigt; laut einer energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) sind die Gold- und Palladiumdeponate an entgegengesetzten Enden der Partikel lokalisiert.

Wir haben somit gezeigt, daß die katalytische Aktivität eines dipolar elektrodeponierten Katalysators durch die elektrische Feldstärke moduliert werden kann. Man weiß sehr wohl, daß die Katalysatoraktivität und -selektivität bei chemischen Reduktionen durch eine Reihe von Parametern (Reduktant, Temperatur, Druck, Additive) moduliert werden

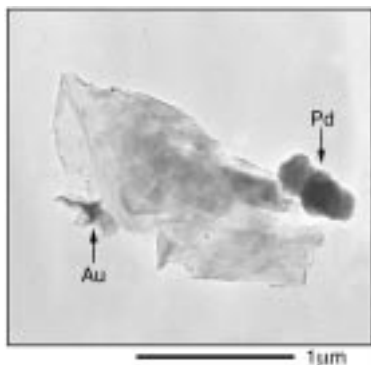


Abbildung 4. TEM-Aufnahme eines isolierten Graphitpartikels, auf dem nacheinander Pd und Au durch dipolare Elektrodeponierung mit entgegengesetzten Feldrichtungen für die beiden Metalle aufgebracht wurden. Nach dem Abscheiden von Palladium bei 2000 V s^{-1} (siehe Abbildung 3 für Details) wurde die Prozedur mit AuBr_3 in Toluol/Acetonitril (1/1, 0,25 mM) wiederholt, nur bei umgedrehter Feldrichtung. Die EDX-Analyse ergab die Anwesenheit der beiden Metalle nur in den durch die Pfeile markierten dunklen Gebieten.

können. Die wahrscheinlich dominierende Ursache dafür sind Änderungen in der Morphologie und Größe der Katalysatorpartikel sowie Wechselwirkungen mit dem Träger. Daher ist zu erwarten, daß bei der Katalysatorproduktion durch Reduktion unter Einsatz elektrischer Felder die Katalysatoraktivität und vielleicht auch -selektivität von Parametern des elektrischen Feldes abhängen (Stärke, Dauer, Pulssequenz und Richtung). Der letzte Parameter ist besonders wichtig, weil er die Möglichkeit bietet, den Ort der Metalldeponierung über die Ausrichtung des elektrischen Feldvektors zu beeinflussen. Diese Art, die Mikroseggregation auf einem dispergierten Träger zu steuern, wäre mit konventionellen Methoden schwierig zu realisieren und könnte große Bedeutung für die katalytische Aktivität haben.

Eingegangen am 25. September 1998,
veränderte Fassung am 27. Januar 1999 [Z 12454]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1663–1666

Stichwörter: Elektrochemie • Heterogene Katalyse • Palladium

- [1] H. Yang, H. T. Lu, H. T. Xue, S. G. Sun, S. P. Chen, *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 428.
- [2] T. D. Gladysheva, B. I. Podlovchenko, Y. M. Maksimov, V. A. Moskaev, *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 681.
- [3] J. P. I. Souza, R. Botelho, I. R. de Moraes, F. C. Nart, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 420, 17.
- [4] M. P. Hogarth, J. Munk, A. K. Shukla, A. Hamnett, *J. Appl. Electrochem.* **1994**, 24, 85.
- [5] M. Beltowska-Brzezinska, T. Luczak, *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 999.
- [6] P. Ocon, B. Beden, C. Lamy, *Electrochim. Acta* **1987**, 32, 1095.
- [7] Y. M. Maksimov, B. I. Podlovchenko, *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 823.
- [8] K. M. Kost, D. E. Bartak, B. Kazee, T. Kuwana, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 151.
- [9] W. H. Kao, T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 473.
- [10] F. Gloaguen, J. M. Leger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 1052.
- [11] J. H. Ye, P. S. Fedkiw, *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 221.
- [12] M. W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 46.

