

Fortschrittsbericht · Progress Report

Nichtklassische Methoden zum Studium von Struktur und Dynamik elektrochemischer Phasengrenzen

Rudolf Holze

Chemnitz, Technische Universität Chemnitz-Zwickau, Institut für Chemie

Eingegangen am 10. Januar 1996

Nonclassical Methods for Studies of Structure and Dynamics of Electrochemical Phase Boundaries

Abstract. A survey of a selection of modern electrochemical methods with special attention to spectroscopic *in situ* techniques shows tools, which have enabled a remarkable progress in the understanding of electrochemical structures and processes on a microscopic level. Using selected exam-

ples with sometimes strong relationship to practical applications the utilisation of the methods is illustrated. Synergistic effects obtained in a coordinated application of various methods are highlighted.

Die Kenntnis der Struktur und Dynamik heterogener Phasengrenzschichten ist für das Verständnis zahlreicher Vorgänge in der Chemie, Biologie, Physik und Werkstoffkunde von fundamentaler Bedeutung. Neben der naheliegenden Rolle bei der Deutung heterogen katalysierter Prozesse in der Synthesechemie rücken zahlreiche andere Oberflächenprozesse und -phänomene immer mehr in den Vordergrund. Während die Phasengrenze zunächst eine zweidimensionale Fläche (Interface) ist, an der eine schlagartige Veränderung stofflicher Eigenschaften von den typischen Werten einer Phase zu denen einer anderen, angrenzenden Phase eintritt, geht eine umfassendere Vorstellung von einer Phasengrenzschicht (Interphase) aus, in der sich die Eigenschaften der grenznahen Lagen in beiden Phasen von dem Phaseninneren deutlich unterscheiden. Oft sind bei der Ausbildung der Struktur vor allem an der Phasengrenze fest/flüssig beim Kontakt elektronenleitender Stoffe mit ionenleitenden Phasen elektrisch geladene Teilchen (Ionen) und elektrische Felder von beträchtlicher Höhe (bis zu 10^9 V cm⁻¹) wirksam. Damit werden diese Systeme für eine Untersuchung mit elektrochemischen Methoden zugänglich. Die klassischen elektrochemischen Untersuchungsverfahren haben dabei in der Vergangenheit vor allem Informationen über makroskopische Eigenschaften der Phasengrenzschicht geliefert. Die Daten bezogen sich dabei sowohl auf kinetische wie thermodynamische Parameter der untersuchten Systeme. Informationen auf mikroskopischem Niveau über z.B. die atomare Zusammensetzung der Grenzschicht,

ihren molekularen oder kristallinen Aufbau oder die besonderen Bindungsverhältnisse zwischen adsorbierten Teilchen und Elektroden sind mit diesen Methoden nicht direkt zugänglich. Die Verwendung spektroskopischer Methoden hat in den letzten Jahren Informationen über diese Phasengrenzen, über Adsorbate und Deckschichten auf Elektrodenoberflächen zugänglich gemacht, die in der Vergangenheit mit klassischen elektrochemischen Methoden unzugänglich geblieben waren. Diese Methoden, die vor allem bei ihrer Ausprägung als *in situ*-Methoden Ergebnisse liefern, die in sehr direkter Weise zur Situation in einer elektrochemischen Zelle in Bezug stehen und auf einen bei *ex situ*-Methoden notwendigen Proben-transfer verzichten, bilden die Methodenfamilie der Spektroelektrochemie. Der Einsatz dieser Methoden folgt dabei stets einer möglichst genauen elektrochemischen Charakterisierung des Systems mit klassischen Methoden. Nur so ist es möglich, optimale Meßbedingungen festzulegen und Artefakte durch z.B. unzureichende Wahl von Elektrodenpotentialen auszuschließen.

Der folgende Beitrag vermittelt einen Überblick zu den verschiedenen Methoden und den mit ihnen bearbeitbaren Fragestellungen, besonderer Wert wird dabei auf eine zusammenhängende Darstellung der Methoden an wenigen Untersuchungsobjekten mit Praxisbezug gelegt. Nur diese Sicht läßt die hohe Leistungsfähigkeit der verschiedenen Methoden in einem konzertierten Einsatz erkennen.

Aufgabenstellungen und Methoden

Bei der Untersuchung eines elektrochemischen Systems – hier im Regelfall eine heterogene Phasengrenze Metallelektrode/ionenleitende Elektrolytlösung – interessieren zunächst einfache kinetische und thermodynamische Daten. Bei Vorliegen einer Elektronenübertragungsreaktion ist vor allem deren Geschwindigkeit, ausgedrückt als Austauschstromdichte j_0 , von Bedeutung. Zu ihrer Ermittlung ist häufig die Messung von Stromdichte–Potential-Kurven vollkommen unzureichend. Diese Methode läßt darüber hinaus – wie auch einige andere quasi- und instationäre Methoden – nicht immer eine eindeutige Identifizierung anderer die Geschwindigkeit begrenzender Faktoren zu [1]. Diese Schwäche kann mit der Messung der Elektrodenimpedanz elegant überwunden werden. Abb. 1 zeigt die mit einem einfachen Redoxsystem in wäßriger Lösung an einer Goldelektrode gemessene Ortskurve. Unter Annahme des gezeigten Ersatzschaltbildes, das den Reaktionsablauf entsprechend der Sequenz

Andiffusion → Ladungsdurchtritt → Abdiffusion wiedergibt, kann die Austauschstromdichte aus dem Durchtrittswiderstand zu $j_0 = 0,3 \text{ A/cm}^2$ ermittelt werden. Da An- und Abdiffusion durch extrem ähnliche Parameter beschrieben werden (die Konzentrationen der

beiden Eisenionensorten ist identisch, ihr Diffusionskoeffizient unterscheidet sich nur sehr wenig) werden beide Teilschritte in nur einem Baustein des Ersatzschaltbildes wiedergegeben. Mit dem Einsatz rechnergesteuerter Impedanzmeßplätze und der Nutzung leistungsfähiger Rechenprogramme zur Optimierung der kinetischen Parameter, mit denen die Bausteine des Ersatzschaltbildes und damit implizit die Daten der Reaktion beschrieben werden, sind auch ausgedehnte Messungen zum Studium experimenteller Parameter möglich, die den Wert von j_0 beeinflussen [2].

Eine solche Beeinflussung ist durch die Unterpotentialabscheidung von Fremdmetailatomen auf der Elektrodenoberfläche möglich [3–22]. Die katalytische Wirkung dieser Adsorbate wird mit verschiedenen Modellen erklärt:

- Beschleunigung der erwünschten Reaktion durch z.B. verstärkte Eduktadsorption, Verminderung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes
- Inhibierung unerwünschter Nebenreaktionen (reaktiver Sackgassen) oder drastische Beschleunigung unerwünschter und/oder die Hauptreaktion inhibierender Nebenreaktionen
- "Dritter Körper Effekt" (Einwirkung des upd-Atoms auf die Hauptreaktion auf verschiedenen Wegen, z.B. durch Blockade bestimmter Oberflächenplätze)

