

**Darstellung von Konzentrationsprofilen
redoxaktiver Spezies mittels amperometrischer
Nanosonden: Einflüsse der natürlichen
Konvektion auf den Massentransport bei
Mikroscheibenelektroden****

Norman Baltes, Laurent Thouin, Christian Amatore
und Jürgen Heinze**

Mit den Methoden der Mikroelektrochemie ergeben sich neue Möglichkeiten zur Lösung elektrochemischer Probleme.^[1,2] Besonders faszinierend ist die Abbildung der Topologien und Reaktivitäten von Oberflächen und Grenzflächen, beruhend auf der Verknüpfung von Rastersondentechniken mit elektrochemischen Methoden (SECM = scanning electrochemical microscopy).^[3–6] Die erreichbare räumliche Auflösung hängt direkt von der jeweiligen elektrochemischen Messmethode sowie von der Qualität der eingesetzten Elektroden ab.^[4] Vor kurzem konnten wir Konzentrationsprofile über elektrochemisch aktiven Oberflächen auf der Basis potentiometrischer^[7,8] und amperometrischer^[8–11] Messungen unter Einsatz von Mikroelektroden abbilden.

Als potentiometrische Sonden eingesetzte Mikroelektroden verbrauchen keinen Analyt. Die Konzentrationsprofile von elektroaktiven Spezies werden daher durch die Elektrode nicht verändert. Allerdings kann durch die Elektrodengeometrie der Transport von Molekülen und Ionen gestört werden. Weiterhin können ionenselektive Mikrosonden^[12–15] zur Erforschung komplexer mechanistischer Vorgänge eingesetzt werden.^[7] Potentiometrische Untersuchungen benötigen jedoch mit ihrer hohen Genauigkeit lange Messzeiten, sodass schnelle Vorgänge nicht erfasst werden. Zur Bestimmung der absoluten Konzentration müssen die gemessenen

[*] Dr. L. Thouin, Prof. Dr. C. Amatore
Ecole Normale Supérieure
Département de Chimie, UMR CNRS-ENS-UPMC 8640 „PASTEUR“
24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)
Fax: (+33) 1-4432-3863
E-mail: christian.amatore@ens.fr
Dipl.-Chem. N. Baltes, Prof. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
und
Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
Fax: (+49) 761-203-6237
E-mail: juergen.heinze@physchem.uni-freiburg.de

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil durch das CNRS (UMR 8640), das französische Forschungsministerium, die Ecole Normale Supérieure in Paris und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Hierfür und für weitere finanzielle Unterstützung durch ein bilaterales Kooperationsabkommen zwischen Frankreich (Procope n°00237YE) und Deutschland (DAAD Akz.: 312-pro-ms) bedanken wir uns recht herzlich.

Potentiale in Bezug zu einer äußeren Referenzelektrode betrachtet werden. Außerdem können ohmsche Spannungsabfälle und Diffusionspotentiale auftreten und das Experiment beeinflussen.^[7]

Im Vergleich dazu sind amperometrische Messungen vielfältiger und leichter zu handhaben, da die genannten Schwierigkeiten hier nicht auftreten.^[8] Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, dass die an der Messelektrode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen die untersuchte Diffusionsschicht nicht wesentlich verändern.^[16,17] Anwendung und Auflösung der Methode sind immer dann eingeschränkt, wenn in der Diffusionsschicht der Sonde lediglich Mittelwerte verschiedener Konzentration erfasst werden und/oder starke Rückkopplungseffekte zwischen der Sonde und der Generatorelektrode auftreten. Das Verfahren kann verbessert werden, indem die Messelektrode nur kurz polarisiert wird.^[9] Auch die Anwendung einer so genannten „chemischen Linse“ in Form einer zusätzlichen chemischen Reaktion kann die Qualität der Messung erhöhen.^[18] Da die erreichbare Auflösung vom Radius der Messelektrode und von ihrem Abstand zum Substrat abhängt, ist es eine sinnvolle Alternative, nanometergroße Sonden (Nanoden) einzusetzen.^[6,19–27] Diese verbessern die Auflösung erheblich, und die erwähnten Artefakte werden vermieden.