- [13] S. Dong, Q. Qiu, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 314, 223.
- [14] S. Bandyopadhyay, D. Chakravorty, *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 2719.
- [15] H. Yang, T. Lu, K. Xue, S. Sun, G. Lu, S. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2302.
- [16] L. T. Cai, H. Y. Chen, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 161.
- [17] I. M. F. De Oliveira, J.-C. Moutet, S. J. Hamar-Thibault, *Mater. Chem.* **1992**, 2, 167.
- [18] H. Laborde, J.-M. Leger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* **1994**, 24, 219.
- [19] C. T. Hable, M. S. Wrighton, *Langmuir* **1993**, 9, 3284.
- [20] K. M. Kost, D. M. Bartak, B. Kazee, T. Kuwana, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 2379.
- [21] F. Ficicioglu, F. Kadirgan, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 430, 179.
- [22] R. N. Dominey, N. S. Lewis, J. A. Bruce, D. C. Bookbinder, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 476.
- [23] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol. A* **1995**, 89, 177.
- [24] J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, A. Fernandez, A. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, C. Leclercq, *J. Catal.* **1991**, 132, 490.
- [25] K. Domen, Y. Sakata, A. Kudo, K. Maruya, T. Onishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 359.
- [26] J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, C. Leclercq, *Preparation of Catalysts IV*, Elsevier, Amsterdam, **1987**, S. 285.
- [27] J.-M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6028.
- [28] E. Borgarello, R. Harris, N. Serpone, *Nouv. J. Chim.* **1985**, 9, 743.
- [29] S. Sato, *J. Catal.* **1985**, 92, 11.
- [30] M. Meyer, K. Wallberg, K. Karihara, J. H. Fendler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 90.
- [31] K.-H. Stadler, H. P. Boehm, *Proc. Int. Congr. Catal. 8th* **1984**, IV, 803.
- [32] D. Duonghong, J. Ramsden, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2977.
- [33] J. R. Harbour, R. Wolkow, M. L. Hair, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 4026.
- [34] W. W. Dunn, Y. Aikawa, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6893.
- [35] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6324.
- [36] H. Yoneyama, N. Nishimura, H. J. Tamura, *Phys. Chem.* **1981**, 85, 268.
- [37] D. Duonghong, E. Borgarello, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4685.
- [38] W. W. Dunn, A. J. Bard, *Nouv. J. Chim.* **1981**, 5, 651.
- [39] S. Sato, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 72, 83.
- [40] J.-C. Bradley, H.-M. Chen, J. Crawford, J. Eckert, K. Ernazarova, Y. Kurzeja, T. Lin, M. McGee, W. Nadler, S. G. Stephens, *Nature* **1997**, 389, 268.
- [41] J.-C. Bradley, J. Crawford, K. Ernazarova, M. McGee, S. G. Stephens, *Adv. Mater.* **1997**, 15, 1168.
- [42] J.-C. Bradley, J. Crawford, M. McGee, S. G. Stephens, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, L45.
- [43] J.-C. Bradley, M.-A. Guedeau-Boudeville, G. Jandau, J.-M. Lehn, *Langmuir* **1997**, 13, 2457.
- [44] D. C. Eardley, D. Handley, S. P. S. Andrew, *Electrochim. Acta* **1973**, 18, 839.
- [45] M. Fleischmann, J. Ghoroghchian, S. Pons, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5530.
- [46] J. K. Lee, L. W. Shemilt, H. S. Chun, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, 19, 877.
- [47] K. Kusakabe, T. Kimura, S. Morooka, Y. Kato, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 724.
- [48] R. E. Plimley, A. R. A. Wright, *Chem. Eng. Sci.* **1984**, 39, 395.
- [49] D. Handley, D. C. Eardley, *Chem. Ind.* **1975**, 330.
- [50] M. Sudoh, T. Kodera, T. Ichino, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1991**, 24, 165.
- [51] A. Manji, C. W. Oloman, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 532.
- [52] M. Sudoh, T. Kodera, H. Hino, H. Shimamura, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1988**, 21, 198.
- [53] H. J. Kim, K. Kusakabe, S. Hokazono, S. Morooka, Y. Kato, *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 1213.
- [54] M. Marchywka, P. E. Pehrsson, S. C. Binari, D. Moses, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, L19.
- [55] J. Ghoroghchian, S. Pons, M. Fleischmann, *Electroanal. Chem.* **1991**, 317, 101.
- [56] D. R. Rolison, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 867.
- [57] M. Fleischmann, J. Ghoroghchian, D. Rolison, S. Pons, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6392.