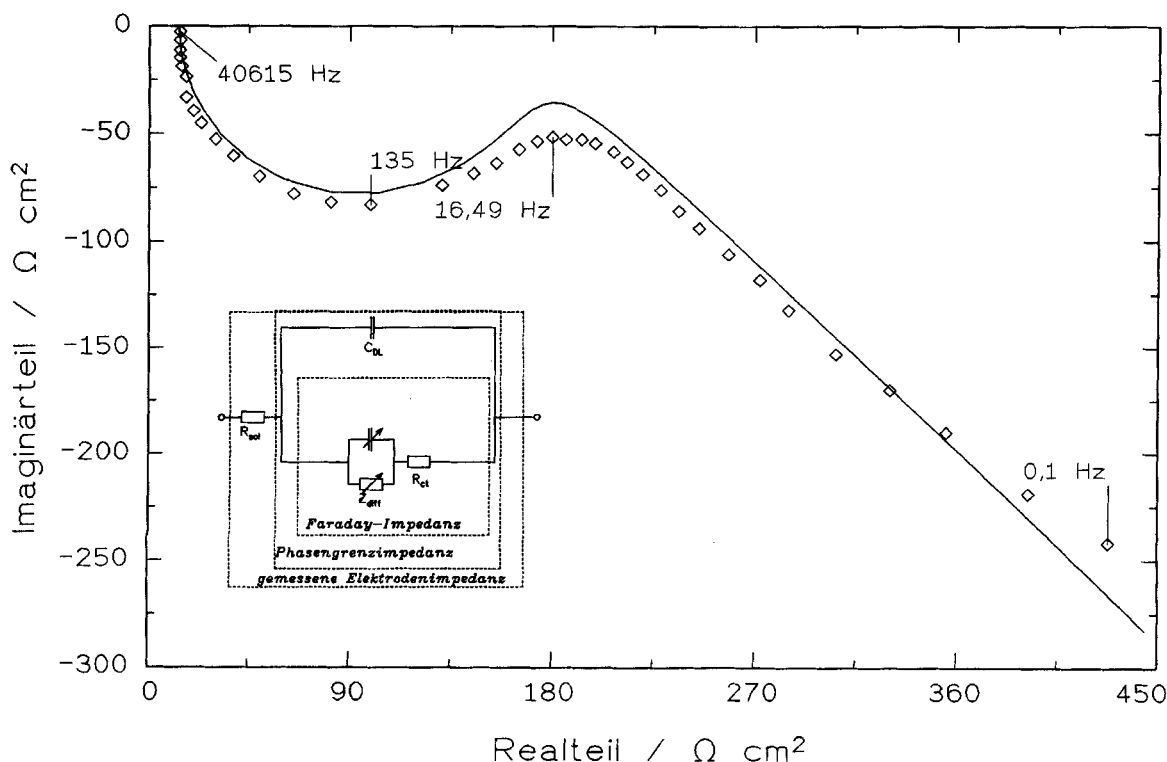


Abb. 1 Elektrodenimpedanz einer Goldkugelelektrode ($0,23 \text{ cm}^2$) in einer Lösung von $2,5 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 2,5 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$, $E_m = E_r$, Raumtemperatur, stickstoffgesättigt; Inset: Ersatzschaltbild.

• Durch die upd-Belegung werden die Struktur und Zusammensetzung der Doppelschicht so verändert, daß mehr Eduktmoleküle an die Elektrode gelangen

Der Effekt von upd-Adsorbaten ist nicht auf metallische Substrate beschränkt. Mit graphitischen Unterlagen, die für praktische Anwendungen in Systemen zur Energiespeicherung (Redoxbatterien) oder zur Elektrolyse von größerem Interesse sind, wird er ebenfalls beobachtet. In Abhängigkeit vom Metallionengehalt in der Lösung ergeben sich für die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxreaktion erhebliche Steigerungen der Austauschstromdichte [23]. Abb. 2 zeigt für eine Glaskohlenstoff-Elektrode die relative Veränderung des Durchtrittswiderstandes R_D , der gemäß $R_D = RT/zfj_0$ mit der Austauschstromdichte j_0 verknüpft ist. Eine Verringerung von R_D , die einer Beschleunigung der Reaktion entspricht, ist erkennbar. Gleichzeitig ist aus den Impedanzmessungen die differentielle Doppelschichtkapazität C_{DL} zu entnehmen. In Abhängigkeit von der Bleikonzentration zeigt sie ebenfalls nachhaltige Veränderungen (siehe Abb. 2). $C_{DL, re}$ kann als Abbild der elektrochemisch wirksamen Oberfläche zur Berechnung eines Rauigkeitsfaktors s her-

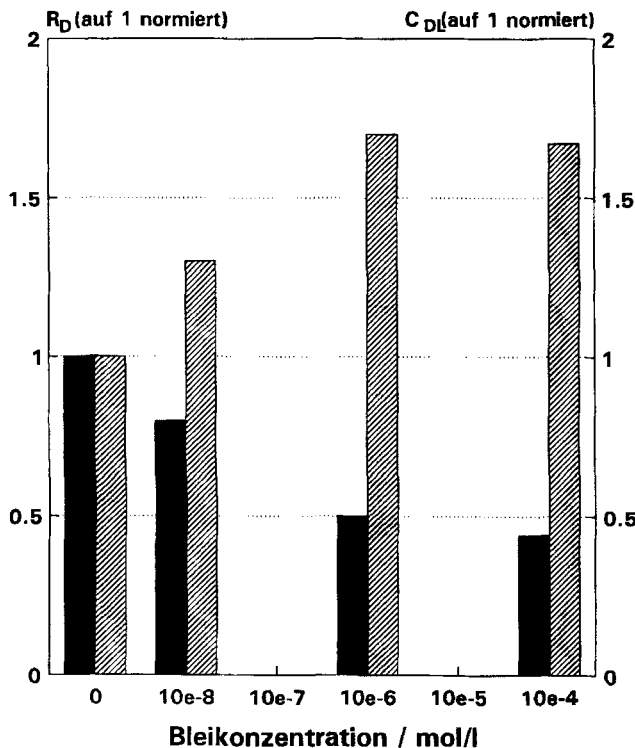


Abb. 2 Relative Verminderung des Durchtrittswiderstand R_D und Zunahme der Doppelschichtkapazität C_{DL} für eine Glaskohlenstoff-Elektrode (SIGRI) in einer Lösung von 1 M HClO_4 + 10^{-2} M FeSO_4 + 10^{-2} M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ beim Ruhepotential als Funktion der Bleiionen-Konzentration (aus Messungen der Elektrodenimpedanz auf der Grundlage des Ersatzschaltbilds in Abb. 1 ermittelt).

angezogen werden [24]. Nimmt man je nach Substrat einen Wert von $C_{DL, id} = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bezogen auf eine ideal glatte Oberfläche an, so kann aus $C_{DL, re}/C_{DL, id}$ die wahre Oberfläche A_{re} ermittelt werden. Der Vergleich mit der geometrischen Oberfläche A_{ge} führt zu $s = A_{re}/A_{ge}$. Eine Korrektur der Werte von j_0 , die den Unterschied zwischen der zunächst nur berücksichtigten geometrischen Oberfläche und der wirksamen Oberfläche einbezieht, ist mit der Kenntnis von C_{DL} möglich. Auch ohne eine solche Rechnung ist im dargestellten Fall die Vermutung berechtigt, daß neben einem katalytischen Effekt der adsorbierten Bleiionen auch die drastische Vergrößerung der aktiven Oberfläche an der Steigerung der meßbaren Reaktionsgeschwindigkeit (als j_0 ausgedrückt) beteiligt ist.