Hier zeigen wir, dass sich nanometergroße amperometrische Sonden ausgezeichnet eignen, um Konzentrationsprofile redoxaktiver Spezies mit hoher Genauigkeit und Auflösung abzubilden und den Massentransport im Mikrometerbereich zu erforschen. Der Abstand, in dem sich an einer „sphärischen“ Nanode ein Konzentrationsgradient aufbaut, entspricht maximal dem Radius einer solchen Elektrode. Daher ist davon auszugehen, dass der an der Nanode gemessene Strom exakt die Konzentrationen im Nanometerumkreis erfasst. Dies ist entscheidend, da man voraussetzen kann, dass Nanoden die tatsächliche lokale Konzentration einer Spezies wiedergeben und zudem von Randeffekten nahezu unbeeinflusst bleiben. Wir berichten hier über den Einfluss der natürlichen Konvektion^[10] auf die Bildung von hemisphärischen Diffusionsschichten und die damit verknüpften Konzentrationsverteilungen bei Mikroscheibenelektroden.^[28]

Die mit unserem Ziehverfahren^[23,27] hergestellten Nanoelektroden wurden cyclovoltammetrisch in einer wässrigen Lösung von 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und 0.1 M KF charakterisiert. In Abbildung 1 sind typische Steady-State-Cyclovoltammogramme wiedergegeben, die mit verschiedenen Nanoelektroden gemessen wurden. Die zwischen 10 und 300 nm liegenden Elektrodenradien wurden über den Diffusionsgrenzstrom ermittelt. Hierbei wurde immer eine perfekte Scheibengeometrie angenommen. Die große Variationsbreite der Elektrodenradien resultiert aus dem Herstellungsverfahren und lässt sich im Wesentlichen auf den Polierprozess zurückführen.

Die Nanoelektroden wurden im rasterelektrochemischen Mikroskop als amperometrische

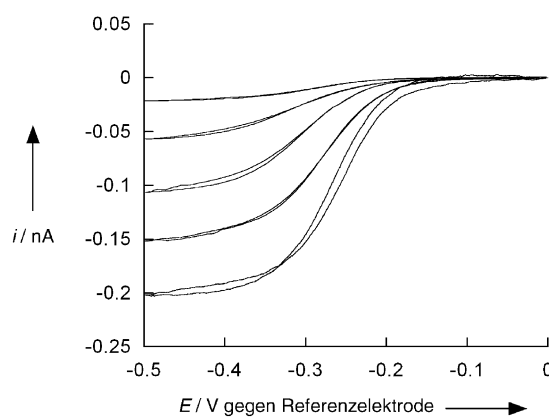


Abbildung 1. Steady-State-Cyclovoltammogramme für Nanoelektroden unterschiedlicher Größe in einer wässrigen Lösung von 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ /0.1 M KF. Die zugehörigen Radien wurden über die Diffusionsgrenzströme ermittelt und betragen (von oben nach unten): 17, 45, 85, 125 und 165 nm. Vorschubgeschwindigkeit: 0.1 V s^{-1} .

Sonden eingesetzt, um Konzentrationsgradienten an größeren Elektroden zu messen. Abbildung 2 zeigt eine typische zweidimensionale Aufnahme. Bei den Messungen wurde der nominale Durchmesser der Generatorelektrode sehr gut reproduziert, was für eine hohe Auflösung spricht. Darüber hinaus bleibt die Anordnung über lange Zeit sehr stabil. Somit können zweidimensionale Abbildungen aus einer Serie von Messungen hergestellt werden, die jeweils mindestens 10 Minuten dauern. Da die Größe einer Nanoelektrode im Vergleich zu ihrem Abstand zum Substrat ($z = 5 \mu\text{m}$) sehr gering ist, ist zudem keine positive Rückkopplung zu erwarten, wie es beim Einsatz einer Mikroelektrode als Sonde der Fall wäre.