Eine Unterscheidung der beiden Effekte bereitet zunächst Schwierigkeiten. Da Blei bei dem Elektrodenpotential, bei dem die Messung stattgefunden hat, elektrochemisch nicht stabil ist, kann eine massive und möglicherweise poröse Bleiabscheidung nicht die Ursache der Oberflächenvergrößerung sein. Es kann sich nur um eine Unterpotentialabscheidung positiv zum Nernst-Potential handeln. Die in Abb. 3 gezeigten cyclischen Voltammogramme einer Glaskohlenstoffelektrode vermögen nur den Nachweis zu erbringen, daß bei einer Bleiionenkonzentration von 10^{-6} mol/l bereits eine Bleiadsorption stattfindet, die die an Gold nur wenig ausgeprägte Wasserstoffbelegung und -entwicklung bei kathodischen Potentialen vermindert, während keine massive Bleiabscheidung stattfindet. Dies macht die Vermutung, daß die deutliche Veränderung der Doppelschichtkapazität auf eine extrem poröse Bleiabscheidung von mehr als einer Submonolage zurückgeht, ebenfalls unwahrscheinlich. Möglich erscheint dagegen eine Aufrauung der Graphitoberfläche. Eine Untersuchung von Massenveränderungen der Elektrode, wie sie bei

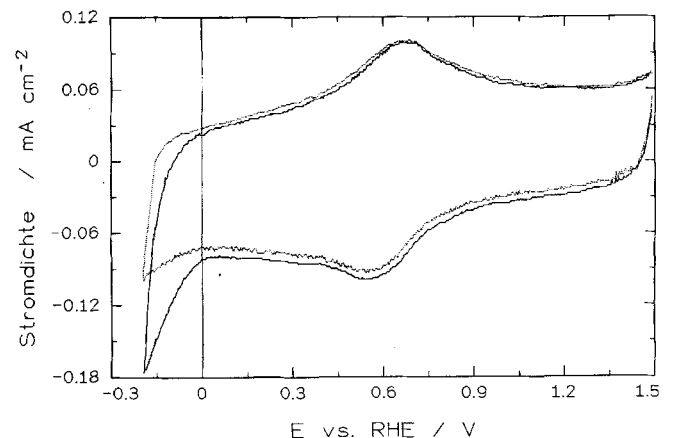


Abb. 3 Cyclische Voltammogramme einer Glaskohlenstoffelektrode in 1 N HClO_4 , $dE/dt = 212 \text{ mV/s}$, — Grundlösung, ---- mit Zusatz von 1×10^{-6} M Pb^{2+} -Ionen.

einer Metallabscheidung oder -auflösung zu erwarten wäre, ist mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage möglich [25]. Während die in der Literatur bislang beschriebenen Meßanordnungen mit erheblichem apparativem Aufwand verbunden sind, ist in einer kürzlich beschriebenen Anordnung das Meßprinzip mit einfachsten Mitteln in einer funktionsfähigen Anordnung umgesetzt und so allgemeiner zugänglich gemacht worden [26]. Abb. 4 zeigt ein cyclisches Voltammogramm einer Gold-Elektrode in einer kupferionenhaltigen Lösung sowie die durch Unterpotentialabscheidung von Kupferionen auf dieser Elektrode bewirkte Massenveränderung. Analoge Ergebnisse zur Bleiabscheidung wurden in der Literatur beschrieben und konnten mit der vereinfachten Meßanordnung bestätigt werden [27]. Eine Übertragung auf die Untersuchung nichtmetallischer Oberflächen wird derzeit geprüft.

Aussagen über Art und Umfang einer Metallionenbelegung können in der dargelegten Aufgabenstellung

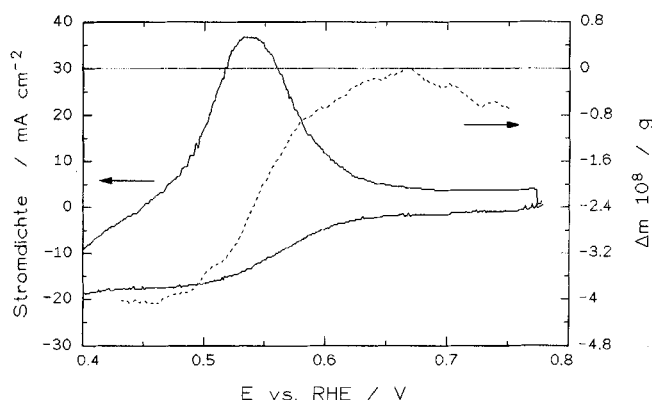


Abb. 4 Cyclisches Voltammogramm einer Gold-Quarzelektrode in 0,2 M HClO_4 + $1,5 \times 10^{-3}$ CuSO_4 , $dE/dt = 30$ mV/s, — Masseveränderung, gemessen in anodischer Richtung.

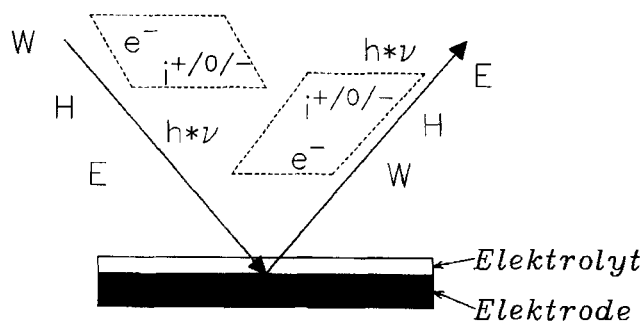


Abb. 5 Sonden und Signale in der Oberflächenanalytik. Die für elektrochemische *in situ*-Untersuchungen geeigneten Methoden sind markiert. W = Wärme; H = magnetische Felder, E = elektrische Felder, e^- = Elektronen, $i^{+ / o / -}$ = Ionen, $h\nu$ = elektromagnetische Strahlung.

allerdings nur Anhaltspunkte für die Deutung der beobachteten Phänomene liefern. Falls neben einer reinen Oberflächenvergrößerung (durch Aufräumung) auch ein katalytischer Effekt, d.h. eine qualitative Veränderung von Oberflächeneigenschaften (z.B. der elektronischen Eigenschaften, des Adsorptionsvermögens) eine Rolle spielt, so wäre dies einer eingehenden Untersuchung mit spektroskopischen Methoden zugänglich.

Grundlage jeder oberflächenanalytischen Untersuchung ist die Wechselwirkung einer Sonde mit der Oberfläche, auf die sie auftrifft. Diese Wechselwirkung kann eine Absorption von Energie aus der Strahlung der Sonde, eine Streuung, Beugung oder Ablenkung der Strahlung, eine physikalisch-chemische Reaktion oder ein anderer Prozeß sein. Er führt dazu, daß ein Signal erzeugt wird. Dies kann die entsprechend veränderte Sonde sein, dies können aber auch Teilchen oder Strahlen sein, die bei der Wechselwirkung an der Oberfläche freigesetzt werden. Betrachtet man diese in Abb. 5 schematisch wiedergegebenen Sonden und Signale, so ist die Auswahl von Methoden, die unter *in situ*-Bedingungen geeignet sind, naturgemäß zunächst dramatisch eingeschränkt. Trotzdem bleibt eine Vielzahl von Methoden möglich, die auch in Gegenwart einer Elektrolytlösung oder -schmelze anwendbar sind. Die große Bedeutung einer Untersuchung unter *in situ*-Bedingungen ist bei Untersuchungen von Korrosionsvorgängen an Eisenoberflächen besonders augenfällig; die bei *ex situ*-Messung zwangsläufige Austrocknung der Phasengrenzschicht hat irreführende Resultate verursacht [28]. Darstellungen ausgewählter Methoden in ihrer Ausprägung für elektrochemische Fragestellungen wurden veröffentlicht [29], weitere Methoden vor allem zur Untersuchung von dünnen Schichten sind anderenorts zusammengestellt [30]. Die Gruppierung der Methoden erfolgte dabei regelmäßig nach dem Funktionsprinzip der Methode oder der Natur der verwendeten Sonde. Dies erschwert allerdings einen Überblick, da es die weniger wichtigen Verwandtschaften zwischen den Methoden in den Vordergrund rückt, die wichtigeren Zusammenhänge zwischen Methoden, die zur Untersuchung von Systemeigenschaften in sich ergänzender Weise hilfreich sind, jedoch unklar läßt. Sinnvoll ist daher eine Gruppierung entsprechend der untersuchten Systemeigenschaften. Diese sind:

Makroskopische Eigenschaften

- optische Absorption (Farbe)
- optische Reflektivität
- elektrische Leitfähigkeit
- kristallographische Struktur der Phasengrenzschicht
- Morphologie und Topographie der Oberfläche/Phasengrenze
- Konzentration der adsorbierten Teilchen
- mechanische Eigenschaften (Härte, Zähigkeit etc.)

Mikroskopische Eigenschaften

- chemische Identität von Atomen, Ionen und Molekülen in der Phasengrenzschicht
- ihr Oxidationszustand, ihre Koordination mit anderen Liganden
- Art, Stärke und Orientierung ihrer Wechselwirkung mit der Oberfläche und der übrigen Umgebung

Abb. 6 zeigt wesentliche Methoden der Spektroelektrochemie, zusammen mit diesen Systemeigenschaften, über die mit den verschiedenen durch ihre Akronyme gekennzeichneten Methoden Informationen ¹⁾ zugänglich werden. Dabei sind einige nicht-spektroskopische Methoden ebenso wie wenige nicht-oberflächensensitive Techniken eingeschlossen, die bereits häufiger eingesetzt sind und allgemeines Interesse beanspruchen dürfen.

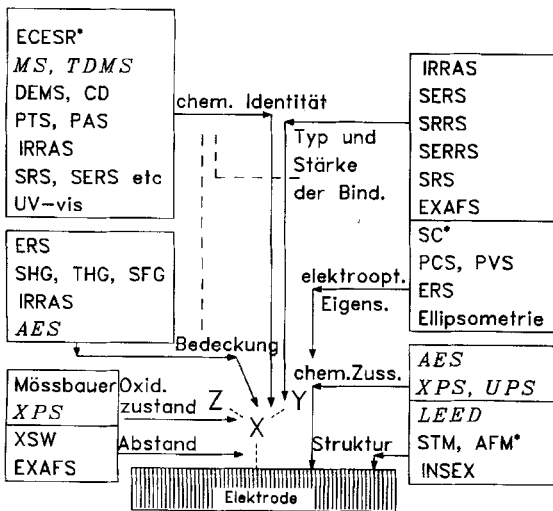


Abb. 6 Methoden der Spektroelektrochemie; die Akronyme werden im Text erläutert. *ex situ*-Methoden sind kursiv gedruckt, nicht-spektroskopische Methoden sind markiert*; --- deuten verwandte Systemeigenschaften an ¹⁾).

Bei der Untersuchung intrinsisch leitfähiger Polymere, die als neuartige Werkstoffe mit ungewöhnlichen Materialeigenschaften seit einigen Jahren große Aufmerksamkeit anziehen, sind zahlreiche dieser spektroelektrochemischen Methoden erfolgreich eingesetzt worden. Ihre optische Absorption im UV-Vis-Bereich des elektromagnetischen Spektrums kann als Funktion des Elek-

trodenpotentials und anderer experimenteller Parameter wellenlängenabhängig in Transmission oder externer Reflexion gemessen werden. Dazu können die zu untersuchenden Schichten auf einer optisch transparenten Elektrode (OTE) aus z.B. auf Quarzglas aufgesputtertem Metall oder Indium-dotiertem Zinnoxid (ITO) abgeschieden und in einer elektrochemischen Zelle im Strahlengang eines UV-Vis-Spektrometers in Transmission vermessen werden. Um die Absorption durch die Elektrolytlösung im Strahlengang zu vermindern, können Dünnschichtzellen (TLC) verwendet werden; in vielen Fällen vor allem mit wässrigen farblosen Elektrolytlösungen können auch einfache Küvetten benutzt werden [31, 32]. Dabei wird in einem Zweistrahlenspektrometer im Referenzstrahlengang eine identische elektrochemische Zelle eingesetzt, bei der allerdings die zu untersuchende Adsorbatschicht o.ä. fehlt. Jegliche optische Absorption der Lösung, des Glases etc. wird durch die Differenzmessung eliminiert. Typische UV-Vis-Spektren von ITO-Glaselektroden und mit Gold besputtertem Glas sind in Abb. 7 dargestellt [31]. Eine Serie von Spektren eines intrinsisch leitfähigen Polymerfilms von Polyanilin auf ITO zeigt Abb. 8. Verschie-

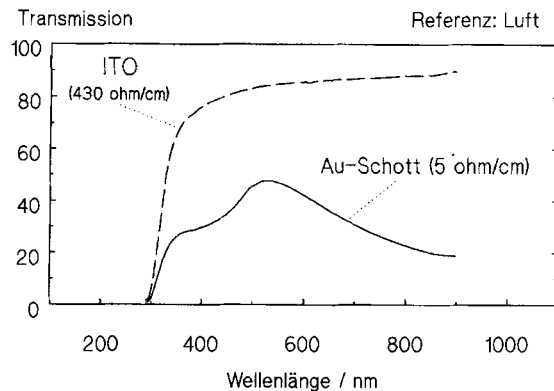


Abb. 7 UV-Vis Transmissionsspektren von ITO-Glas und Glas mit einer aufgesputterten Goldschicht.

dene Absorptionsbanden und -schultern sind sichtbar, die sich in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential und damit vom Oxidations- und Dotierungszustand des Polymers verändern. Sie sind auf elektronische Übergänge zwischen π und π^* -Orbitalen sowie zwischen bindenden und antibindenden Polaronen- ²⁾ und Bipolaronen-zuständen ³⁾ zurückzuführen. Die Zunahme der lang-

¹⁾ Eine Liste der in der Oberflächenanalytik gebräuchlichen Akronyme und ihrer Erläuterungen kann beim Verfasser angefordert werden.

²⁾ In der Festkörperphysik sind Polaronen elektrostatisch induzierte lokale Gitterstörungen durch z.B. ein Elektron in einem Ionenkristall. In leitfähigen Polymeren werden lokalisierte Radikalkationen, die positiv geladenen "Löchern" entsprechen, als Polaronen bezeichnet.

³⁾ Zwei Polaronen können zu einem zweifach positiv geladenen Bipolaron rekombinieren; dies ähnelt der Bildung von Cooper-Paaren in Supraleitern.