Abbildung 3 zeigt die Steady-State-Ströme einer Nanoelektrode ($r = 95 \text{ nm}$) in Abhängigkeit vom Abstand zu einer

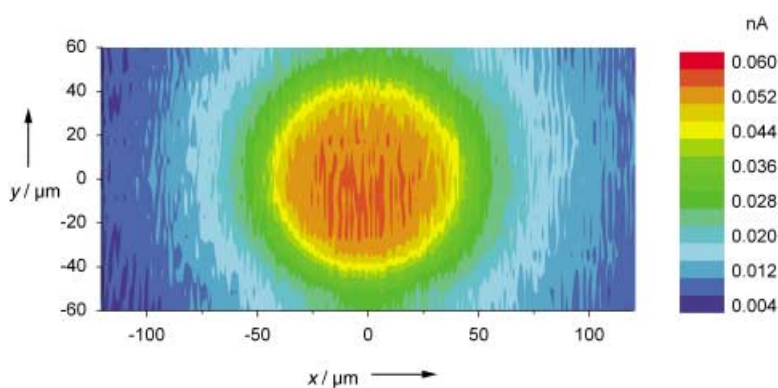


Abbildung 2. Zweidimensionale Abbildung der Ströme (Konzentrationen) über einer Mikroelektrode ($r = 40 \mu\text{m}$, Generator), die durch Messungen mit einer Nanosonde ($r = 80 \text{ nm}$, Kollektor) erzeugt wurde. Die Nanosonde wurde in einem vertikalen Abstand von $z = 5 \mu\text{m}$ mit einer Geschwindigkeit von $8 \mu\text{m s}^{-1}$ parallel über die gesamte Fläche einer als Generator fungierenden Mikroelektrode ($r = 40 \mu\text{m}$) gerasert. Das Generatorpotential der Mikroelektrode wurde dem Plateau des Reduktionsstroms von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ angepasst ($E_{\text{gen}} = -0.45 \text{ V}$ gegen Referenzelektrode). Entsprechend umgekehrt wurde mit dem Kollektorpotential des Tips ($E_{\text{col}} = 0 \text{ V}$ gegen Referenzelektrode) verfahren. Die Lösung enthielt 5 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ in einer wässrigen 0.1 M KF-Lösung.

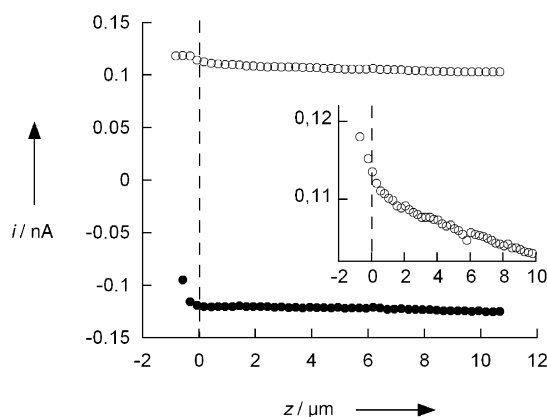


Abbildung 3. Stromkurven für die Annäherung einer nanometergroßen Messelektrode ($r=95\text{ nm}$) an eine Mikroelektrode ($r=250\text{ }\mu\text{m}$) im KG- (Kreise) und im GK-Modus (Quadrate); die Ausschnittsvergrößerung zeigt die Kurve für den GK-Modus mit anderer Skalierung. Experimentelle Bedingungen siehe Legende zu Abbildung 2. Bezüglich der Definition von GK- und KG-Modus sowie der Bedeutung der bei $z < 0$ aufgenommenen Daten siehe Text.