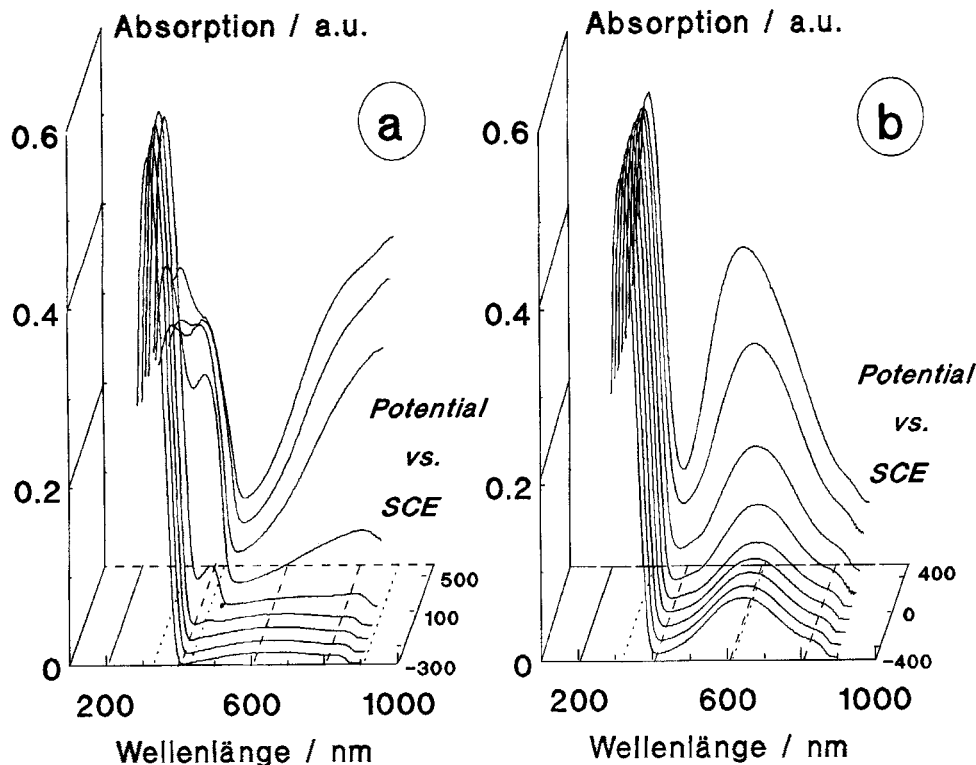


Abb. 8 UV-Vis Spektren eines Polyanilinfilms auf goldbesputtertem Glas. a) in 0,05 M NaHSO_4 , pH 1,2; b) in 0,1 M Na_2SO_4 , pH 7. E_{SCE} von vorn nach hinten ansteigend.

welligen Absorption korreliert gut mit der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit (s.u.). Dies kann als Unterstützung der Annahme von Bipolaronen als Träger der elektrischen Leitung aufgefaßt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit dieser Filme kann *in situ* mit einer Meßanordnung, bei der ein Polymerfilm auf einer Zweistreifenelektrode abgeschieden wird, kontinuierlich in Abhängigkeit von verschiedenen experimentellen Parametern gemessen werden [33, 34]. Abb. 9 zeigt die vom Elektrodenpotential und damit vom Oxidationszustand der Elektrode abhängige Leitfähigkeit (resp. den Widerstand) eines Polyanilinfilms (s.o.). Die elektrochemisch erzeugten Radikalkationen (Polaronen) und die daraus entstehenden Bipolaronen (s.o.) sind die Träger der elektrischen Leitfähigkeit. Dies ist eingehend anderenorts diskutiert [31, 35–37]. Dieser Vorschlag wird mit den Ergebnissen der *in situ* elektrochemischen Elektronenspinresonanzspektroskopie (ECESR) unterstützt. Abb. 10 zeigt eine Serie von ECESR-Spektren eines Polyanilinfilms in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential (d.h. Oxidationszustand resp. Dotierungsgrad). Die Linienintensität und damit die Konzentration der Polaronen, die chemisch gesehen Radikalcharakter besitzen, geht durch ein Maximum. Der Kurvenverlauf (siehe Abb. 10) zeigt ein Maximum bei niedrigeren Potentialen als das Maximum der Leitfähigkeit. Dies

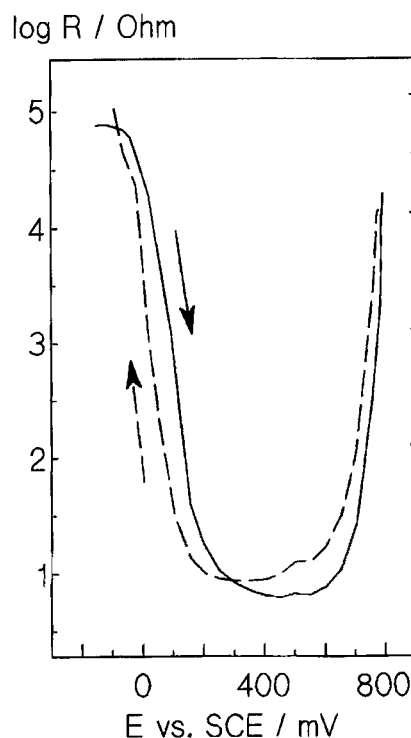


Abb. 9 *in situ* gemessener elektrischer Widerstand eines Polyanilinfilms auf einer Golddoppelbandelektrode in 0,5 M H_2SO_4 (pH=0).

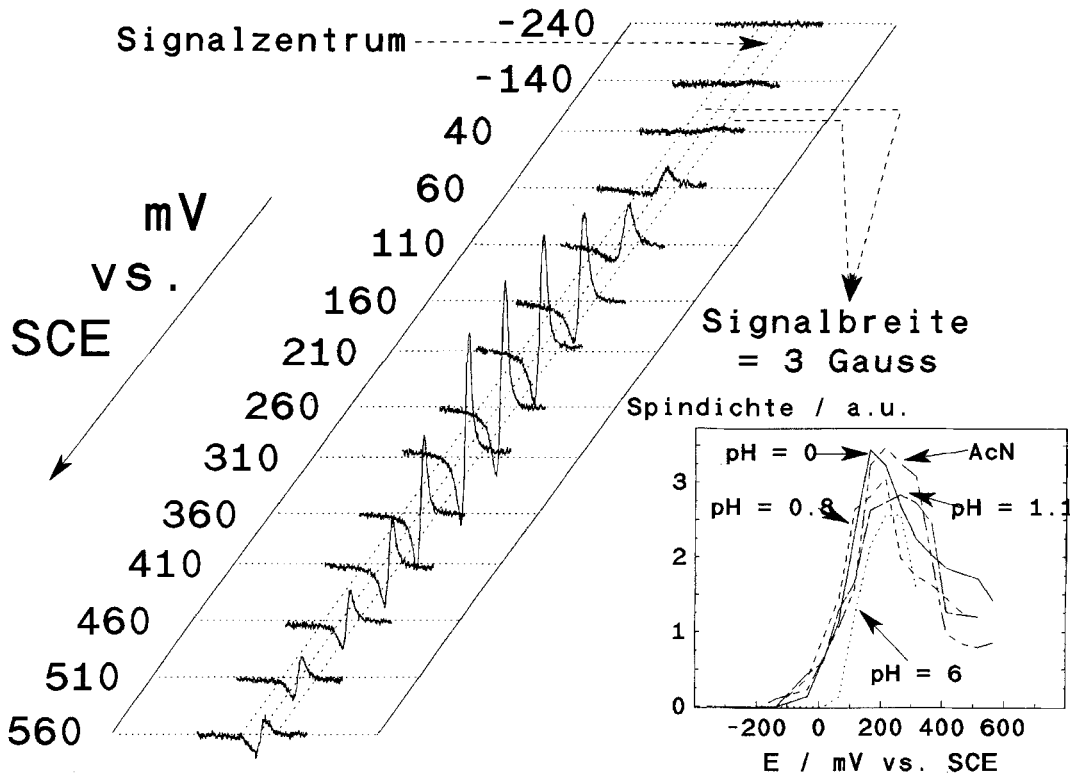


Abb. 10 ECESR-Spektren eines Polyanilinfilms in 1 N H₂SO₄ als Funktion des Elektrodenpotentials. Inset: Veränderung der Intensität als Funktion des Potentials in E_{SCE}.

macht Polaronen als Hauptträger der elektrischen Leitung unwahrscheinlich.