Mikroelektrode ($r=250\text{ }\mu\text{m}$), wobei die Nanode entweder als Kollektor (GK) oder als Generator (KG) dient. Die größere Mikroelektrode hat jeweils die Funktion des elektrochemischen Gegenparts. Die Nanoelektrode wurde in diesem Fall senkrecht über dem Zentrum der Mikroelektrode ($250\text{ }\mu\text{m}$), entlang der z -Achse, bewegt. Im KG-Modus bleibt der Strom bis zum Berührungspunkt ($z=0$) nahezu konstant, ohne dass eine Rückkopplung beobachtet wird.

Nachdem sich die Elektroden berührt haben ($z < 0$ in Abbildung 3), biegt sich die Tipelektrode aufgrund ihrer hohen Flexibilität durch, sodass der resultierende Strom vermutlich wegen der Elektrodenabschirmung stark abfällt. Es konnte jedoch kein Kurzschluss beobachtet werden. Im GK-Modus ändert sich der Strom linear mit dem Abstand zwischen den beiden Elektroden, wobei er den annähernd linearen Konzentrationsgradienten von Ru^{II} in nächster Nähe zur (Generator-)Mikroelektrodenoberfläche wiedergibt. Planare Diffusion ist bei Mikroelektroden dann zu erwarten, wenn die Abständen zur Oberfläche wesentlich kleiner sind als ihre Radien ($250\text{ }\mu\text{m}$ in Abbildung 3).^[29] Im Rahmen der Messgenauigkeit ist bei beiden Messmodi der absolute Strom i bei $z=0$ identisch. Dies zeigt erneut, dass es zwischen den beiden Elektroden zu keinerlei Rückkopplung kommt und dass zudem der Diffusionskoeffizient von Ru^{III} und Ru^{II} nahezu identisch ist. In beiden Modi ist folglich der bei $z > 0$ an der Sonde gemessene Strom i proportional zur lokalen Konzentration C von Ru^{III} (KG-Modus) oder Ru^{II} (GK-Modus). Wird daher der direkt in der Lösung gemessene Tipstrom i_0 , der sich aus der Reduktion von Ru^{III} ergibt, der Massenkonzentration C_0 des Mediators zugeordnet, so ist das Stromverhältnis i/i_0 im GK-Modus äquivalent zum Konzentrationsverhältnis C/C_0 , wobei C die Konzentration von Ru^{II} ist.

Abbildung 4 zeigt unter anderem die gemessene Konzentration (Kreise) von Ru^{II} in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche der Mikroelektrode (Generator). Zum Vergleich sind zwei berechnete Profile abgebildet. Bei der

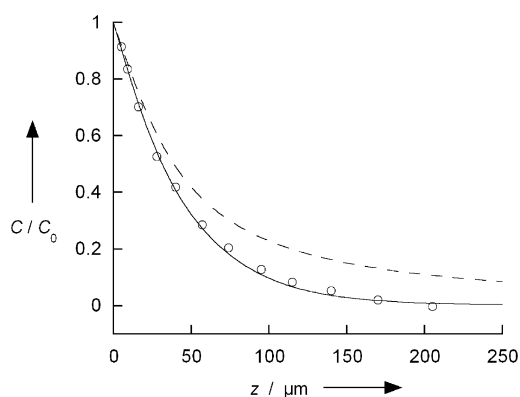


Abbildung 4. Gemessenes Konzentrationsprofil (Kreise) an einer generierenden Mikroelektrode ($r=40\text{ }\mu\text{m}$) in z -Richtung über dem Zentrum der Generatorelektrode ($x=y=0$ in Abbildung 2). Die gestrichelte Kurve stellt den allein auf Diffusion basierenden theoretischen Verlauf dar, wohingegen in der durchgezogenen Kurve zusätzlich die natürliche Konvektion berücksichtigt wurde ($\delta=135\text{ }\mu\text{m}$, siehe Text). Experimentelle Bedingungen siehe Legende zu Abbildung 2.