Betrachtet man den Polymerfilm aus der Sicht des Physikers und versucht, den Mechanismus der elektrischen Leitung nicht aus molekularer Sicht, sondern in der Sichtweise des Bändermodells zu deuten, so sind

Messungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur aufschlußreich [38]. Die für Metalle und Halbleiter sehr unterschiedlichen Abhängigkeiten sollten eine Zuordnung ermöglichen. Da allerdings eine zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit vor allem in den ersten Stunden nach der elektrochemischen Filmerzeugung zu beobachten ist, wurde für nach verschiedenen Verfahren hergestellte Polyanilinfilme der in Abb. 11 gezeigte Verlauf der Leitfähigkeit mit der Zeit ermittelt. Die Messung der Temperaturabhängigkeit erfolgte daraufhin nach drei Stunden. Der in Abb. 12 gezeigte Verlauf deutet bereits auf ein halbleiterähnliches Verhalten hin. Auf der Grundlage von Modellvorstellungen zur Dimensionalität der Leitung von Heeger und MacDiarmid [39], die einen Zusammenhang $\sigma \approx \exp(-T_0/T^{1/(d+1)})$ (mit T_0 als charakteristischer Temperatur und d als Dimensionalität) vorschlagen, kann aus den in Abb. 13 gezeigten Darstellungen nur mit Vorsicht auf eine ausschließlich eindimensionale Leitung entlang der molekularen Kette geschlossen werden, da auch mit dem Modell der zwei- oder dreidimensionalen Leitung eine gute Beschreibung der Meßergebnisse möglich ist.

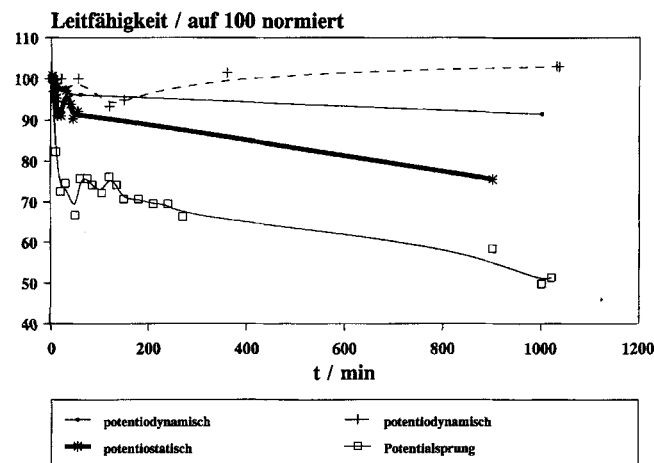


Abb. 11 Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit von nach verschiedenen Verfahren hergestellten Polyanilinfilmen in 1 M HClO₄.

Für die Untersuchung der molekularen Struktur der abgeschiedenen Polymerfilme ist die *in situ* angewandte Schwingungsspektroskopie sehr hilfreich. Die inten-

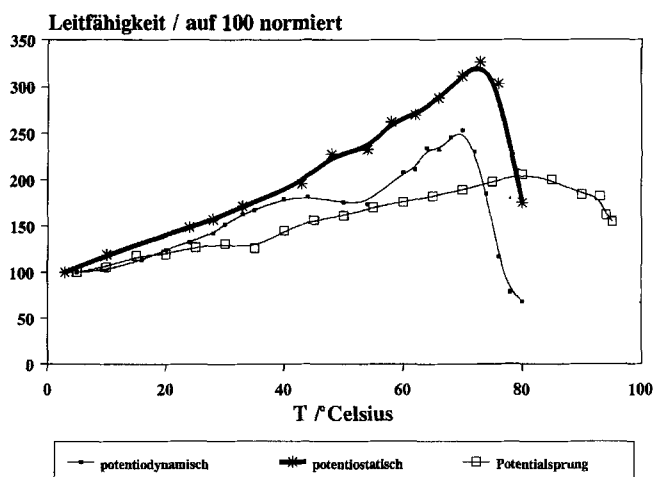


Abb. 12 Veränderung der Leitfähigkeit von nach verschiedenen Verfahren hergestellten Polyanilinfilmen in 1 M HClO₄ mit der Temperatur.

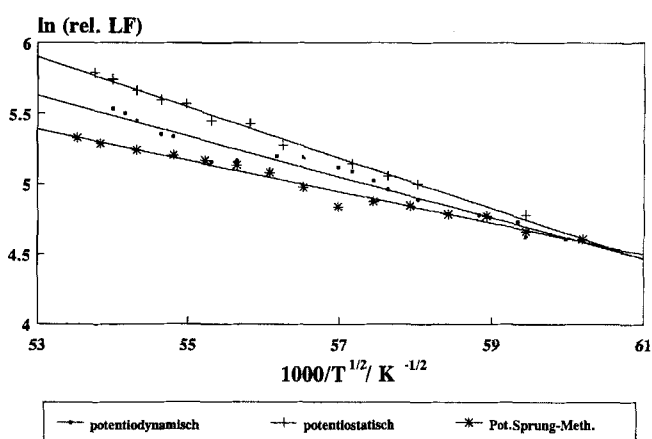


Abb. 13 Linearisierte Darstellung der Veränderung der Leitfähigkeit von nach verschiedenen Verfahren hergestellten Polyanilinfilmen in 1 M HClO₄ mit der Temperatur.

sive, vom Oxidationszustand der Filme abhängige Färbung erlaubt den erfolgreichen Einsatz der Resonanz-Raman-Spektroskopie (SRRS), außerdem kann die Infrarot-Spektroskopie in externer Reflexion eingesetzt werden. Bei SRRS werden "absolute" Spektren des Polymerfilms gemessen, der auf einem geeigneten Substrat (Gold- oder Platinelektrode) abgeschieden wurde. Sie zeigen zahlreiche Banden (s. Abb. 14), die Moden des Polymerfilms auf der Grundlage bekannter Schwingungsspektren der Monomere und ihrer Oligomere sowie ihrer Veränderung bei Substitution resp. Kopplung zugeordnet werden können. Jedes Spektrum entspricht einem Oxidationszustand (Dotierungsgrad) des Films [40]. Elektrochemisch induzierte Modifikationen, die durch Veränderungen des Elektrodenpotentials verur-

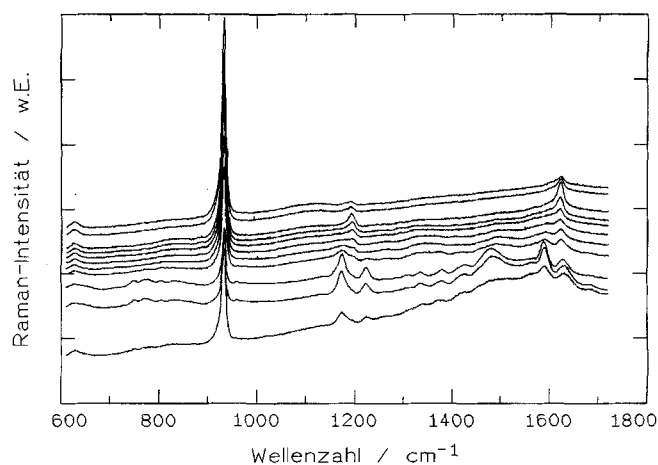


Abb. 14 *in situ*-SRRS-Spektren eines Polyanilinfilms in 1 N HClO₄ als Funktion des Elektrodenpotentials; $E_{m,RHE} = 0, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1500$ mV.