gestrichelten Linie wurde lediglich die Diffusion berücksichtigt; die durchgezogene Linie wurde unter Einbeziehung von Diffusion und natürlicher Konvektion in makroskopisch ruhenden Lösungen berechnet.^[10] Im letzteren Fall wurden die Berechnungen an das früher entwickelte Modell zur Beschreibung planarer Diffusion angeglichen, indem der Massentransport an Mikroelektroden zusätzlich berücksichtigt wurde. Die quantitativen Vorhersagen dieses Modells, ohne Anpassungen von theoretischen Ergebnissen an experimentelle Daten, werden durch die unabhängigen experimentellen Bestimmungen der Parameter r_0 und δ bestätigt. δ ist hier die Diffusionsschichtdicke von planaren Makroelektroden bei unendlich langen Polarisationszeiten, r_0 ist der Radius der Generator-Mikroelektrode.^[10] $\delta=135\text{ }\mu\text{m}$ wurde unabhängig und unter gleichen hydrodynamischen Bedingungen durch die Vermessung von Steady-State-Konzentrationsprofilen an einer Makroelektrode ermittelt (Daten nicht gezeigt). Die aus den Modellrechnungen erhaltenen Ergebnisse beweisen, dass die experimentellen mit den theoretischen Daten bei allen relevanten Abständen zur Mikroelektrodenoberfläche ausgezeichnet übereinstimmen. Sie bestätigen die Ergebnisse des verwendeten Modells. Zudem zeigt sich, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine positiven Rückkopplungen auftreten.

Die gestrichelte Linie in Abbildung 4 zeigt das Konzentrationsprofil, das man durch Lösung der Diffusionsgleichungen unter Ausschluss der natürlichen Konvektion erhält. Man sieht also, dass die natürliche Konvektion selbst bei einer Mikroelektrode mit dem Radius von $40\text{ }\mu\text{m}$ die Konzentrationsprofile in signifikanter Weise verändert. Konsequenterweise sollte ein solcher Effekt die Steady-State-Ströme in gewissem Umfang beeinflussen. Der Konzentrationsgradient verändert sich an der Elektrodenoberfläche jedoch kaum. Dies bedeutet, dass die beiden berechneten Konzentrationskurven bei $z=0$ nahezu tangential verlaufen. Dieses Phänomen ist für Mikroelektroden mit sphärischer oder hemisphärischer Diffusion^[30,31] charakteristisch. Es tritt jedoch nicht bei planarer Diffusion auf, bei der die Steady-

State-Konzentrationsgradienten stärker durch natürliche Konvektion^[10] verändert werden, in Übereinstimmung mit den Vorhersagen des klassischen Nernst-Schicht-Modells.

Abbildung 5a zeigt die Konzentrationsprofile mehrerer Messungen bei Scans, die parallel zur Oberfläche der Mikroelektrode und bei verschiedenen konstanten Messabständen z erstellt wurden. Wie die in Abbildung 2 dargestellten Ergebnisse belegen auch diese Messungen, dass sich die größten Konzentrationsgradienten direkt über der Elektrodenoberfläche^[30,31] bilden in einem Bereich, der der Größenordnung des Radius der Mikroelektrode entspricht.

Wiederum zeigt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Daten, wenn diese unter Berücksichtigung der natürlichen Konvektion errechnet wurden. Die ganze Auswirkung der

natürlichen Konvektion auf den Transport und das Konzentrationsmuster direkt über der Mikroelektrode wird jedoch völlig klar, wenn man dieselben experimentellen Daten mit den allein auf Diffusion beruhenden theoretischen Profilen überlagert (Abbildung 5b). Die entscheidenden Abweichungen treten in einem Abstand von über $10\text{ }\mu\text{m}$ auf, wenn die Distanz zur Elektrodenoberfläche nicht viel kleiner als ihr Radius ist.