sacht werden, können so direkt abgelesen werden. Im vorliegenden Beispiel kann so der Übergang von benzenoiden Systemen des Polyanilins in para-Verknüpfung zu chinoiden Systemen identifiziert werden. Bei Messungen mit der *in situ* Infrarot-Spektroskopie muß zur Steigerung der Empfindlichkeit der Methode auf ein ausreichendes Maß eine Modulation eines Meßparameters (Elektrodenpotential (SNIFTIRS), Polarisations Ebene des verwendeten IR-Lichtes) vorgenommen werden. Die so erhaltenen differentiellen Spektren zeigen im Gegensatz zu den "absoluten" Spektren bei SRRS nur Veränderungen der spektralen Eigenschaften der Phasengrenze oder eines in ihr vorhandenen IR-absorbierenden Materials (hier: Polymerfilm) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential an. Ihre Deutung beruht

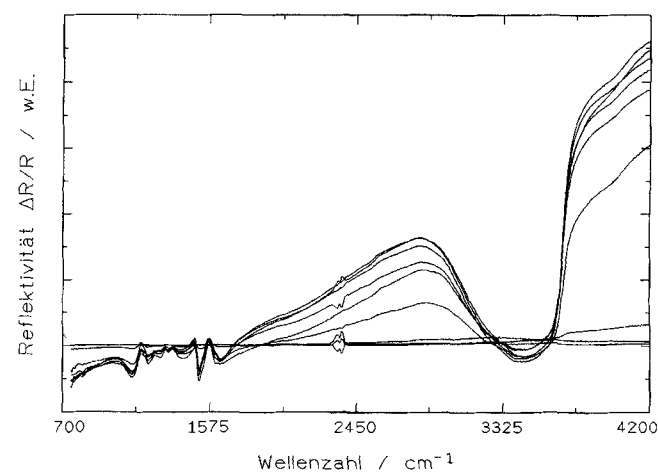


Abb. 15 *in situ*-IR-Differenzspektren eines Polyanilinfilms in 1 N HClO₄ als Funktion des Elektrodenpotentials, $E_{T,RHE} = 50$ mV, $E_{m,RHE} = 50, 150, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000$ mV (von unten nach oben).

daher auf der Kenntnis des Bezugszustandes. Die in Abb. 15 gezeigten differentiellen IR-Spektren eines Polyanilinsfilms in saurer Lösung lassen sich unter Kenntnis der SRR-Spektren und der bereits genannten Informationen ganz analog deuten. In ihnen ist neben den bereits erwähnten Veränderungen im "Fingerprint-Bereich" eine zunehmende Absorption bei höheren Wellenzahlen zu beobachten. Sie ist durch frei bewegliche Ladungsträger im Polymer verursacht (vgl. [40]).

Die Identifikation adsorbierter Teilchen und das Studium ihrer Wechselwirkung mit der Umgebung (Elektrodenoberfläche, Lösung) sind mit diesen *in situ*-Schwingungsspektroskopien möglich. Da die Raman-Spektroskopie auf einem Streuprozeß mit sehr geringer Quantenausbeute beruht, ist die Messung bei der ohnehin geringen Zahl von Teilchen auf einer zweidimensionalen Fläche schwierig. Mit aufgerauhten oder rauh abgeschiedenen Oberflächen der Münzmetalle (Cu, Ag, Au) wird ein außerordentlicher Oberflächenverstärkungseffekt (SERS) beobachtet (10^6), der routinemäßige Untersuchungen von Adsorbaten auf diesen Elektroden erlaubt (SERS) [41]. Eine Erweiterung der Methode auf andere Metalle ist durch die Verwendung von Elektroden möglich, bei denen das interessierende Metall mit einer atomar dünnen Schicht aus einem Münzmetall überzogen wird oder selbst dünn auf einem Münzmetall abgeschieden wird [42]. Bei der Infrarotspektroskopie ist die Auswahl der untersuchbaren Metalle dagegen nicht eingeschränkt.

Die Ergebnisse beider Methoden ergänzen sich auch hier vorteilhaft. Während bei der Infrarotspektroskopie Oberflächenauswahlregeln sehr genaue Aussagen über die Adsorbatgeometrie erlauben, ist dies bei SERS weniger eindeutig. Andererseits ist SERS in der Regel wesentlich empfindlicher. Der simultane Einsatz bei-

der Verfahren ergibt daher oft sich abstützende Resultate. Abb. 16 und 17 (aus [43]) zeigen dazu ein Beispiel mit einem SER-Spektrum von SCN^-_{ad} auf Gold in Abb. 16 und dem entsprechenden IR-Spektrum in Abb. 17. Im SER-Spektrum fällt auf, daß eine Veränderung des Elektrodenpotentials nicht zu einer Verschiebung der Bandenlage führt, obwohl mit dem Elektrodenpotential sich auch das elektrische Feld in der Doppelschicht verändert. Dies sollte eine Veränderung der Elektronenverteilung in den Molekülorbitalen des Adsorbates zur Folge haben, ein anodischeres Potential sollte zur Verminderung der Besetzungsdichte im antibindenden π^* -Orbital und damit zu einem Anstieg der Wellenzahl führen. Im Gegensatz dazu ist die im SNIFTIR-Spektrum beobachtete bipolare (differentielle) Bande auf einen Einfluß des Elektrodenpotentials zurückzuführen. Die bei anodischem Potential (oberer Zweig im Spektrum) höher liegende Bande zeigt eine Festigung der sie verursachenden C-N-Streckschwingung im elektrischen Feld durch eine Verminderung der Elektronendichte im π^* -Orbital an. Eine alternative Erklärung, die allerdings weiterer zusätzlicher SERS-Daten bedarf, erklärt die differentielle Form mit einem "Umklappen" des Adsorbates, das eine veränderte Lage der Bindung relativ zur Elektrode zur Folge hat.

Die allgemein noch ungeklärte und bei der vergleichenden Diskussion von SERS- und IR-Ergebnissen meist nicht erörterte Frage, ob die mit SERS untersuchten Moleküle an bevorzugten, durch die elektrochemische Aufräuhung der Elektrodenoberfläche erzeugten Plätzen in einer energetisch von den Durchschnittseigenschaften der Oberfläche abweichenden Art adsorbiert werden, kann ebenfalls durch den simultanen Einsatz beider Methoden beantwortet werden.