Die experimentell erhaltenen Konzentrationsprofile veranschaulichen die starken Auswirkungen der natürlichen Konvektion, selbst wenn die Ströme der Generator-Mikroelektrode davon nahezu unbeeinflusst bleiben. Nähere Einzelheiten über den Einfluss der Konvektion auf planar-hemisphärische Diffusion werden an anderer Stelle diskutiert werden.

Experimentelles

Die Konzentrationsprofilmessungen wurden in einer frisch bereiteten 5 mm Lösung von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (98%, Aldrich) in Milli-Q-Wasser, die 0.1 M KF (p.A. Merck) als Leitsalz enthielt, durchgeführt. Um Elektrodenfouling zu vermeiden und eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde die Lösung im Argon-Gegenstrom entgast und alle weiteren Messungen unter Argon-Atmosphäre vorgenommen.

Die allgemeinen Angaben zum verwendeten SECM-Aufbau werden an anderer Stelle beschrieben.^[27,32] Das Substrat steht in einem Winkel von 90° zur Elektrodenachse und wird frei in die x - y -Richtung bewegt. Dies geschieht mithilfe zweier Piezoaktoren (P-731.20 und P-750.20, Physik Instrumente), die von einem Programm-Controller (C-842 DC-Motor Controller, Physik Instrumente) gesteuert werden. Die Schrittweiten von 5 nm/Schritt können auch in z -Richtung durchgeführt werden. Messungen bis zu einer Entfernung von 102 mm mit einer Genauigkeit von 300 nm werden durch den Einsatz größerer Schrittmotoren (M-511.DG, Physik Instrumente) ermöglicht.

Der komplette Versuchsaufbau befindet sich auf einem elektromechanisch geregelten Schwingtisch (Mod 1-XL, Halcyonics) und ist durch einen selbstgebauten Faraday-Käfig geschützt. Zur Vermeidung der durch Elektrodenbewegung hervorgerufenen Konvektion wurde eine maximale Verfahrensgeschwindigkeit von $8\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ nicht überschritten.

Die verwendete Vierelektrodenanordnung wurde mit einem selbstgebauten Bipotentiostaten gesteuert. Als Referenzelektrode diente eine Kalomelektrode ($\text{KCl } 0.1\text{ M}$) und als Gegenelektrode ein Pt-Blech mit einem Durchmesser von 1 mm^2 .

Zur Messung der Konzentrationsprofile wurden Pt-Scheiben mit Radien von 250 und $40\text{ }\mu\text{m}$ verwendet, die durch Einschmelzen von Pt-Drähten (Goodfellow, Durchmesser 500 bzw. $80\text{ }\mu\text{m}$) in Borosilicatglas hergestellt wurden. Diese wurden abschließend mit Aluminiumoxid-Schleiffolien (Fibernet disks, Buehler; Al_2O_3 Korngröße: $0.3\text{--}9\text{ }\mu\text{m}$) poliert.

Die Weiterverarbeitung der Nanoden fand wie folgt statt. Ein in eine Quarzkapillare eingeschmolzener Pt-Draht (Thomas Recording; Fasergesamtdurchmesser: $250\text{ }\mu\text{m}$, Durchmesser des Pt-Drahtes: $25\text{ }\mu\text{m}$) wurde so in einen Laserpuller (P2000, Sutter Instruments) eingespannt, dass der Laser auf das Zentrum der Kapillare fokussiert war. Wenn man $10\text{--}100\text{ ms}$ vor Ende der Aufheizphase die Faser schnell und kraftvoll auszieht, erhält man zwei Quarz-Pt-Fasern, deren ausgezogene Enden Durchmesser im Nanometerbereich haben. Zur Verbesserung der Stabilität und zur besseren Handhabung wurde der Großteil der ausgezogenen Faser mit einem Tropfen Epoxidkleber so in ein Softglasröhrchen (äußerer Durchmesser: 1.5 mm) geklebt, dass die ausgezogene Spitze $2\text{--}3\text{ mm}$ herausragt. Diese Vorgehensweise ist wichtig, um eine geometrische Behinderung des Massentransportes durch einen zu großen Glas-