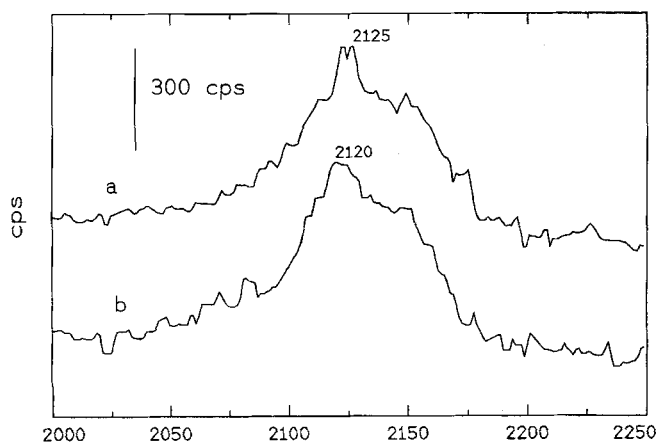


Abb. 16 SER-Spektren von SCN^-_{ad} auf einer elektrochemisch aufgerauhten Goldelektrode, 1 mM KSCN, 0,1 M KClO_4 ; $E_{\text{r,SCE}} = -200$ mV (a); -400 mV (b).

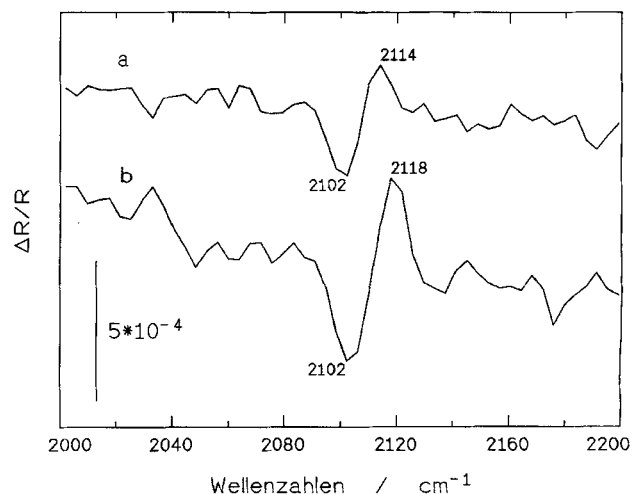


Abb. 17 SNIFTIR-Spektren von SCN^-_{ad} auf einer polierten Goldelektrode, 1 mM KSCN, 0,1 M KClO_4 , $E_{\text{r,SCE}} = -850$ mV, $E_{\text{m,SCE}} = -650$ mV (a); -450 mV (b); jeweils 100 Interferogramme, 16 Umschaltungen.

Die unterschiedliche Lage der Schwingungsbanden weist auf energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze hin, die möglicherweise durch eine stärkere adsorptive Wechselwirkung mit der elektrochemisch aufgerauhten Oberfläche bei SERS-Messungen zu einer stärkeren Verringerung der Besetzungsdichte im antibindenden π -Orbital führt. Dies würde auch die fehlende Abhängigkeit der Bandenlage vom Elektrodenpotential erklären. Das Beispiel zeigt die Notwendigkeit eines konzertierten Einsatzes beider schwingungsspektroskopischer Methoden.

Zahlreiche Mitarbeiter haben zu dieser Übersicht beigetragen. Für Ergebnisse aus laufenden Infrarot- und Raman-Untersuchungen danke ich B. Westerhoff und M. Bron; J. Lippe, M. Probst und V. Brandl haben wesentliche Resultate zum Verhalten intrinsisch leitfähiger Polymere beigesteuert. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die Arbeiten finanziell gefördert.

Literatur

- [1] D. W. Wabner, Dissertation, Technische Universität München
- [2] R. Holze, *Bull. Electrochem.* **10** (1994) 56
- [3] R.R. Adžič, D.N. Simič, D.M. Dražič, *J. Electroanal. Chem.* **65** (1975) 587
- [4] N. Furuya, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **98** (1979) 195
- [5] D. Pletcher, V. Solis, *J. Electroanal. Chem.* **131** (1982) 309
- [6] S. Motoo, M. Shibata, *J. Electroanal. Chem.* **139** (1982) 119
- [7] E. P. M. Leiva, M. C. Giordano, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1305
- [8] M. Shabrang, H. Mizote, S. Bruckenstein, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 306
- [9] M. Bełtowska-Brzezinska, J. Heitbaum, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 1465
- [10] P. N. Ross, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 2053
- [11] I. T. E. Fonsaca, A. C. Morin, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **218** (1987) 327
- [12] G. Kokkinidis, G. Papanastasiou, *J. Electroanal. Chem.* **221** (1987) 175
- [13] J. Clavilier, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **258** (1989) 89
- [14] A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **305** (1991) 229
- [15] A. A. El-Shafei, H. M. Shabanah, M. N. H. Moussa, *J. Electroanal. Chem.* **362** (1993) 159
- [16] T. Hartung, J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.* **205** (1986) 135
- [17] M. Bełtowska-Brzezinska, *J. Electroanal. Chem. Z. Phys. Chem. NF*, **185** (1994) 91
- [18] M. J. Llorca, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **373** (1994) 217
- [19] E. Herrero, M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **383** (1995) 145
- [20] G. Kokkinidis, *J. Electroanal. Chem.* **201** (1986) 217
- [21] R. R. Adžič in M. Gerischer, C. W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 13, Wiley, New York 1984
- [22] R. Parsons, T. Vander Noot, *J. Electroanal. Chem.* **257** (1988) 9
- [23] P. Roland, Diplomarbeit, Universität Oldenburg 1994
- [24] R. Holze, Dissertation, Universität Bonn 1983
- [25] D. A. Buttry, M. D. Ward, *Chem. Rev.* **92** (1992) 1355; M. R. Deakin, D. A. Buttry, *Analyt. Chem.* **61** (1989) 1147A; R. Schumacher, *Angew. Chem.* **102** (1990) 347
- [26] D. Blum, Diplomarbeit, Technische Universität Chemnitz-Zwickau 1995
- [27] M. R. Deakin, O. Melroy, *J. Electroanal. Chem.* **239** (1988) 321
- [28] J. A. Bardwell, G. I. Sproule, M. J. Graham, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 50
- [29] *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.), VCH, New York 1992
- [30] *Dünnschichttechnologie*, H. Frey, G. Kienel (Hrsg.), VDI-Verlag Düsseldorf 1987; H. Luth: *Surfaces and Interfaces of Solids in: Springer Series in Surface Sciences 15* (G. Ertl, R. Gomer, D. L. Mills Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin 1993
- [31] J. Lippe, Dissertation, Universität Oldenburg 1991
- [32] M. B. G. Pilkington, B.A. Coles, R. G. Compton, *Anal. Chem.* **61** (1989) 1787
- [33] R. Holze, J. Lippe, *Synth. Metals* **38** (1990) 99
- [34] J. Lippe, R. Holze, *Synth. Metals* **41** (1991) 2927
- [35] J. Lippe, R. Holze, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **208** (1991) 99
- [36] R. Holze, J. Lippe, *DECHEMA-Monographie* **125** (1992) 679
- [37] J. Lippe, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.* **339** (1992) 411
- [38] M. Probst, R. Holze, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 213
- [39] J. Heeger, A. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098
- [40] R. Holze, *J. Electroanal. Chem.* **224** (1987) 253
- [41] eine Übersicht findet sich in: R. Holze, *Electroanalysis* **5** (1993) 497
- [42] M. Fleischmann, Z. Q. Tian, *J. Electroanal. Chem.* **217** 411 (1987); L. W. H. Leung, M. J. Weaver, *Langmuir* **4** (1988) 1076; *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5113; *J. Electroanal. Chem.* **217** (1987) 367
- [43] M. Bron, Diplomarbeit, Universität Oldenburg 1993

Korrespondenzanschrift:
 Prof. Dr. R. Holze
 Technische Universität
 Chemnitz-Zwickau
 Institut für Chemie
 Straße der Nationen 62
 D-09111 Chemnitz, Germany