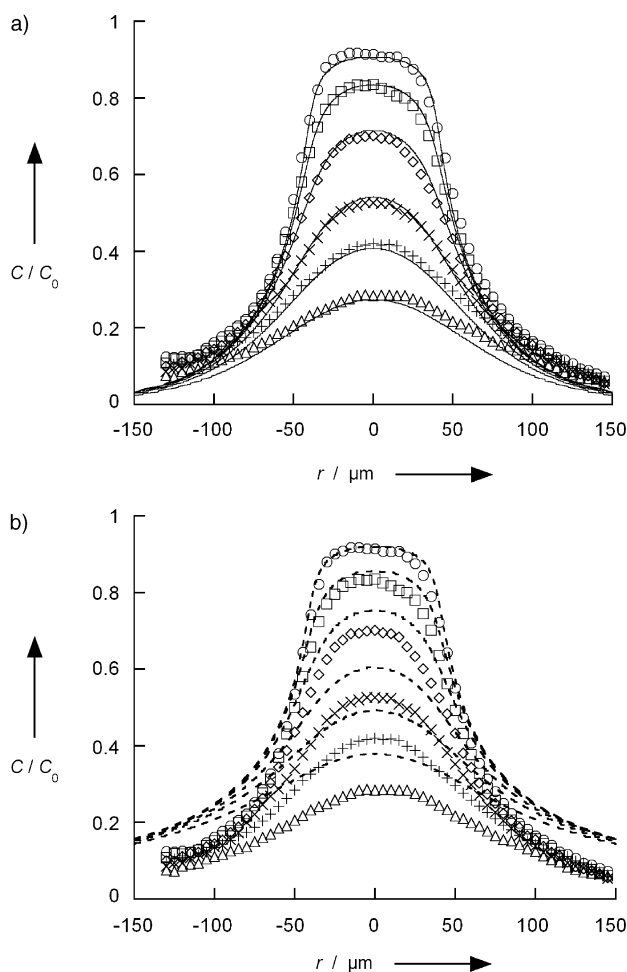


Abbildung 5. Experimentelle Konzentrationsprofile oberhalb des Zentrums einer generierenden Mikroelektrode ($r = 40\text{ }\mu\text{m}$) in Abhängigkeit von der Entfernung zur Symmetrieachse des Generators ($r = [x^2 + y^2]^{1/2}$, siehe Abbildung 2) in verschiedenen vertikalen Abständen in z -Richtung. $z = 5$ (Kreise), 9 (Quadrate), 16 (Raute), 28 (schräge Kreuze), 40 (Kreuze) und $57\text{ }\mu\text{m}$ (Dreiecke). a) Vergleich experimenteller Konzentrationen mit theoretisch berechneten (durchgezogene Linien) als Funktion von r bei verschiedenen Abständen unter Berücksichtigung von Diffusion und natürlicher Konvektion ($\delta = 135\text{ }\mu\text{m}$, siehe Text). b) entsprechender Vergleich, wobei der theoretische Massentransport hier auf reiner Diffusion basiert. Experimentelle Bedingungen siehe Legende zu Abbildung 2.

körper der Elektrode zu vermeiden. Der Kontakt vom anderen Ende der Elektrode zu einem in das Softglasröhrchen eingeführten Kupferdraht wird mit Quecksilber (puriss. Fluka) hergestellt.

Eine selbstgebaute Poliermaschine, deren Halterung für die Elektrode mit einer Mikrometerschraube zur Polierscheibe hinbewegt werden kann, gewährleistet eine genaue Positionierung der Elektrode während des Polierprozesses.^[23,27,33]

Der Abstand zwischen Elektrode und Polierscheibe wird optisch mit einem Stereomikroskop (Stemi 2000C, Zeiss) kontrolliert. Als Polierfolien wurden die zuvor erwähnten Aluminiumoxid-Schleiffolien eingesetzt.

Eingegangen am 18. August 2003 [Z52662]

Stichwörter: Cyclovoltammetrie · Diffusion · Elektrochemie · Elektrochemische Rastermikroskopie · Nanotechnologie

- [1] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1327–1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1268–1288.
- [2] J. W. Schultze, T. Osaka, *Electrochemical Microsystem Technologies*, Taylor & Francis, London, **2002**.
- [3] K. Borgwarth, C. Ricken, D. G. Ebling, J. Heinze, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *356*, 288–294.
- [4] M. V. Mirkin, B. R. Horrocks, *Anal. Chim. Acta* **2000**, *406*, 119–146.
- [5] A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning electrochemical microscopy*, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [6] H. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 550–557.
- [7] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 248–253.
- [8] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.-S. Warkocz, *Electroanalysis* **2001**, *13*, 646–652.
- [9] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.-S. Warkocz, *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 353–358.
- [10] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.-S. Warkocz, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 62–70.
- [11] C. Amatore, C. Pebay, O. Scialdone, S. Szunerits, L. Thouin, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2933–2937.
- [12] G. Denuault, M. H. Troise-Frank, L. M. Peter, *Faraday Discuss.* **1992**, *94*, 23–35.
- [13] B. R. Horrocks, M. V. Mirkin, D. T. Pierce, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1213–1224.
- [14] C. Wei, A. J. Bard, G. Nagy, K. Toth, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 1346–1356.
- [15] C. Wei, A. J. Bard, I. Kapui, G. Nagy, K. Toth, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 2651–2655.
- [16] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winquist, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 844–848.
- [17] R. C. Engstrom, T. Meaney, R. Tople, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2005–2010.
- [18] K. Borgwarth, J. Heinze, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *146*, 3285–3289.
- [19] R. M. Penner, M. J. Heben, T. L. Longin, N. S. Lewis, *Science* **1990**, *250*, 1118–1121.
- [20] M. V. Mirkin, F. R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *328*, 47–62.
- [21] X. Zhang, W. Zhang, X. Zhou, B. Ogorevc, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3338–3343.
- [22] Y. H. Shao, M. V. Mirkin, G. Fish, S. Kokotov, D. Palanker, A. Lewis, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1627–1634.
- [23] J. Heinze, J. Ufheil, K. Borgwarth in *75th Bunsen-Meeting*, Leipzig, **1998**.
- [24] C. J. Slevin, N. J. Gray, J. V. Macpherson, M. A. Webb, P. R. Unwin, *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 282–288.
- [25] J. L. Conyers, H. S. White, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4441–4446.
- [26] B. B. Katemann, W. Schuhmann, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 22–28.
- [27] J. Ufheil, C. Hess, K. Borgwarth, J. Heinze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* eingereicht.
- [28] Der Begriff „natürliche Konvektion“ kennzeichnet im Folgenden den Anteil des Massentransportes zur Elektrodenoberfläche hin oder von dieser weg, der durch Konvektion in makroskopisch ruhenden Lösungen zustande kommt. Als Ursache hierfür können Erschütterungen, Wärme- wie Dichtegradienten etc. in Frage kommen, die zur Bildung von lokalen mikrometergroßen Stromwirbeln in der Lösung führen. Genaueres hierzu siehe: C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.-S. Warkocz, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 62–70.
- [29] J. Kwak, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1221–1227.
- [30] C. Amatore in *Physical Electrochemistry* (Hrsg.: I. Rubinstein), Marcel Dekker, New York, **1995**, S. 131–208.
- [31] C. Amatore, B. Fosset, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 4377–4388.
- [32] K. Borgwarth, D. Ebling, J. Heinze, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1455–1460.
- [33] J. Ufheil, K. Borgwarth, J. Heinze, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1316–1321.